



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza i charakterystyka materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem i azotem jako materiały elektrodowe superkondensatorów

mgr inż. Katarzyna Gajewska

Promotor:

prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz

Promotor pomocniczy:

dr inż. Adam Moyseowicz

Słowa kluczowe: zredukowany tlenek grafenu, aerożel grafenowy, domieszkowanie, azot, fosfor, superkondensator, układ symetryczny, elektrolit wodny, elektrolit redoks

WROCLAW 2026

„Błogosławione niech będą moje porażki! Zawdzięczam im wszystko, co wiem.”

Emil Cioran, Zeszyty 1957-1972

Praca nad niniejszą rozprawą doktorską była długą i momentami bardzo trudną drogą, wymagającą wytrwałości, cierpliwości i wiary w sens obranego celu. Ten doktorat nie powstałby bez wielu osób, które towarzyszyły mi na tej drodze i wspierały mnie w chwilach zwątpienia.

Szczególne podziękowania kieruję do Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz za przekazaną mi ogromną wiedzę, naukowe prowadzenie i inspirujące rozmowy, które pozwalały mi spojrzeć na moje badania z szerszej perspektywy i stale rozwijać się naukowo.

Serdecznie dziękuję Promotorowi Pomocniczemu, dr. inż. Adamowi Moyseowiczowi za wprowadzenie mnie w laboratoryjny świat elektrochemii, stały nadzór nad pracą eksperymentalną i nieocenione wsparcie na co dzień. Dziękuję za cierpliwość, dostępność i bycie pierwszą linią pomocy w rozwiązywaniu problemów badawczych.

Z całego serca dziękuję mojemu Narzeczonemu Marcinowi za nieustanne wsparcie, wyrozumiałość i spokój w chwilach, gdy sama traciłam wiarę w swoje możliwości — często wierzył we mnie bardziej niż ja sama.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do moich Rodziców i Brata za stałe wsparcie w mojej edukacyjnej drodze i motywowanie mnie do dalszego rozwoju.

Dziękuję Przyjaciółce Marcie za cierpliwe wysłuchiwanie mnie i obecność w momentach, gdy praca nad doktoratem stawała się szczególnie wymagająca.

Jestem wdzięczna wszystkim osobom z Zespołu, a w szczególności Gosi i Darii, za codzienną życzliwość i wsparcie, które miały ogromny wpływ na moje samopoczucie, a tym samym na postępy w realizacji doktoratu.

Na koniec dziękuję wszystkim tym, których nie wymieniłam z imienia, a których spotkałam na swojej drodze doktoratu — Wasza obecność miała znaczenie. Dziękuję Wam wszystkim.

SPIS TREŚCI

1	Wstęp	5
2	Przegląd literatury	8
2.1	Materiały grafenowe	8
2.1.1	Zredukowany tlenek grafenu (rGO).....	11
2.1.2	Aerożele grafenowe.....	18
2.2	Kondensatory elektrochemiczne — mechanizmy działania	22
2.2.1	Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC).....	23
2.2.2	Kondensatory pseudopojemnościowe	26
2.2.3	Kondensatory hybrydowe.....	29
2.3	Gęstość energii i mocy superkondensatorów	32
2.4	Elektrolity stosowane w superkondensatorach	34
2.5	Materiały elektrodowe superkondensatorów	37
2.6	Domieszkowanie materiałów grafenowych fosforem	38
2.7	Domieszkowanie materiałów grafenowych azotem	47
3	Cel i zakres pracy	58
4	Część eksperymentalna	60
4.1	Materiały i odczynniki	60
4.2	Synteza domieszkowanych materiałów grafenowych	61
4.3	Badania fizykochemiczne	64
4.3.1	Sorpcja N ₂ w 77 K.....	64
4.3.2	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	65
4.3.3	Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)	65
4.3.4	Rentgenowska dyfraktometria proszkowa (XRD)	65
4.3.5	Analiza termogravimetryczna (TGA).....	66
4.4	Badania elektrochemiczne	66
4.4.1	Przygotowanie elektrod	66
4.4.2	Układy pomiarowe	67
4.4.3	Metodyka badań elektrochemicznych	67
5	Wyniki badań i dyskusja	71
5.1	Materiały grafenowe domieszkowane fosforem (P-rGO) jako potencjalne materiały elektrodowe superkondensatora	71
5.1.1	Synteza i charakterystyka fizykochemiczna P-rGO modyfikowanego kwasem fitowym	71
5.1.2	Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatorów (P-rGO, kwas fitowy).....	75
5.1.3	Synteza i charakterystyka fizykochemiczna P-rGO modyfikowanego fosforem czerwonym	78
5.1.4	Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatorów (P-rGO, fosfor czerwony)	80

5.2	Materialy grafenowe domieszkowane azotem i fosforem (N,P-rGO) jako materiały elektrodowe superkondensatora	83
5.2.1	Synteza i charakterystyka fizykochemiczna N,P-rGO	83
5.2.2	Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatorów N,P-rGO	85
5.3	Kompozyty aerożelowe rGO i polimerów przewodzących domieszkowane fosforem	90
5.3.1.	Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompozytów	90
5.3.2.	Właściwości elektrochemiczne superkondensatorów z kompozytowymi elektrodami z rGO i polimerów przewodzących	97
5.4	Aerożele grafenowe domieszkowane azotem i fosforem jako materiały elektrodowe superkondensatora	101
5.4.1.	Synteza i charakterystyka fizykochemiczna modyfikowanych termicznie aerożeli grafenowych.....	101
5.4.2.	Właściwości elektrochemiczne superkondensatorów z domieszkowanymi i termicznie modyfikowanymi aerożelami grafenowymi jako elektrody.....	106
5.5	Aerożele ze zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego azotem (N-rGO aero).....	110
5.5.1	Właściwości fizykochemiczne	111
5.5.2	Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatora zbudowanego z aerożeli grafenowych domieszkowanych azotem.....	118
5.6	Hybrydowe superkondensatory zawierające elektrochemicznie aktywne elektrolity redoks ...	121
6	Podsumowanie	139
7	Wnioski.....	146
8	Bibliografia	148
9	Streszczenie	168
10	Abstract.....	170
11	Dorobek naukowy	172

1 Wstęp

W obliczu rosnącego globalnego zapotrzebowania na energię, a także potrzeby jej przechowywania w sposób wydajny, bezpieczny i przyjazny dla środowiska, kluczowe znaczenie zyskuje rozwój nowoczesnych technologii magazynowania energii. Transformacja energetyczna, oparta głównie na źródłach odnawialnych, takich jak energia słoneczna i wiatrowa, wymaga stworzenia systemów, które zagwarantują elastyczność, stabilność oraz niezawodność zarówno w użytku domowym, jak i w skali przemysłowej. W prognozach Komisji Europejskiej założono, że udział energii odnawialnej w UE osiągnie około 69 % do 2030 roku i nawet 80 % do 2050 roku. Jednak dynamiczny rozwój tych źródeł pociąga za sobą również istotne wyzwania, związane z ich niestabilnością i zależnością od zmiennych warunków pogodowych.

Z tego względu niezbędne staje się rozwijanie zaawansowanych metod magazynowania energii elektrycznej, które pozwolą na efektywne gromadzenie nadwyżek w okresach wysokiej produkcji i ich wykorzystanie w momentach zwiększonego zapotrzebowania. Choć superkondensatory ze względu na stosunkowo niską gęstość energii nie są w stanie całkowicie zastąpić baterii w większości zastosowań, doskonale sprawdzają się jako ich uzupełnienie poprawiając wydajność, zwiększając żywotność baterii i umożliwiając szybkie dostarczanie energii w krytycznych momentach.

Superkondensatory to urządzenia magazynujące energię, które wyróżniają się bardzo krótkim czasem ładowania i rozładowania oraz imponującą trwałością cykliczną sięgającą nawet miliona cykli pracy. W przeciwieństwie do tradycyjnych baterii, ich ładowanie i rozładowywanie mogą trwać zaledwie kilka sekund, co czyni je idealnymi w zastosowaniach wymagających natychmiastowej odpowiedzi energetycznej, jak na przykład systemy odzysku energii hamowania, stabilizacja sieci czy zasilanie awaryjne.

W ostatnich latach szczególne zainteresowanie wzbudzają superkondensatory oparte na materiałach węglowych, takich jak grafen i jego pochodne. Materiały te, dzięki swojej unikalnej strukturze i właściwościom, pozwalają na znaczne poprawienie parametrów elektrochemicznych urządzenia. Zredukowany tlenek grafenu (rGO) wyróżnia się dużą powierzchnią właściwą, doskonałą przewodnością elektryczną i możliwością modyfikacji chemicznej. Dzięki temu umożliwia uzyskiwanie wyższych gęstości energii i mocy. Przykładowo, komercyjne superkondensatory z tzw. „zakrzywionym grafenem” (*Curved*

Graphene) osiągają pojemności rzędu 3000–3400 F przy napięciach pracy 2,7–2,85 V, co przekłada się na gęstości energii 6,8–11,1 Wh kg⁻¹ i gęstości mocy 22–28,4 kW kg⁻¹[1].

Mimo obiecujących osiągnięć, gęstość energii superkondensatorów nadal pozostaje niższa niż w przypadku baterii litowo-jonowych. To ogranicza ich zastosowanie w niektórych segmentach rynku, zwłaszcza w elektromobilności. Z tego względu zwiększenie pojemności i napięcia pracy jest jednym z najważniejszych wyzwań, które mogą przesądzić o ich przyszłości. Parametr ten zależy od wielu czynników, w tym materiałów elektrod, rodzaju elektrolitu, jak również architektury samego urządzenia, co oznacza, że istnieje wiele możliwych ścieżek jego poprawy.

Jednym z najbardziej skutecznych podejść jest modyfikacja fizykochemiczna materiałów elektrodowych. Materiały węglowe o wysokiej powierzchni właściwej i odpowiedniej mikro- i mezoporowatości stanowią idealny materiał do adsorpcji jonów, zwiększając tym samym efektywną pojemność elektrody. Szczególnie obiecującym kierunkiem okazuje się domieszkowanie struktur węglowych heteroatomami takimi jak azot (N), fosfor (P), siarka (S) czy bor (B). Tego typu modyfikacje nie tylko wzbogacają chemicznie powierzchnię elektrod, ale również poprawiają ich przewodnictwo elektryczne, zwilżalność i aktywność elektrochemiczną, nie pogarszając przy tym struktury porowatej materiału.

W odróżnieniu od metod opartych na tworzeniu kompozytów z tlenkami metali czy polimerami przewodzącymi, domieszkowanie heteroatomami zachowuje stabilność strukturalną materiału i wysoką trwałość cykliczną. Tlenki metali (np. MnO₂) i polimery przewodzące (np. polianilina, polipirol) mogą ulegać degradacji podczas pracy na skutek pęknięcia, zmian objętości lub chemicznego rozkładu w trakcie wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania. Co więcej, obecność tych dodatków może blokować pory w materiale, zmniejszając dostępność powierzchni dla jonów, co bezpośrednio obniża pojemność materiału.

Nie bez znaczenia są również względy środowiskowe i technologiczne. Synteza tlenków metali często wymaga zastosowania agresywnych reagentów i toksycznych związków, zaś polimery przewodzące charakteryzują się słabą biodegradowalnością i trudnościami w przetwarzaniu po zakończeniu cyklu życia. Tymczasem procesy domieszkowania heteroatomami, np. azotem czy fosforem, są stosunkowo proste, skalowalne i bardziej przyjazne środowisku.

Oprócz materiałów elektrodowych, kluczowy wpływ na parametry użytkowe superkondensatorów mają również elektrolity. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie neutralnymi elektrolitami wodnymi, np. roztworami Na₂SO₄ i Li₂SO₄.

Elektrolity te, choć oferują niższe napięcia pracy niż ciecze jonowe i rozpuszczalniki organiczne, stanowią korzystny kompromis pomiędzy wydajnością, bezpieczeństwem, kosztami a wpływem na środowisko. Co więcej, zapewniają one wysoką stabilność chemiczną i elektrochemiczną, co pozytywnie wpływa na żywotność całego układu.

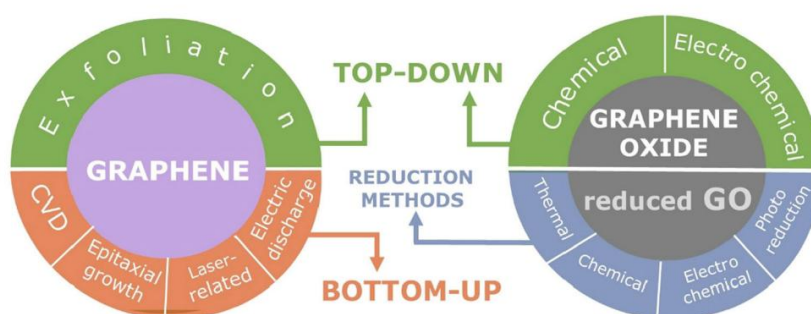
Wreszcie, odpowiednia architektura superkondensatora również może znacząco wpłynąć na jego parametry. Wprowadzenie trójwymiarowych struktur, takich jak aerożele czy pianki węglowe, pozwala zwiększyć aktywną powierzchnię elektrody i poprawić transport jonów. Coraz częściej stosuje się także układy hybrydowe, które łączą elektrody o różnym mechanizmie magazynowania (podwójnej warstwy elektrycznej EDLC i pseudopojemnościowym) oraz różne typy elektrolitów. Pozwala to na jednoczesne zwiększenie napięcia roboczego, gęstości energii i mocy.

W perspektywie najbliższych lat dalsze badania nad materiałami węglowymi, w szczególności grafenem i jego funkcjonalizowanymi pochodnymi, a także łączenie ich z bezpiecznymi i ekologicznymi elektrolitami, mogą doprowadzić do opracowania superkondensatorów o parametrach porównywalnych z bateriami, ale przewyższających je pod względem trwałości i mocy. Integracja tych urządzeń z innymi technologiami magazynowania energii może zaś przyczynić się do powstania bardziej wydajnych i zrównoważonych systemów energetycznych, odpowiadających na wyzwania przyszłości.

2 Przegląd literatury

2.1 Materiały grafenowe

Materiały węglowe, w szczególności grafen i jego pochodne, od kilkunastu lat wykazują dynamicznie rosnące zainteresowanie zarówno w badaniach naukowych, jak i w zastosowaniach technologicznych [2,3]. Materiały grafenowe składają się z dwuwymiarowych struktur, rozpatrywanych zarówno jako materiały mono- i wielowarstwowe (przeważnie liczące nie więcej niż 10 warstw) [2]. Pośród nich najprostszym i zarazem najbardziej znanym przedstawicielem dwuwymiarowych struktur węglowych jest grafen. Jest to pojedyncza warstwa atomów węgla składająca się z sześciokątnie ułożonych struktur węglowych połączonych ze sobą wiązaniami w hybrydyzacji sp^2 . Metody otrzymywania grafenu można podzielić na dwie grupy: „top-down” and „bottom-up”, co przedstawione zostało na Rys. 1 [4–6].



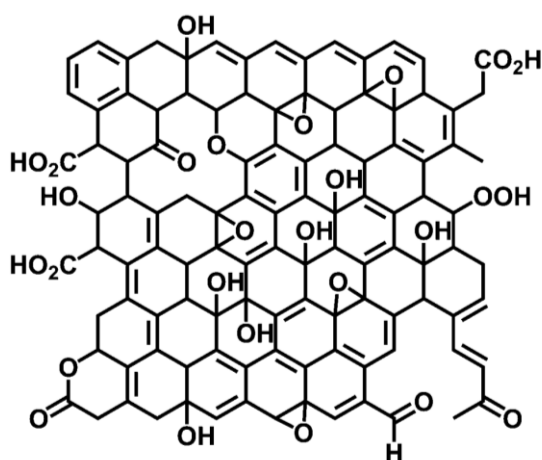
Rys. 1. Schemat procesów używanych w syntezie grafenu, tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu [7].

W podejściu „bottom-up” prekursorzy węgla, na przykład metan, etan lub benzen przekształca się w grafen w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), pirolizy termicznej i laserowej, wzrostu epitaksjalnego i bezpośredniej syntezy organicznej [4,5]. CVD polega na rozkładzie gazowego prekursora węgla w temperaturze 800–1100 °C na powierzchni katalizatora metalicznego (Cu, Ni). Pozwala uzyskać wysokiej jakości monowarstwowy lub wielowarstwowy grafen o dużej powierzchni i dobrej jednorodności [8]. W pirolizie termicznej rozkład prekursorów węglowych (np. polimerów i węglowodorów aromatycznych takich jak toluen, naftalen) zachodzi w wysokiej temperaturze (≥ 900 °C) bez obecności katalizatora lub z jego udziałem. Otrzymywany grafen często zawiera defekty i może być amorficzny lub częściowo uporządkowany. Piroliza laserowa będąca odmianą wyżej wymienionej metody

wykorzystuje głównie impulsy lasera (np. CO₂) w celu miejscowego nagrzewania polimerów (np. poliimidu, PVA) tak, by temperatura powierzchni sięgała ok. 500 °C. Produktem są selektywne struktury grafenopodobne (Laser-Induced Graphene, LIG) o dobrej przewodności, mające zastosowanie w sensorach i mikro-superkondensatorach. Są to procesy bezkatalityczne, zaś możliwe jest domieszkowanie w celu poprawy właściwości produktu [9]. Z kolei wzrost epitaksjalny opiera się na ogrzewaniu podłoża z węgliku krzemu (SiC) w temperaturze 1300–1600 °C (w próżni bądź w atmosferze argonu), w wyniku czego atomy krzemu sublimują, a pozostałe atomy węgla tworzą grafen. Powstaje grafen o wysokiej jednorodności i mobilności nośników ładunku, który dobrze przylega do podłoża, a ze względu na uzyskiwane właściwości zastosowanie znajduje m.in. w elektronice kwantowej [10]. Bezpośrednia synteza organiczna wykorzystywana jest głównie w badaniach podstawowych, a stosowane są reakcje chemiczne (np. reakcja Ullmanna) w roztworze w temperaturze pokojowej bądź z łagodnym podgrzewaniem. Stosując reakcje sprzęgania i aromatyzacji, m.in. z chloroformu uzyskuje się cienkie struktury grafenowe o kontrolowanej budowie z wysoce sfunkcjonalizowaną powierzchnią (–OH, –COOH) [11]. Procesy te są złożone i kosztochłonne, gdyż często wymagają zaawansowanej aparatury, przez co chętniej wykorzystywanymi w skali laboratoryjnej metodami syntezy materiałów grafenowych są metody „top-down”. Polegają one na przekształcaniu grafitu w pochodne grafenu stosując metody chemicznego utleniania, redukcji, eksfoliacji w fazie ciekłej (LPE), eksfoliacji elektrochemicznej, eksfoliację w fazie stałej i wyładowania łukowego [5,6].

Monowarstwowy grafen niezaprzeczalnie posiada wiele zalet, z których duża teoretyczna powierzchnia właściwa, wysoka przewodność elektryczna i cieplna, wysoka mobilność nośników ładunku i przezroczystość optyczna, wytrzymałość, a także łatwość domieszkowania i funkcjonalizacji są nieocenione w przemysłowych zastosowaniach [12]. Niestety w konfrontacji z rzeczywistością, problemy ze słabą rozpuszczalnością i agregacją warstw w roztworze w wyniku oddziaływań van der Waalsa, jak i brak pełnej kontroli procesu syntezy w dużej skali, skłoniły naukowców do badań nad zastosowaniem materiałów o strukturze podobnej do grafenu. Wśród nich najczęściej otrzymywanym jest zredukowany tlenek grafenu (ang. reduced graphene oxide – rGO) [2]. Najpowszechniej stosowaną metodą otrzymywania rGO w laboratoriach i na skalę półprzemysłową jest redukcja chemiczna tlenku grafenu (ang. graphene oxide – GO). Składa się ona z dwóch głównych etapów: syntezy GO (najczęściej metodą Hummersona) i następującej po niej redukcji GO do rGO z użyciem wybranego reduktora.

Omawiając metody „top-down” warto zacząć od tlenku grafitu, który powstaje w wyniku utleniania grafitu w procesach funkcjonalizujących płaszczyzny grafenowe i zwiększających odstępy między warstwami [6]. Podczas takiej obróbki grafitu, stosując silne utleniacze, na powierzchni warstw grafitowych zostają wbudowane grupy tlenowe takie jak epoksydowe, hydroksylowe, karboksylowe i karbonylowe [7,13]. W literaturze odnaleźć można kilka metod utleniania grafitu, które różnią się wydajnością, stopniem utlenienia i bezpieczeństwem stosowania. Przed opracowaniem i upowszechnieniem zmodyfikowanej metody Hummersa do syntezy GO stosowano kilka starszych metod chemicznego utleniania grafitu, głównie metodę Brodiego, metodę Staudenmeiera i metodę Hofmanna. Wymienione metody mają już znaczenie historyczne, i to metoda Hummersa oraz jej zmodyfikowana forma są obecnie najpopularniejszymi metodami syntezy GO. Metoda Hummersa obejmuje przygotowanie dyspersji grafitu w stężonym kwasie siarkowym (VI). Dodanie azotanu sodu i nadmanganianu potasu umożliwia utlenienie grafitu. Ze względu na egzotermiczny charakter procesu temperatura reakcji nie może przekroczyć 45 °C. Nadmiarowy nadmanganian potasu usuwany jest stosując roztwór nadtlenku wodoru. Metoda ta jest znacznie szybsza od dwóch pierwszych, daje również produkt o dobrym stopniu utlenienia. Jednak i w tym procesie powstają toksyczne gazy (dinitlenek azotu i tetratlenek diazotu), a sam proces może być trudny do kontrolowania. Zmodyfikowana metoda Hummersa zaś eliminuje użycie toksycznego azotanu sodu, co prowadzi do zmniejszenia wydzielania wspomnianych gazów. Używany jest za to kwas fosforowy, który pozwala na większą kontrolę nad procesem, co zwiększa wydajność i zmniejsza defekty strukturalne produktu, dając GO o wyższej jakości. Stosując opisane procesy utleniania i eksfoliacji, któremu towarzyszy modyfikacja chemiczna płaszczyzny materiału tworzy się tlenek grafenu [5,6]. Strukturę tlenku grafenu przedstawia Rys. 2.

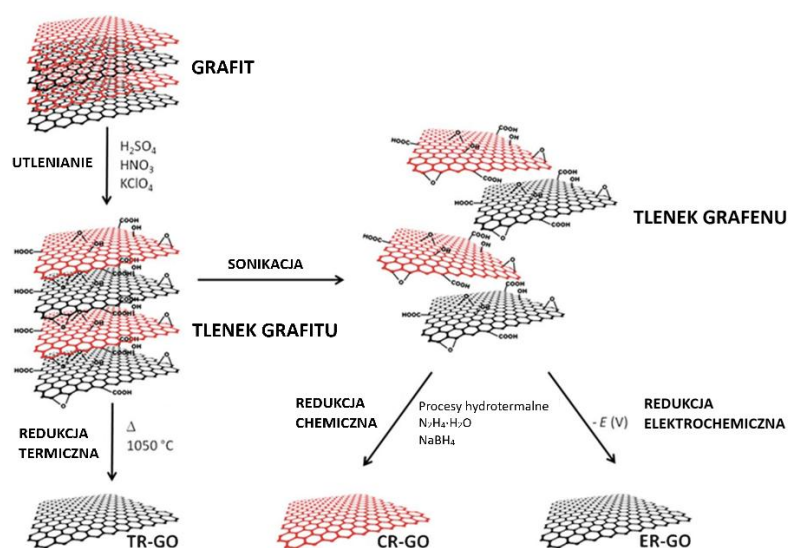


Rys. 2. Model struktury GO wg Lerf-Klinowskiego [14].

GO ma charakter hydrofilowy ze względu na polarne grupy funkcyjne zawierające tlen, co umożliwia łatwą dyspersję materiału w rozpuszczalnikach polarnych, w tym w wodzie. Co więcej, tlenowe grupy funkcyjne mogą służyć jako miejsca reaktywne do modyfikacji chemicznej lub funkcjonalizacji GO, co pozwala na szersze zastosowanie GO [4,12]. Niemniej jednak, wprowadzenie tlenu w strukturę zaburza sieć wiązań sp^2 , co powoduje, że GO staje się izolatorem.

2.1.1 Zredukowany tlenek grafenu (rGO)

Wykorzystując metody chemiczne, termiczne, mikrofalowe, elektrochemiczne, fotochemiczne lub mikrobiologiczne przeprowadza się redukcję GO w celu usunięcia grup tlenowych i odbudowy struktury grafenowej, a więc zwiększenia udziału węgla w wiązaniach o hybrydyzacji sp^2 [2]. Po częściowym usunięciu tlenowych grup funkcyjnych powstaje zredukowany tlenek grafenu, który charakteryzuje się wysokim przewodnictwem elektrycznym, stabilnością chemiczną, rozwiniętą strukturą porowatą [4,6,7,15]. Obecność reszkowych grup tlenowych skutkuje dobrą dyspersją rGO w rozpuszczalnikach polarnych, co nie jest możliwe do osiągnięcia w przypadku czystego grafenu. Skład chemiczny rGO, w tym stosunek C/O i zawartość tlenu, dystrybucja tlenowych grup funkcyjnych, ilość węgla C_{sp^2} i ilość defektów w warstwach grafenowych ma ogromny wpływ na potencjalne zastosowanie rGO [5,6,12]. Schemat otrzymywania rGO z grafitu przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Schemat przedstawiający etapy syntezy rGO z grafitu. Grafityt został utleniony do tlenku grafitu, który następnie poddano redukcji termicznej w celu otrzymania TR-GO. W osobnym podejściu, tlenek grafitu został poddany sonikacji w celu uzyskania tlenku grafenu, z którego następnie wytworzono CR-GO stosując redukcję chemiczną lub ER-GO w wyniku redukcji elektrochemicznej [16].

Redukcja GO za pomocą odczynników chemicznych jest jedną z metod otrzymywania rGO [17]. Najczęściej stosowanym związkiem redukującym jest hydrazyna (N_2H_4) [18]. Związek ten charakteryzuje się wysoką skutecznością redukcji grup karbonylowych (szczególnie aldehydowych i ketonowych obecnych głównie na krawędziach warstw GO) [19,20]. Znacznie trudniejsze do zredukowania hydrazyną są grupy epoksydowe i często pozostają w strukturze nawet po długim czasie procesu [21,22]. Redukcja hydrazyną wiąże się z wprowadzeniem azotu do struktury płaszczyzn grafenowych, co wpływa na właściwości materiału [17]. Oprócz hydrazyny, również borowodorek sodu ($NaBH_4$) jest skuteczny w redukcji tlenku grafenu [17,18]. Co więcej, w procesie dwuetapowym stosując $NaBH_4$ i N_2H_4 , uzyskano bardziej przewodzący rGO niż w przypadku użycia samego $NaBH_4$ lub samej N_2H_4 . Uzyskane wyniki wskazują na potencjalne zastosowanie tak otrzymanego rGO jako materiału aktywnego superkondensatora, ogniw galwanicznych i sensora [23]. Pomimo wysokiego stopnia eliminacji tlenu, nie zaleca się stosowania powyższych odczynników ze względu na ich dużą toksyczność dla środowiska. Alternatywą dla N_2H_4 i $NaBH_4$ są łagodniejsze środki redukujące, takie jak kwas cytrynowy i kwas askorbinowy. Krishna i in. [24] opracowali metodę polegającą na zastosowaniu hydrazyny i kwasu cytrynowego w środowisku zasadowym i uzyskali rGO o większym stopniu eksfoliacji oraz lepszych właściwościach elektrycznych niż produkt reakcji z hydrazyną. Autorzy nie przedstawili bezpośrednich wartości stosunku C/O (np. z analizy XPS), ale na podstawie wyników FTIR, XRD i spektroskopii Ramana opisują znaczącą redukcję grup tlenowych. W widmie FTIR próbki GO obserwuje się pasma o dużej intensywności, związane z obecnością grup hydroksylowych (-OH), epoksydowych (C-O-C) i karbonylowych (C=O), co świadczy o wysokiej zawartości tlenu w materiale. Zaś w widmie mRGO (materiale zredukowanym samą hydrazyną) pasma tlenowe są mniej intensywne. W przypadku RGO (redukowanego hydrazyną i kwasem cytrynowym w warunkach zasadowych) pasma tlenowe zostały niemal całkowicie wyeliminowane, zwłaszcza C=O, co sugeruje skuteczną redukcję GO.

Do łagodnych reduktorów GO zaliczane są cukry (glukoza, fruktoza, sacharoza) i aminokwasy [25]. Wśród tej klasy związków, dokładnie przebadano zdolność L-cysteiny, posiadającej redukujące grupy tiolowe [26]. Z dostępnych danych XPS zaobserwowano dla GO niski stosunek C/O, charakterystyczny dla materiału bogatego w grupy tlenowe. Dla RGO po 72 h redukcji L-cysteiną stosunek C/O znacznie wzrasta, co autorzy opisują jako wyraźny efekt usunięcia grup tlenowych. Autorzy nie przedstawili dokładnych wartości liczbowych, wykres XPS pokazuje duży wzrost sygnału C1s i spadek O1s, co wskazuje na skuteczną redukcję.

Również na podstawie dekonwolucji pasma C1s w XPS wnioskować można o wysokiej skuteczności redukcji stosując L-cysteinę. Pasma C1s dla GO posiada widoczne piki dla wiązań C–O (~286 eV), C=O (~287 eV), O–C=O (~289 eV), zaś po redukcji intensywność tych pików jest znacznie mniejsza, a dominuje pik przy ~284.8 eV, odpowiadający Csp² (C=C). W wyniku redukcji nastąpił znaczny spadek udziału Csp³, a wzrost udziału Csp², czyli nastąpiło przywrócenie struktury typowej dla grafenu. Określono również przewodnictwo materiałów przed i po procesie. Przewodnictwo GO wyniosło $7,97 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$, podczas gdy RGO osiągnął wartość 10⁶ razy wyższą (0,124 S m⁻¹). Wynika z tego, RGO otrzymany w procesie redukcji L-cysteiną posiada właściwości elektryczne zbliżone do materiałów otrzymywanych innymi metodami. Grupy aminowe pochodnej L-cysteiny – alaniny mogą również reagować według mechanizmu substytucji nukleofilowej z grupami epoksydowymi i hydroksylowymi GO powodując skuteczną ich eliminację [27]. Na podstawie widm Ramana określono zmiany strukturalne zachodzące w materiale w wyniku redukcji GO cysteiną. Względny stosunek intensywności pasma D do intensywności pasma G (I_D/I_G) jest powszechnie wykorzystywany jako wskaźnik stopnia defektów i rozmiaru domen sp² w strukturze materiału. Wartość I_D/I_G wzrosła z 0,943 dla GO do 0,996 dla próbki rGO po 24 h redukcji przeprowadzonej z użyciem L-cysteiny, co jednoznacznie wskazuje na zmiany w strukturze materiału. Ponieważ stosunek I_D/I_G jest odwrotnie proporcjonalny do średniego rozmiaru uporządkowanych domen sp², jego wzrost sugeruje, że w trakcie procesu redukcji nastąpiła fragmentacja dużych obszarów sp² na mniejsze domeny. Zjawisko to jest jednocześnie potwierdzeniem skutecznej redukcji GO.

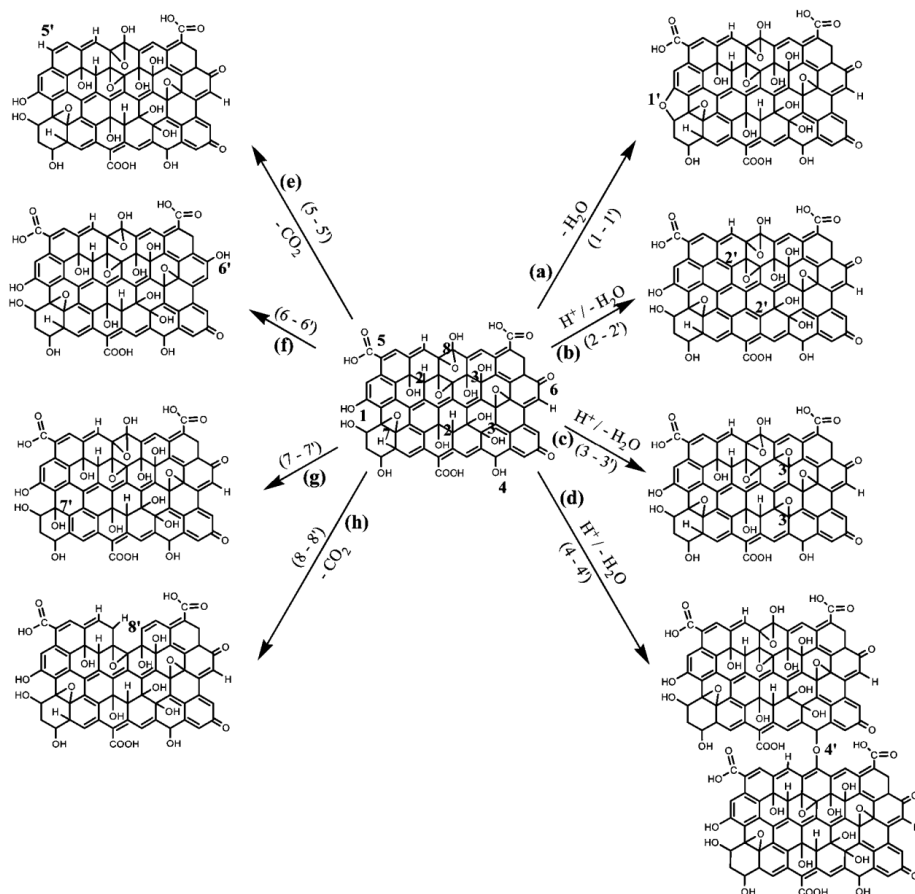
Elektrochemiczna redukcja GO jest przyjazną środowisku metodą, niewymagającą stosowania chemicznych reduktorów [15,17,28,29]. Proces ten opiera się na transferze elektronów w układzie trójelektrodowym, gdzie parametry takie jak napięcie, czas redukcji i rodzaj elektrolitu wpływają na efektywność usuwania grup tlenowych. W zależności od zastosowanej techniki (*cyclic voltammetry* CV - woltamperometria cykliczna, *linear sweep voltammetry* - woltamperometria z przemieszczaniem liniowym LSV, *differential pulse voltammetry* DPV różnicowa woltamperometria pulsowa) [15,29] i potencjału pracy (najczęściej w zakresie od 0 V do -1,5 V vs. Ag/AgCl), możliwa jest selektywna eliminacja poszczególnych grup tlenowych [15,29]. Gao i in. [30] dowiedli, że potencjał od 0 do -0,5 V powoduje usuwanie grup hydroksylowych, potencjał w zakresie od -1,0 V do -1,4 V prowadzi do całkowitej redukcji grup karboksylowych z utworzeniem grup karbonylowych, zaś od -1,6 V do -1,8 V powstałe grupy są redukowane tworząc wiązania podwójne między atomami węgla. W pracy tej wykazano, że stosunek C/O zwiększył się z 2,08 dla GO do 6,11 po elektrochemicznej

redukcji, co oznacza znaczne usunięcie grup tlenowych. Zawartość węgla wzrosła z 68,3 do 85,0 % at., a tlenu spadła z 31,7 do 13,9 % at. Analiza XPS wykazała wzrost udziału wiązań Csp² z 55,8 % at. do 74,7 % at., przy równoczesnym spadku zawartości Csp³ z 44,2 % at. do 25,3 % at., co jednoznacznie potwierdza przywrócenie struktury grafenowej. Redukcja elektrochemiczna, choć ograniczona pod względem ilości wytwarzanego materiału, cechuje się dużą kontrolowalnością i selektywnością, ponieważ różne zakresy potencjału umożliwiają etapowe usuwanie tlenowych grup funkcyjnych. Dodatkowo, ze względu na brak toksycznych reagentów, elektrochemiczna redukcja uznawana jest za metodę ekologiczną, nadającą się do zastosowań w elektronice, elektrokatalizie i biosensoryce.

Redukcja termiczna tlenku grafenu stanowi efektywną metodę otrzymywania rGO bez konieczności stosowania dodatkowych reagentów chemicznych. Proces ten umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia redukcji grup tlenowych, a jednocześnie eliminuje potrzebę dalszego oczyszczania produktu końcowego, co czyni go szczególnie atrakcyjnym z perspektywy czystości materiałowej i prostoty operacyjnej [28]. Jednocześnie eksfoliację/redukcję tlenku grafitu (GRO) do rGO przeprowadza się stosując szybkie ogrzewanie ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) do temperatur w zakresie 800 do 1000 °C w atmosferze obojętnej lub redukującej. Gwałtowny rozkład grup tlenowych w tlenku grafitu z wydzielaniem CO, CO₂ i H₂O powoduje bardzo duży wzrost ciśnienia pomiędzy warstwami grafenowymi, co prowadzi do ich rozsunięcia [28,29]. Proces redukcji/eksfoliacji GRO metodą termiczną zachodzi w kilku postępujących po sobie etapach [18]. W temperaturach 140 – 180 °C zachodzi intensywne odparowanie interkalowanych cząsteczek wody, a pomiędzy 180 a 600 °C usuwane są głównie grupy karboksylowe. Przy wzroście temperatury do 800 °C usuwane są grupy laktonowe i w dużej części hydroksylowe. Dalszy wzrost temperatury do ~ 1000 °C powoduje usunięcie resztkowych grup hydroksylowych i grup epoksydowych, co prowadzi do powstania dużej liczby defektów strukturalnych spowodowanych pękaniem w płaszczyźnie C=C [18,28,29]. De Barros i in. [18] zastosowali termiczną redukcję w 1000 °C w przepływie azotu. Stosunek atomowy C/O dla GRO wynosił 1,6, zaś produkt - rGO_{t1000} charakteryzował się stosunkiem C/O = 6,2, co wskazuje na skuteczną redukcję. Matsuo i in. [31] przygotowali GRO stosując metodę Brodiego używając naturalnego proszku grafitowego (C = 99,60 % at., O = 0,25 % at.). Uzyskane próbki GRO ogrzewano w próżni w temperaturze 700–1000 °C, a produkty charakteryzowały się malejącą zawartością tlenu: od 5,03 % at. w 700 °C; 3,15 % at. w 800 °C; 1,85 % at. w 900 °C, aż do całkowitego usunięcia tlenu w 1000 °C. Biorąc pod uwagę zawartość

węgla w materiale dało to stosunek C/O = 17,7; 28,0; 49,9 dla temperatury, odpowiednio 700 °C, 800 °C i 900 °C.

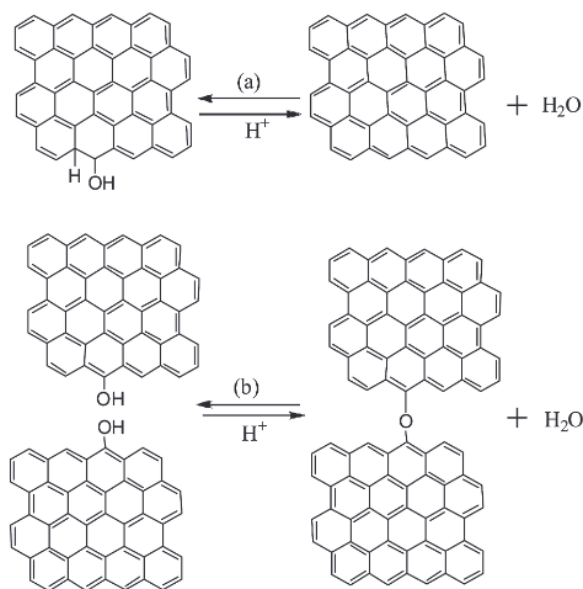
Ponieważ termiczna redukcja GO wymaga zastosowania bardzo wysokiej temperatury, a w związku tym podnosi koszty prowadzenia procesu, w literaturze coraz częściej odnaleźć można doniesienia o redukcji GO metodą solwotermalną lub hydrotermalną, ponieważ można je przeprowadzić w stosunkowo niskiej temperaturze [32–34]. Wyższe ciśnienie podczas reakcji i niska energia powierzchniowa rozpuszczalnika w procesach solwotermalnych skutkują wysoką wydajnością syntezy i stopniem redukcji rGO wykazującym wysoką przewodność elektryczną [35,36]. Dubin i in. [37] opracowali proces redukcji GO metodą solwotermalną, prowadzony w N-metylopirolidynie (NMP) w temperaturze 200 °C przez 24 h. Efektywność redukcji oceniono na podstawie analizy składu pierwiastkowego metodą XPS. Początkowy stosunek atomowy C/O w GO wynosił 2,34, natomiast po redukcji solwotermalnej wzrósł do 5,15, co wskazuje na duży stopień usunięcia tlenu. Dla porównania, redukcja hydrotermalna prowadzona również przez 24 h skutkowałą stosunkiem C/O = 3,12, natomiast redukcja chemiczna z użyciem hydrazyny osiągnęła wartość C/O = 3,62. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że solwotermalna redukcja w NMP jest bardziej efektywna pod względem eliminacji grup tlenowych niż metody hydrotermalne czy chemiczne. Zaletą tej metody jest nie tylko wysoki stopień redukcji, ale także możliwość prowadzenia procesu bez dodatkowych reduktorów, co ogranicza zanieczyszczenie materiału końcowego i zwiększa jego czystość chemiczną. Niemniej jednak powyższa metoda wiąże się z używaniem związków mających negatywny wpływ na organizmy żywe, podczas gdy proces prowadzony w warunkach hydrotermalnych jest przyjazny środowisku. Wynika to z faktu, iż w tej reakcji przegrzana woda pełni funkcję środka redukującego [32,38]. Metoda ta eliminuje wprowadzanie niepożądanych pierwiastków pochodzących z reduktora do struktury rGO i konieczność wieloetapowego oczyszczania produktu. W warunkach hydrotermalnych (temperatura w zakresie 100-250 °C i ciśnienie autogeniczne) przegrzana woda zachowuje się jak mocny elektrolit o wysokich stałych dyfuzyjnych i dielektrycznych. Generuje jony H⁺, które inicjują katalityczny rozkład wiązań hydroksylowych w strukturze GO, co sprzyja odbudowie heksagonalnej sieci węglowej [32,39]. Zastosowanie metody hydrotermalnej umożliwia kontrolę składu chemicznego produktu dzięki odpowiedniemu doborowi temperatury, czasu reakcji, pH i stężenia początkowego GO. Proces redukcji hydrotermalnej GO charakteryzuje się znaczną złożonością, wynikającą z wieloetapowego przebiegu licznych, jednocześnie zachodzących reakcji chemicznych, co zostało zilustrowane na Rys. 4.



Rys. 4. Proponowany przez Mungse i in. [39] mechanizm reakcji zachodzących podczas hydrotermalnej redukcji GO: (a) dehydratacja prowadząca do powstania cyklicznego eteru; (b) dehydratacja skutkująca utworzeniem wiązania podwójnego w wyniku usunięcia grupy hydroksylowej i sąsiedniego atomu wodoru; (c) dehydratacja prowadząca do powstania grupy epoksydowej poprzez reakcję dwóch sąsiadujących grup hydroksylowych; (d) dehydratacja skutkująca utworzeniem mostka eterowego pomiędzy dwoma arkuszami GO; (e) dekarboksylacja wynikająca z usunięcia grupy karboksylowej; (f) redukcja grupy karbonylowej do hydroksylowej, połączona z jednoczesnym wytworzeniem wiązania podwójnego; (g) konwersja grupy epoksydowej do hydroksylowej poprzez reakcję z sąsiednim atomem wodoru; (h) dekarboksylacja zachodząca poprzez eliminację atomu węgla ze szkieletu węglowego GO.

Zhou i in. [32] przeprowadzili redukcję hydrotermalną GO w autoklawie w temperaturze 180 °C przez 6 h. W roztworze o niskim pH grupy hydroksylowe i karboksylowe ulegają protonowaniu, przyczyniając się do agregacji warstw rGO poprzez oddziaływania niekwalencyjne (oddziaływania π - π lub wiązania wodorowe). Zagregowane warstwy grafenowe ulegają katalizowanej kwasem dehydratacji międzycząsteczkowej, co prowadzi do sprzęgania rGO poprzez wiązania eterowe, których nie można rozerwać po wzroście pH. W warunkach zasadowych grupy hydroksylowe i karboksylowe ulegają deprotonowaniu

(O^- i COO^-), ujemny ładunek powierzchniowy stabilizuje warstwy grafenowe poprzez odpychanie elektrostatyczne, a wewnątrzcząsteczkowa dehydratacja zachodzi tylko na krawędziach GO. Wpływ pH na otrzymany produkt przedstawiony został na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat wewnątrzcząsteczkowej dehydratacji katalizowanej przez H^+ (a) i międzycząsteczkowej dehydratacji zachodzącej przy wysokim pH, powodującej powstawanie produktów zagregowanych (b) [32].

Diez i in. [38] określili wpływ czasu redukcji hydrotermalnej GO w temperaturze $180\text{ }^\circ\text{C}$ na skład i strukturę rGO. Zawartość węgla i tlenu w badanych próbkach została zbadana za pomocą XPS. Zawartość tlenu w GO wynosiła $37,8\%$ at., która po 5 h redukcji hydrotermalnej uległa znacznemu obniżeniu do $15,9\%$ at. Wydłużenie czasu redukcji do 24 h nie skutkowało dalszym istotnym spadkiem zawartości tlenu. Stosunek atomowy C/O dla GO wynosił $1,65$ i wzrastał istotnie już po $0,5\text{ h}$ reakcji, osiągając wartość $4,62$. Najwyższy poziom redukcji, odpowiadający stosunkowi C/O równemu $5,29$, uzyskano zarówno po 5 , jak i po 24 h . Jednocześnie zaobserwowano wzrost udziału atomów węgla w wiązaniach w hybrydyzacji sp^2 z 22% w GO do 68% po redukcji przez 24 h (rGO/24), co wskazuje na częściowe odtworzenie struktury grafenu. Dodatkowo, obserwowany spadek intensywności pików odpowiadających grupom tlenowym związanym pojedynczym wiązaniem z atomami węgla, takim jak grupy hydroksylowe i epoksydowe, wskazuje na ich skuteczną eliminację w trakcie procesu redukcji hydrotermalnej. Analiza XRD wykazała, że po redukcji hydrotermalnej pik (002) przesunął się w kierunku wyższych wartości kąta 2θ wraz z wydłużeniem czasu reakcji. Zjawisko to związane jest z postępującym zmniejszaniem się odległości międzywarstwowej będącej

wynikiem sukcesywnego usuwania grup tlenowych i częściowego odzyskiwania uporządkowania warstw grafenowych. Xu i in. [40] zaobserwowali zaś, że wydłużając czas procesu hydrotermalnego większość grup karboksylowych jest usuwana. Hydrotermalna redukcja warstw GO prowadzi do ich lokalnej hydrofobowości, co wynika z przywrócenia sprzężonych domen π i eliminacji grup tlenowych. Synergiczne oddziaływania hydrofobowe i π - π pomiędzy warstwami grafenowymi sprzyjają ich samoorganizacji w strukturze trójwymiarowej [40,41].

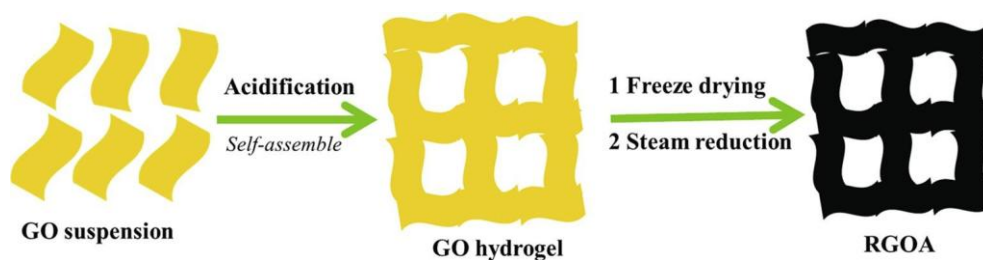
2.1.2 Aerożele grafenowe

Wymienione wcześniej właściwości materiałów grafenowych, takie jak wysoka powierzchnia właściwa i bardzo dobra przewodność elektryczna sprawiają, że są rozważane jako materiały elektrodowe superkondensatora. Niemniej jednak wydajność kondensatorów elektrochemicznych silnie zależy nie tylko od właściwości materiałów elektrodowych, ale także od struktury samego materiału [41]. Pomimo zalet rGO, tendencja warstw grafenowych do agregacji, spowodowana silnym oddziaływaniem π - π i siłami van der Waalsa, radykalnie zmniejsza dostępną powierzchnię i szybkość dyfuzji jonów, co skutkuje pogorszeniem właściwości elektrochemicznych [42]. Co więcej, lepiszcza polimerowe i dodatki przewodzące stosowane do przygotowania elektrod również mają niekorzystny wpływ na wydajność pojemnościową urządzeń.

Aby rozwiązać te istotne z praktycznego punktu problemy, zaproponowano wytwarzanie trójwymiarowego (3D) materiału grafenowego w celu zapobiegania ponownej agregacji warstw grafenowych, syntezując materiały w formie pianki, hydrożelu lub aerożelu grafenowego [41,43–46]. Wśród nich największe zainteresowanie wzbudza aerożel grafenowy. Jest to trójwymiarowa sieć składająca się z połączonych ze sobą mikro- lub nanowarstw grafenowych, które posiadają bardzo zróżnicowaną, ale i rozbudowaną porowatość: w strukturze materiału obecne są mikro-, mezo- i makropory. Mezo- i makropory mogą redukować długość ścieżki transportu masy oraz obniżyć opór międzyfazowy elektrolitów, ułatwiając tym samym procesy elektrochemiczne. Wynika to z faktu, że dyfuzja jonów odbywa się w kierunku mikroporów, co poprawia efektywność ich penetracji w strukturze materiału. Niska gęstość i wysoka elastyczność aerożeli czyni je znakomitymi kandydatami do zastosowań w przenośnej elektronice, zapewniając wysoką wytrzymałość na zginanie i doskonałą stabilność mechaniczną [42,47]. Dzięki odporności na degradację podczas wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania znacząco wydłużona jest ich żywotność.

Co więcej, wysokoporowaty materiał grafenowy można bezpośrednio zastosować jako elektrodę, bez konieczności dodatku lepiszcza mogącego mieć wpływ na parametry elektrochemiczne elektrody.

Opracowano wiele metod syntezy aerożeli grafenowych, które są bardzo podobne do metod otrzymywania materiałów grafenowych, m.in. samoorganizacja hydrotermalna, sieciowanie chemiczne i chemiczne osadzanie z fazy gazowej [42,43,47,48]. Kluczową różnicą jest stosowanie w przypadku aerożeli metod samoorganizacji („self-assembly”), wykluczających obecność mieszczała w reaktorze, pozwalająca na swobodne reakcje między pakietami warstw grafenowych. Wśród nich metody solwo- i hydrotermalne są preferowane ze względu na ich prostotę i możliwość łatwego zastosowania na większą skalę. Aerożele grafenowe są obecnie najczęściej syntetyzowane głównie z wykorzystaniem dwóch metod: samoorganizacji połączonej z procesem redukcji GO [40,49] i metody dwuetapowej obejmującej samoorganizację GO, a następnie redukcję [50,51]. Stosując pierwszą metodę Xu i in. [40] otrzymali aerożel grafenowy poprzez samoorganizację GO w procesie redukcji hydrotermalnej w temperaturze 180 °C (Rys. 6). Wyznaczony z analizy XPS stosunek C/O dla GO wynosił 2,7, co wskazuje na wysoką zawartość grup tlenowych. W przypadku hydrotermalnie zredukowanych materiałów (*self-assembled graphene hydrogel* - SGH), otrzymanych z GO o stężeniu 2 mg cm⁻³, stosunek C/O wzrastał wraz z czasem trwania redukcji hydrotermalnej i mieścił się w zakresie od 3,4 (dla syntezy trwającej 1 h) do 5,3 (dla 12 h), co świadczy o sukcesywnym usuwaniu grup tlenowych w trakcie procesu.



Rys. 6. Schemat procesu otrzymywania RGOA: w zawiesinie GO obniżono pH, a następnie przekształcono w aerożel (GOA) poprzez liofilizację. Ostateczny etap polegał na redukcji GOA parą wodną w kontrolowanej temperaturze, prowadząc do otrzymania zredukowanego aerożelu grafenowego (RGOA) [41].

Chen i in. [52] zaproponowali syntezę aerożelu grafenowego stosując różne reduktory, takie jak NaHSO₃, Na₂S, kwas askorbinowy i HI. Po przeprowadzeniu redukcji hydrotermalnej GO o stężeniu 1,5 mg cm⁻³ w temperaturze 95 °C, otrzymano hydrożele grafenowe, które następnie poddano dializie wobec wody dejonizowanej przez 3 dni w celu usunięcia pozostałości

związków nieorganicznych, a po liofilizacji uzyskano aerożele grafenowe. Otrzymane materiały grafenowe charakteryzowały się stosunkiem atomowym C/O wynoszącym odpowiednio 7,0; 5,8; 6,8 i 8,5 dla wymienionych wyżej reduktorów. Pomimo wykorzystania dodatkowych reagentów redukujących, uzyskano jednorodne trójwymiarowe struktury grafenowe w wyniku jednoetapowej, łagodnej redukcji chemicznej. Co istotne, cała procedura została przeprowadzona w warunkach ciśnienia atmosferycznego, co istotnie zwiększa potencjał skalowalności tego podejścia w kontekście przemysłowej syntezy trójwymiarowych struktur grafenowych.

Wu i in. [51] zastosowali połączenie hydrotermalnej redukcji z procesem termicznej redukcji w atmosferze wodoru. GO o stężeniu 5 mg cm^{-3} poddany został redukcji hydrotermalnej w temperaturze $85 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 72 h. Otrzymany materiał został następnie przemyty acetonem w aparacie Soxhleta w celu otrzymania hydrożelu tlenku grafenu. W celu usunięcia rozpuszczalnika i zachowania porowatej struktury zastosowano CO_2 w warunkach nadkrytycznych uzyskując aerożel tlenku grafenu oznaczony jako GOA. Aerożel ten następnie poddano redukcji termicznej w atmosferze wodoru w temperaturze $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 1 godz. otrzymując zredukowany aerożel grafenowy (GA). Teksturę GOA i GA określono metodą sorpcji N_2 w 77 K . Otrzymane wartości powierzchni właściwej były praktycznie identyczne i wynosiły odpowiednio $866 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (GOA) i $867 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (GA), co wskazuje na zachowanie struktury porowatej po redukcji. Pomimo podobnej struktury porowatej, zaobserwowano istotne różnice w składzie chemicznym powierzchni określonym metodą XPS. Stosunek atomowy C/O wzrósł z 1,2 dla GO do 1,7 po redukcji hydrotermalnej (GOA), natomiast po redukcji termicznej w atmosferze wodoru osiągnął wartość 69,9, co świadczy o niemal całkowitym usunięciu grup tlenowych i głębokiej redukcji materiału. Worsley i in. [50] zsyntetyzowali aerożel grafenowy w procesie samoorganizacji w rozpuszczalniku zasadowym, po którym nastąpiła redukcja termiczna w atmosferze azotu. Wodna dyspersja GO o stężeniu nieprzekraczającym 2 % została zmieszana z $500 \text{ }\mu\text{L}$ stężonego roztworu amoniaku, a następnie utrzymywana w temperaturze $85 \text{ }^\circ\text{C}$ przez noc w celu indukowania procesu żelowania. Suszenie otrzymanego hydrożelu przeprowadzono z wykorzystaniem nadkrytycznego CO_2 , uzyskując aerożel grafenowy. Produkt 3D został otrzymany w procesie pirolizy aerożelu w atmosferze azotu w temperaturze $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. W celu analizy obecności poszczególnych typów grup funkcyjnych w GO biorących udział w procesie sieciowania, a także do analizy procesu redukcji GO do aerożelu grafenowego zastosowano spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). GO zawierał znaczne ilości grup epoksydowych i hydroksylowych, o czym

świadczyły liczne piki między 50 a 75 ppm, a także grupy karbonylowe (168 ppm) i węgiel sp^2 (123 ppm) w widmie ^{13}C NMR. W widmie hydrożelu zaobserwowano jedynie pozostałości pików odpowiadających grupom epoksydowym, hydroksylowym i karbonylowym, zaś pojawiły się piki sugerujące obecność węgla alifatycznego (26 ppm). Zniknięcie intensywnych pików między 50 a 75 ppm w żelu sugeruje, że grupy epoksydowe i hydroksylowe biorą udział w mechanizmie sieciowania. Z kolei pojawienie się pików węgla alifatycznego (sp^3) sugeruje, że w żelu obecne są grupy $-CH_2-$ i/lub $-CH_2O-$, które prawdopodobnie działają jako wiązania poprzeczne podtrzymujące tworzącą się sieć 3D GO. Po termicznej redukcji odnotowano obecność tylko pików węgla sp^2 , co sugeruje przywrócenie struktury typowej dla materiału grafenowego. Co istotne dla zastosowań komercyjnych, powierzchnia właściwa tak otrzymanego aerożelu grafenowego wyniosła $1300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, co jest wartością zdecydowanie przewyższającą te uzyskane dla rGO, a porównywalną do węgla aktywnych. Pomimo uzyskania aerożelu grafenowego o bardzo dobrych parametrach teksturalnych, to zastosowana procedura jest wymagająca i czasochłonna, ponieważ niezbędne jest prowadzenie kilku odrębnych procesów: samoorganizacji, oczyszczania, suszenia nadkrytycznego i redukcji wysokotemperaturowej.

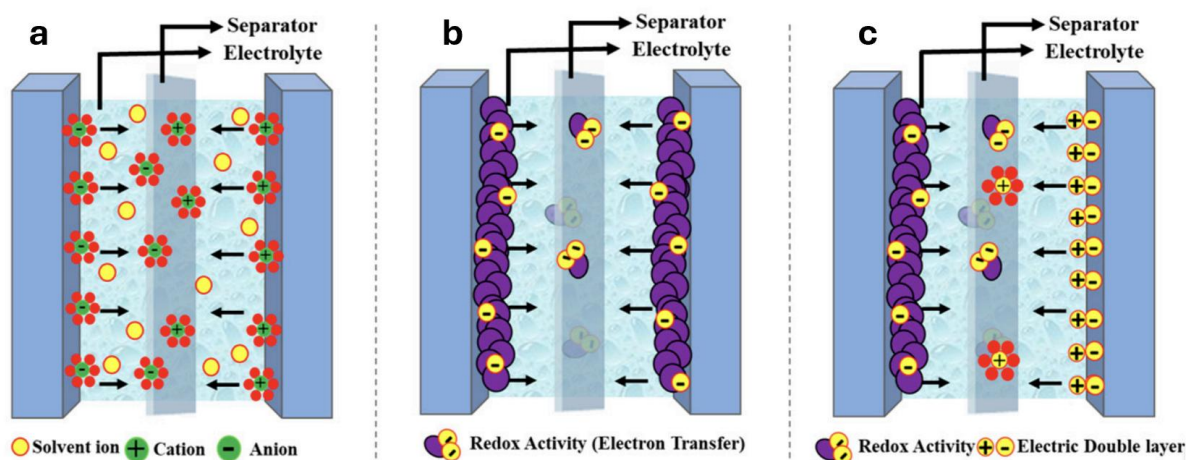
Opracowanie najbardziej efektywnej metody syntezy powinno obejmować również dobór optymalnego sposobu suszenia hydrożelu. W literaturze jako najbardziej obiecujące metody wymienia się liofilizację i suszenie nadkrytyczne, gdzie woda zastępowana jest lodem lub dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym [33,42,48]. Obydwa podejścia prowadzą do powstania ultralekkich materiałów o wysoko rozwiniętej porowatości, jednak każda z metod ma swoje zalety i wady, które skutecznie wykorzystuje się do osiągnięcia docelowych parametrów syntetyzowanych materiałów [42]. Liofilizacja próbek prowadzi do powstania dużej liczby makroporów. Wynika to z faktu, że podczas zamrażania próbki tworzą się kryształki lodu, które wypierają część materiału z jego objętości, co prowadzi do lokalnych nieregularności strukturalnych i tworzenia się makroporów w miejscu kryształów lodu, które sublimują z matrycy podczas procesu suszenia. Wielkość kryształów lodu w dużym stopniu zależy od szybkości zamrażania materiału, ale nawet zastosowanie ciekłego azotu do zamrażania nie pozwala uniknąć makroporowości ze względu na niską przewodność cieplną azotu. Jak już wspomniano wcześniej, obecność makroporów zapewnia dużą liczbę dróg dyfuzji dla cząsteczek i jonów, co jest niewątpliwą zaletą w przypadku zastosowania materiałów do magazynowania energii [33,48]. Jeżeli jednak zależy na jednolitej strukturze

mikroporowatej materiału, lepszym rozwiązaniem będzie zastosowanie suszenia CO₂ w stanie nadkrytycznym.

2.2 Kondensatory elektrochemiczne — mechanizmy działania

W obszarze inżynierii i nauk stosowanych energia może być magazynowana na wiele sposobów, między innymi w postaci ciepła, energii mechanicznej, chemicznej, elektrycznej czy magnetycznej. Kondensatory przechowują energię elektryczną w polu elektrycznym pomiędzy dwiema przeciwie naładowanymi elektrodami oddzielonymi ośrodkiem nieprzewodzącym prąd elektryczny (dielektrykiem) [53,54]. W ostatnich latach coraz częściej literatura opisuje kondensatory elektrochemiczne zwane także superkondensatorami lub ultrakondensatorami jako wysokowydajne urządzenia do magazynowania i konwersji energii [53,55–58]. Superkondensatory to ogniwa elektrochemiczne, składające się z dwóch elektrod (anody, katody), elektrolitu i separatora. Elektrody są zwykle materiałami o porowatej strukturze, oddzielonymi membraną przepuszczającą jony [59]. W przypadku ogniw symetrycznych elektrody wykonane są z tego samego materiału, natomiast w przypadku układów asymetrycznych i hybrydowych elektrody mogą się różnić między sobą. Superkondensatory jako urządzenia pracują przy wyższych wartościach mocy niż akumulatory, ale charakteryzują się znacznie mniejszą gęstością energii [55]. Mechanizm magazynowania ładunku opiera się na szybkich procesach ograniczonych powierzchniowo, które mogą mieć charakter elektrostatyczny lub faradajowski. Powierzchniowe magazynowanie ładunku elektrycznego powoduje niewielką lub niemal zerową zmianę objętości elektrody podczas pracy, co skutkuje długą żywotnością układu ($> 10^6$ cykli ładowania-rozładowania), a także dużą szybkością ładowania [53,60]. Wymienione cechy czynią superkondensatory użytecznymi w zastosowaniach od małych magazynów energii elektrycznej po wielkogabarytowe moduły do transportu samochodowego. W przemyśle motoryzacyjnym służą do dostarczania energii podczas momentu startu i rozruchu pojazdu, a odzyskują ją w trakcie hamowania rekuperacyjnego. Analogicznie, superkondensatory wykorzystują podobną zasadę działania w przypadku pokonywania wzniesień pojazdem lub przy pracy dźwigów i żurawi [54]. Podsumowując, kondensatory elektrochemiczne są z powodzeniem stosowane tam, gdzie zachodzi potrzeba gromadzenia i/lub dostarczenia dużej ilości ładunku elektrycznego w krótkim czasie, a taka praca nie jest możliwa w przypadku konwencjonalnych akumulatorów ze względu na ograniczoną gęstość mocy i szybkość ładowania.

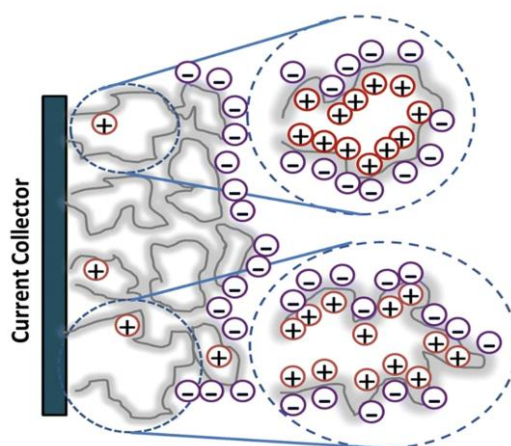
W zależności od mechanizmu przechowywania ładunku, można wyróżnić kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (ang. *electric double-layer capacitors* - EDLC), pseudokondensatory (kondensatory redoks) i kondensatory hybrydowe (Rys. 7) [53–55].



Rys. 7. Schematy budowy EDLC (a), pseudokondensatora (b) i kondensatora hybrydowego (c) [61].

2.2.1 Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC)

EDLC magazynują energię w taki sam sposób jak tradycyjne kondensatory, tj. poprzez separację ładunków. Warstwa podwójna składa się z ujemnie i dodatnio naładowanych jonów (odpowiednio aniony i kationy), zgromadzonych elektrostatycznie na styku faz elektrody i elektrolitu (Rys. 8) [57,58].



Rys. 8. Schematyczna ilustracja mechanizmu magazynowania ładunku w porowatej elektrodzie węglowej [62].

Elektrody kondensatorów elektrochemicznych oparte są na porowatych materiałach o wysokiej powierzchni właściwej ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Do najczęściej używanych materiałów elektrod zalicza się węgiel aktywny ze względu na jego niski koszt, dużą dostępność i łatwą produkcję [53,54,63,64]. W porównaniu z konwencjonalnymi kondensatorami, w kondensatorze EDLC rozwinięta powierzchnia elektrody umożliwia gromadzenie większej ilości ładunku elektrycznego, co prowadzi do wyższych wartości pojemności [55]. Ponieważ gęstość powierzchniowa ładunków zależy od przyłożonego napięcia, pojemność elektrody zmienia się wraz z potencjałem elektrody. Ze względu na to, że jedynym zachodzącym procesem elektrochemicznym jest adsorpcja i desorpcja jonów na powierzchni elektrody, możliwe jest wyjątkowo efektywne gromadzenie ładunku, co skutkuje wysoką wydajnością mechanizmu magazynowania energii [60]. Podczas procesu ładowania zewnętrzne źródło energii dostarcza elektrony do elektrody ujemnej i jednocześnie odbiera je z elektrody dodatniej, co indukuje migrację kationów w kierunku elektrody ujemnej. W trakcie rozładowania elektrony przemieszczają się z elektrody ujemnej do elektrody dodatniej poprzez obwód zewnętrzny, a kierunek ruchu jonów w elektrolicie ulega odwróceniu. Najprostszym modelem opisującym ten proces jest model Helmholtza, w którym EDL uważana jest za typowy kondensator. W modelu Helmholtza spolaryzowana elektroda traktowana jest jako jedna z okładek kondensatora, a jony o przeciwnym ładunku w przyległej warstwie elektrolitu w wyniku oddziaływań elektrostatycznych przyciągane są do powierzchni elektrody i pełnią rolę drugiej okładki takiego urządzenia [65]. Pojemność (C) tak otrzymanej podwójnej warstwy elektrycznej obliczyć można za pomocą poniższego wzoru:

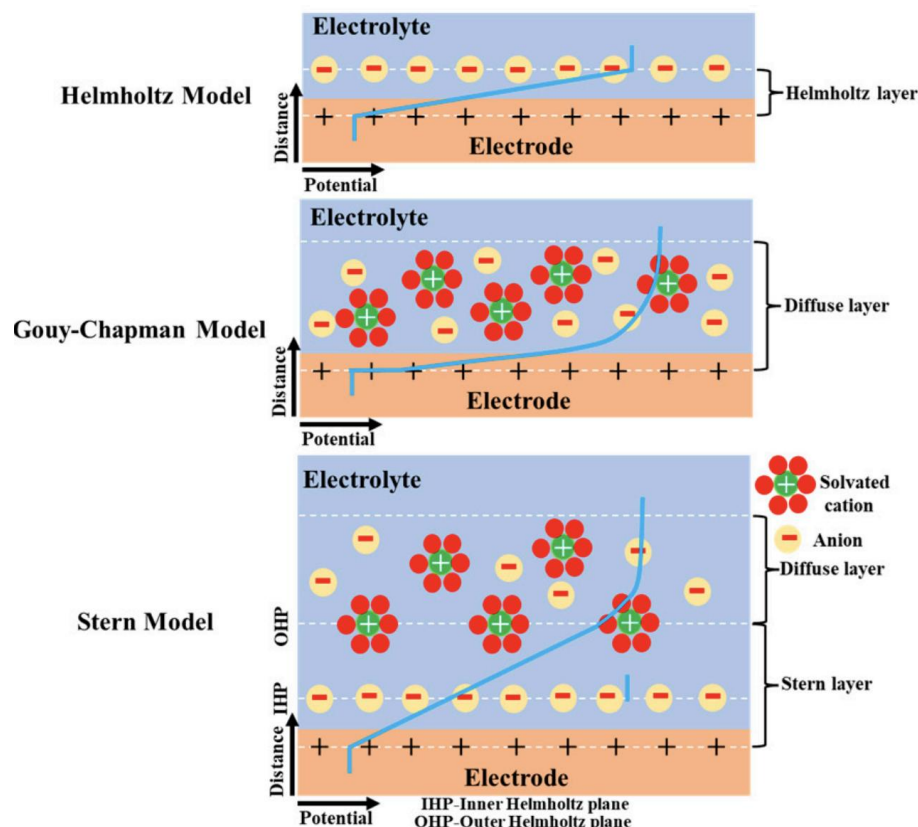
$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} A \quad (1)$$

gdzie: ε_0 - przenikalność elektryczna próżni, ε_r - względna przenikalność elektryczna elektrolitu, A - powierzchnia elektrody, a d - odległość między okładkami kondensatora [54,57].

Pojemność właściwa jest podstawowym parametrem charakteryzującym superkondensatory. Określa zdolność materiału elektrody do magazynowania ładunku elektrycznego przeliczoną na jednostkę masy, zazwyczaj jest wyrażana w faradach na gram (F g^{-1}) [58]. Pojemność właściwa (C), obliczana według wzoru (1), była początkowo uznawana za wielkość wprost proporcjonalną do powierzchni właściwej materiału aktywnego. Jednak liczne badania wykazały, że zależność ta nie jest jednoznaczna — pojemność elektrody nie zawsze rośnie proporcjonalnie do jej powierzchni. W celu pełnej oceny właściwości magazynowania ładunku konieczne jest uwzględnienie nie tylko powierzchni właściwej i porowatości, ale również

mechanizmu magazynowania ładunku (np. tworzenie EDL czy udział procesów redoks) [66,67]. Szczególne znaczenie mają ultramikropory, czyli pory o szerokości mniejszej niż 0,7 nm, które zgodnie z badaniami Simona i Gogotsi'ego [68] mogą skutecznie przyczyniać się do zwiększenia pojemności elektrochemicznej, mimo że ich rozmiar teoretycznie ogranicza dostępność jonów elektrolitu. Wykazano, że w odpowiednich warunkach jony mogą penetrować nawet nanometryczne przestrzenie porów, a ich silne oddziaływania z powierzchnią węglową prowadzą do powstawania gęsto upakowanych warstw jonowych. Zjawisko to może skutkować zwiększoną pojemnością elektrochemiczną, zarówno poprzez mechanizm EDL, jak i w niektórych przypadkach poprzez efekty przypominające pseudopojemność wynikającą z intensyfikacji adsorpcji ładunku [68]. Ponadto badania wykazały, że pojemność elektrody dodatniej i ujemnej w tym samym elektrolicie, w którym wielkość anionu i kationu jest różna, również jest różna [69,70]. Stąd tak ważny jest odpowiedni dobór elektrolitu do materiału aktywnego urządzenia.

W modelu Helmholtza określenie EDL odnosi się do zwartej struktury, co powoduje brak oddziaływań między jonami w roztworze. Według tej teorii potencjał maleje liniowo wraz ze wzrostem odległości od podwójnej warstwy. Poprawki do teorii Helmholtza wprowadzili Gouy i Chapman, zakładając dyfuzyjny charakter podwójnej warstwy elektrycznej, rozciągającej się w głąb objętości elektrolitu [71,72]. Co więcej, zmiana potencjału w tym modelu nie jest liniowa, a ma charakter wykładniczy. Model matematyczny zaproponowany przez Otto Sterna łączy w sobie założenia modeli Helmholtza i Gouy-Chapmana dotyczącej podwójnej warstwy elektrycznej, która wg autora składa się z dwóch warstw [73]. Pierwsza z nich, o grubości pojedynczego jonu, znajduje się na stałe w pobliżu elektrody, a warstwa przeciwnie naładowana składa się z dwóch części. W miejscu styku elektrody z elektrolitem tworzy się tzw. wewnętrzna warstwa zaadsorbowanych jonów, nazwana warstwą Sterna lub wewnętrzną warstwą Helmholtza, w której spadek potencjału ma charakter liniowy. Pozostałe jony rozproszone są w elektrolicie obok tej warstwy i mogą się swobodnie przemieszczać w roztworze. Oddziaływania występujące pomiędzy jonami zgromadzonymi na elektrodzie, a jonami obecnymi w roztworze powodują powstanie zewnętrznej, dyfuzyjnej warstwy Gouy'a-Chapmana. Obszar ten inaczej zwany jest zewnętrzną warstwą Helmholtza, a zmiana potencjału w zależności od odległości od elektrody ma charakter wykładniczy [62]. Wyżej omówione modele przedstawione są na Rys. 9.

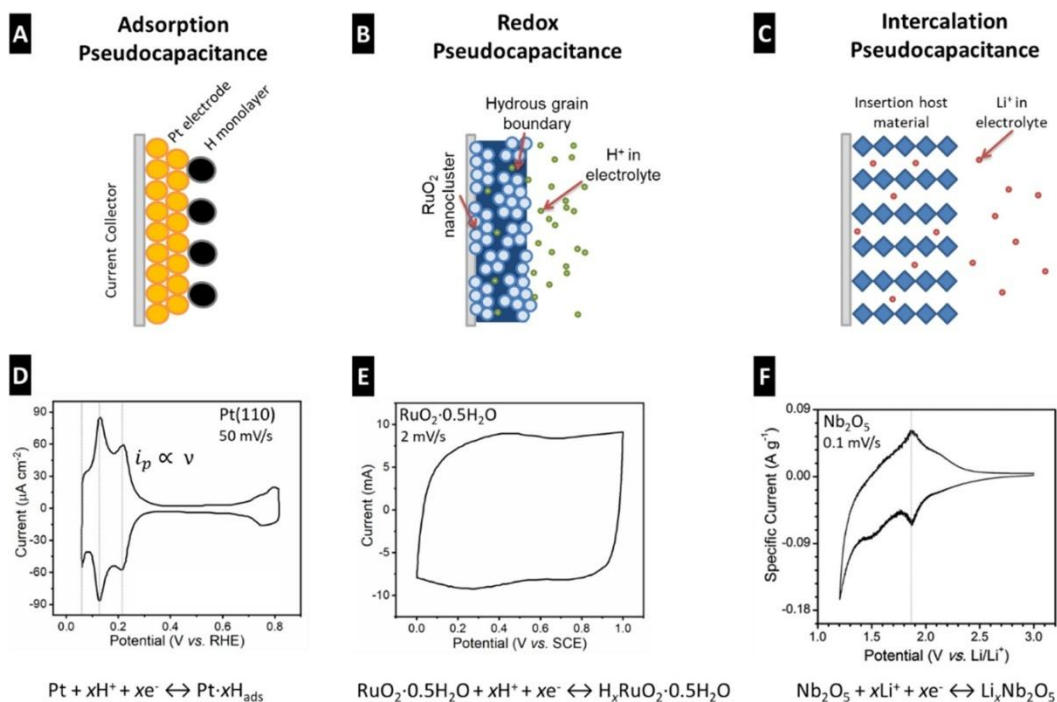


Rys. 9. Modele EDL powstałej na dodatnio naładowanej powierzchni/elektrodzie: (a) model Helmholtza, (b) model Gouy’a–Chapmana i (c) model Sterna [61].

2.2.2 Kondensatory pseudopojemnościowe

Kondensatory pseudopojemnościowe (pseudokondensatory), w przeciwieństwie do EDLC akumulują ładunek elektryczny poprzez szybkie i odwracalne reakcje redoks zachodzące na powierzchni materiału aktywnego. Pomimo faradajowskiego charakteru procesu transferu ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit, ich charakterystyka napięciowa pozostaje zbliżona do konwencjonalnych kondensatorów. Ze względu na fakt, iż pojemność tych układów nie wynika wyłącznie z elektrostatycznej separacji ładunków, Conway i Trasatti wprowadzili termin „pseudopojemność”, aby odróżnić ją od pojemności charakterystycznej dla kondensatorów dielektrycznych i kondensatorów EDLC [54,58]. Urządzenia bazujące na efektach pseudopojemnościowych cechują się zachodzeniem reakcji z szybkością podobną do tych w kondensatorach EDL, ale umożliwiają osiągnięcie znacznie wyższych wartości pojemności właściwej. Z elektrochemicznego punktu widzenia można wyróżnić trzy podstawowe typy pseudokondensatorów: urządzenia oparte na pseudopojemności wynikającej

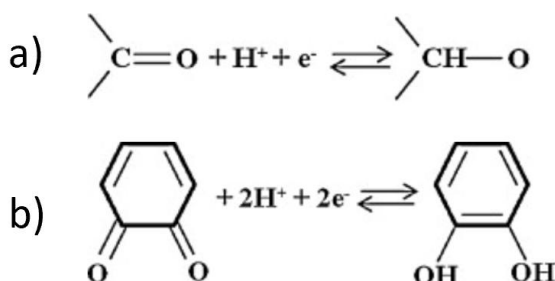
z adsorpcji jonów na powierzchni elektrody, pseudokondensatory interkalacyjne i pseudokondensatory redoks (Rys. 10) [74].



Rys. 10. Ilustracja trzech typów mechanizmów powstawania pseudopojemności i odpowiadające im voltamperogramy [74]. Osadzanie podpotencjałowe (ang. *underpotential deposition* - UPD) to proces, w którym jony metalu z roztworu osadzają się na powierzchni innego metalu już przy niższym (bardziej dodatnim) potencjale, niż wynikałoby to z ich typowego potencjału redoks. W wyniku tego powstaje tylko jedna warstwa atomów, tzw. monowarstwa. Zjawisko to zachodzi na granicy między dwoma różnymi metalami, np. gdy ołów adsorbuje się na elektrodzie Au albo wodór na elektrodzie Pt. Pseudokondensatory redoks działają na zasadzie elektrochemicznej adsorpcji jonów z roztworu na powierzchnię lub w jej bezpośrednim sąsiedztwie, co prowadzi do ich udziału w reakcjach redoks. Proces ten wiąże się z transferem elektronów i przyczynia się do akumulacji ładunku elektrycznego w materiale aktywnym.

Mechanizm interkalacyjny polega na gromadzeniu ładunku w większości objętości materiału elektrody poprzez szybką interkalację i deinterkalację jonów [75,76]. W tego typu urządzeniach pseudopojemność powstaje w wyniku wnikania i usuwania kationów elektrolitu (np. Na^+ , Li^+ , H^+) [77] do lub z warstw bądź porów materiałów elektrodowych zawierających aktywne centra redoks (np. Nb_2O_5 , TiO_2 , MoO_3). Procesowi temu towarzyszy faradajowski transfer ładunku przy zachowaniu zasadniczo niezmięnionej struktury krystalograficznej i fazowej. Tak szybki przebieg reakcji sprawia, że mechanizm ten bardziej przypomina procesy elektrodowe typowe dla superkondensatorów niż dla klasycznych baterii. Pseudopojemność redoks opiera się na

reakcjach faradajowskich tlenków metali (np. uwodniony RuO_2 , MnO_2 i Fe_3O_4) [78–88] jak i pseudopojemności generowanej przez domieszkowanie materiału węglowego heteroatomami, takimi jak: tlen, azot, fosfor, siarka i bor [89–96]. Obecność grup tlenowych może dodatkowo umożliwiać zachodzenie reakcji faradajowskich, a synergiczne oddziaływanie grup tlenowych i azotowych sprzyja dalszemu zwiększeniu pojemności [97,98]. W szczególności elektrody grafenowe domieszkowane tlenem wykazują umiarkowany, lecz wyraźny wzrost pojemności superkondensatora, wynikający głównie z procesów pseudofaradajowskich związanych z atomami tlenu w strukturze materiału. Szczególny wkład w magazynowanie ładunku przypisuje się reakcjom powierzchniowym zachodzącym na grupach funkcyjnych zawierających tlen, zwłaszcza chinonowych i karbonylowych, co jest szczególnie istotne w warunkach kwaśnego elektrolitu (Rys. 11).



Rys. 11. Schemat reakcji grup karbonylowych (a) i chinonowych (b) w elektrolicie kwaśnym [97].

Magazynowanie ładunku elektrycznego materiałów opartych na tlenkach metali przejściowych związane jest z ich właściwościami strukturalnymi i hydratacyjnymi, a także rodzajem elektrolitu. Jednym z aspektów rozważanych przy stosowaniu takich materiałów jest wpływ wody związanej powierzchniowo na właściwości pseudopojemnościowe. Woda związana z tlenkiem metalu (np. $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) zapewnia rozwiniętą powierzchnię, która jest dostępna dla jonów i prowadzi do lepszej ich dyfuzji w materiale [87,88]. Materiały na bazie rutenu są uznawane za obiecującą alternatywę dla obecnie stosowanych materiałów elektrodowych ze względu na ich doskonałe właściwości elektrochemiczne. Jednak ich szersze zastosowanie jest ograniczone głównie przez wysoki koszt produkcji. W przypadku szeroko opisywanego tlenku metali przejściowych – MnO_2 istnieje wiele mechanizmów pseudopojemności w zależności od tego, w której postaci polimorficznej występuje ten tlenek. Dla $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$ i $\lambda\text{-MnO}_2$ głównym mechanizmem magazynowania ładunku jest interkalacja jonów. Jest to związane z ich tunelową strukturą, która umożliwia wbudowywanie i usuwanie kationów (np. K^+ , Na^+ , Li^+) podczas procesu ładowania i rozładowania, co prowadzi do powstawania pseudopojemności

interkalacyjnej. γ - MnO_2 charakteryzuje się złożonym mechanizmem magazynowania ładunku, który obejmuje zarówno procesy interkalacyjne, polegające na wnikaniu jonów do struktury krystalicznej materiału, jak i reakcje redoks zachodzące na powierzchni oraz wewnątrz objętości materiału aktywnego. Taka kombinacja mechanizmów przyczynia się do zwiększenia pojemności właściwej i poprawy właściwości elektrochemicznych, co czyni γ - MnO_2 atrakcyjnym materiałem do zastosowań w urządzeniach do magazynowania energii, takich jak superkondensatory czy baterie. Z kolei w δ - MnO_2 magazynowanie ładunku zachodzi według mechanizmu adsorpcyjno-redoks. Warstwowa struktura δ - MnO_2 (birnesyt) pozwala na adsorpcję jonów na powierzchni i ich udział w reakcjach redoks, co skutkuje wysoką pseudopojemnością. Każda z tych form polimorficznych wykazuje unikalne właściwości elektrochemiczne, wpływając na wydajność i zastosowanie tlenków manganu w superkondensatorach i innych urządzeniach magazynujących energię [81,82,98]. Co więcej, związki spinelowe (np. Mn_3O_4 , Fe_3O_4 i Co_3O_4) wykazują właściwości zarówno pojemnościowe, jak i typu baterijnego (ang. *battery-like*) ze względu na przemiany fazowe, które zachodzą podczas cyklicznego ładowania i rozładowania.

Kolejną klasą materiałów wykorzystywanych w tego typu urządzeniach są polimery przewodzące prąd, takie jak polianilina (PANI), polipirol (PPY), politiofen (PTh) i poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen (PEDOT)) [99–101]. Efekty pseudopojemnościowe obserwowane są również w materiałach węglowych wzbogaconych w powierzchniowe grupy funkcyjne zawierające heteroatomy. Wprowadzenie wyżej wymienionych pierwiastków do materiału grafenowego modyfikuje jego strukturę elektronową, chemię powierzchni i właściwości elektrochemiczne, tym samym poprawiając pojemność i możliwości magazynowania energii [102–105].

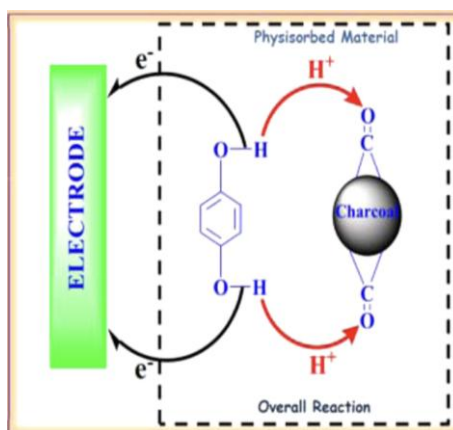
2.2.3 Kondensatory hybrydowe

Superkondensatory hybrydowe (ang. *Hybrid supercapacitors* - HSCs) reprezentują nową klasę elektrochemicznych urządzeń do magazynowania energii, które łączące cechy charakterystyczne zarówno dla tradycyjnych superkondensatorów, jak i akumulatorów [106,107]. Materiały elektrodowe wykorzystywane w tych układach to często kompozyty składające się z komponentów typowych dla superkondensatorów opartych na mechanizmie EDL i materiałów pseudopojemnościowych. W literaturze opisywane są zastosowania takich materiałów jak grafen, tlenki metali przejściowych (np. MnO_2 , Co_3O_4) i polimery przewodzące, które mogą jednocześnie oferować dużą powierzchnię właściwą istotną z punktu widzenia

mechanizmu EDL, a także centra aktywne elektrochemicznie, odpowiedzialne za reakcje redoks w mechanizmie pseudopojemności. Taka kombinacja właściwości pozwala na uzyskanie wysokiej pojemności właściwej i poprawę parametrów pracy urządzeń do magazynowania energii [81,108]. Synergiczne połączenie obu mechanizmów umożliwia wykorzystanie zalet charakterystycznych dla superkondensatorów i baterii — zwiększoną gęstość energii przy zachowaniu wysokiej gęstości mocy i długiej żywotności cyklicznej. Dzięki temu superkondensatory hybrydowe znajdują zastosowanie m.in. w przenośnej elektronice i pojazdach elektrycznych [63,109]. Pomimo oczywistych zalet, projektowanie hybrydowych superkondensatorów często wiąże się z rozwiązywaniem problemów wynikających z odmiennej kinetyki reakcji zachodzących na elektrodach o charakterze pojemnościowym i baterijnym. Ograniczona kinetyka reakcji faradajowskich w materiałach redoks może skutkować brakiem równowagi w bilansie ładunku między elektrodami, co wpływa na ogólną wydajność układu. Z tego powodu badane są różne strategie, takie jak optymalizacja morfologii materiałów elektrodowych i wykorzystanie struktur kompozytowych, które zwiększają przewodnictwo i transfer ładunku elektrycznego [110]. Oprócz poprawy właściwości materiałów, wybór elektrolitu odgrywa znaczącą rolę w charakterystyce elektrochemicznej układów hybrydowych. HSCs wykorzystujące reakcje redoks pochodzące z elektrolitu stanowią obiecujące podejście do zwiększania potencjalnej ilości magazynowanej energii elektrycznej. Dzięki wykorzystaniu zarówno ładunku zgromadzonego w EDL, jak i wynikającego z mechanizmu pseudopojemności, urządzenia te mogą osiągać wyższe wartości pojemności, większą gęstość energii oraz lepszą stabilność podczas długotrwałej pracy [111,112]. Elektrolity redoks zawierają związki, które mogą ulegać odwracalnym reakcjom utleniania i redukcji podczas cykli ładowania i rozładowywania (np. hydrochinon (HQ), bromek potasu (KBr) czy jodek potasu (KI)) [113–116]. Jednak wyzwania takie jak degradacja/utlenianie substancji redoks, problemy z samorozładowaniem i często złożoność składu elektrolitu muszą zostać rozważone, aby w pełni wykorzystać potencjał zaawansowanych hybrydowych systemów do elektrochemicznego magazynowania energii [111,117]. Sandhiya i inni [118] zastosowali materiał grafenowy domieszkowany siarką (TSGO) do badania wpływu związków redoks na uzyskiwaną gęstość energii. W tym celu kwas p-toluenosulfonowy i dyspersję GO, zmieszane w różnych proporcjach (1:2, 1:1 i 1:3 % mas.), poddali termicznej redukcji w temperaturze 400 °C przez 1 h, otrzymując produkty oznaczone jako TSGO (1:2), TSGO (1:1) i TSGO (1:3). Zawartość siarki w próbkach TSGO (1:1), TSGO (1:2) i TSGO (1:3) wynosi odpowiednio 1,5 %, 0,8 % i 0,4 % mas. Powierzchnia właściwa S_{BET} TSGO (1:2) wynosiła 112 m² g⁻¹. Niestety, brak danych dotyczących S_{BET} pozostałych

próbek uniemożliwia przeprowadzenie pełnej analizy porównawczej. Wartość pojemności symetrycznych układów opartych na elektrodach TSGO (1:2) przy gęstości prądu 1 A g^{-1} w $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ oraz w elektrolicie z dodatkiem $0,01 \text{ M HQ}$ wyniosła odpowiednio 250 i 300 F g^{-1} . Oprócz wzrostu wartości pojemności, zastosowanie dodatku elektrolitu redoks pozwoliło również na poszerzenie okna pracy urządzenia o $0,4 \text{ V}$ ($0-1,6 \text{ V}$ dla $0,01 \text{ M HQ}/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ w porównaniu do $0-1,2 \text{ V}$ dla $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Wzrost pojemności właściwej wynika głównie z obecności HQ - dodatku redoks, który bierze udział w reakcjach faradajowskich z jonami H^+ obecnymi w elektrolicie. Analiza krzywych GCD wykazuje wyraźne odstępstwo od idealnego trójkątnego profilu dla układu HQ/ H_2SO_4 , co potwierdza udział procesów redoks. Obliczona wartość gęstości energii dla superkondensatora pracującego w $0,01 \text{ M HQ}/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ i $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ wyniosła odpowiednio 27 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy $0,810 \text{ kW kg}^{-1}$ oraz 13 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy $0,625 \text{ kW kg}^{-1}$. Pomimo osiągania wyższych wartości gęstości energii, układ bazujący na elektrolicie redoks charakteryzuje się gorszą stabilnością pracy cyklicznej. Po $10\,000$ cyklach ładowania/rozładowania ogniwo z $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ wykazało 97% początkowej wartości pojemności, zaś układ z dodatkiem $0,01 \text{ M HQ}$ zachował 87% wyjściowej pojemności.

Singh i in. [119] przedstawili mechanizm magazynowania ładunku z udziałem HQ, który ulega odwracalnej reakcji redoks polegającej na utlenieniu do benzochinonu i redukcji z powrotem do hydrochinonu (Rys. 12). W trakcie tego procesu dochodzi do wymiany elektronów z elektrodą i protonów (H^+) z roztworu elektrolitu. W układzie obecny jest również materiał węglowy zawierający grupy tlenowe ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), które mogą uczestniczyć w reakcjach redoks poprzez przyjmowanie lub oddawanie protonów. Powierzchnia węglowa umożliwia dodatkowo sorpcję cząsteczek hydrochinonu, stabilizując ich obecność w pobliżu elektrody i wspomagając efektywność elektrochemicznych.



Rys. 12. Schemat sorpcji fizycznej hydrochinonu na węglu aktywnym [119].

2.3 Gęstość energii i mocy superkondensatorów

Z aplikacyjnego punktu widzenia, gęstość energii jest najważniejszym parametrem opisującym pracę superkondensatorów, odzwierciedlającym ilość energii zmagazynowanej na jednostkę masy (Wh kg^{-1}) lub objętości (Wh l^{-1}). Maksymalna gęstość energii (E) superkondensatora można wyrazić za pomocą wzoru [58]:

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad (2)$$

gdzie: C jest pojemnością właściwą (F g^{-1}), a U jest napięciem pracy urządzenia w woltach (V). Opisana zależność wskazuje, że gęstość energii jest wprost proporcjonalna zarówno do pojemności właściwej, jak i kwadratu napięcia pracy kondensatora. Dlatego też zwiększenie któregokolwiek z tych parametrów prowadzi do znacznej poprawy gęstości energii [53,58,62,120]. Pojemność właściwa zależy od właściwości materiału elektrody, takich jak powierzchnia, porowatość i właściwości elektrochemiczne, obejmujące m.in. przewodnictwo elektryczne, stabilność w warunkach pracy oraz zdolność do zachodzenia odwracalnych reakcji redoks. Na przykład materiały wykazujące pseudopojemność, takie jak tlenki metali przejściowych (np. MnO_2 , V_2O_5) [78] i materiały domieszkowane heteroatomami [102,105], mogą znacznie zwiększyć pojemność właściwą w porównaniu z tradycyjnymi materiałami, jakimi są węgle aktywne. Ważna jest również wtedy stabilność materiałów elektrodowych. Muszą one być zaprojektowane tak, aby wytrzymywać zwiększone obciążenia prądowe bez degradacji elektrody [65,121].

Rozpatrując superkondensator jako układ szeregowo połączonych dwóch kondensatorów i zakładając, że elektrolit jest rozcieńczonym roztworem, całkowita pojemność urządzenia opisywana jest zależnością [58]:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (3)$$

gdzie: C_T – całkowita pojemność układu, C_1 – pojemność pierwszej elektrody, C_2 – pojemność drugiej elektrody.

W przypadku elektrolitów o wysokim stężeniu lub cieczy jonowych wzory te nie są odpowiednie ze względu na silne oddziaływania kulombowskie między cząsteczkami [122–124].

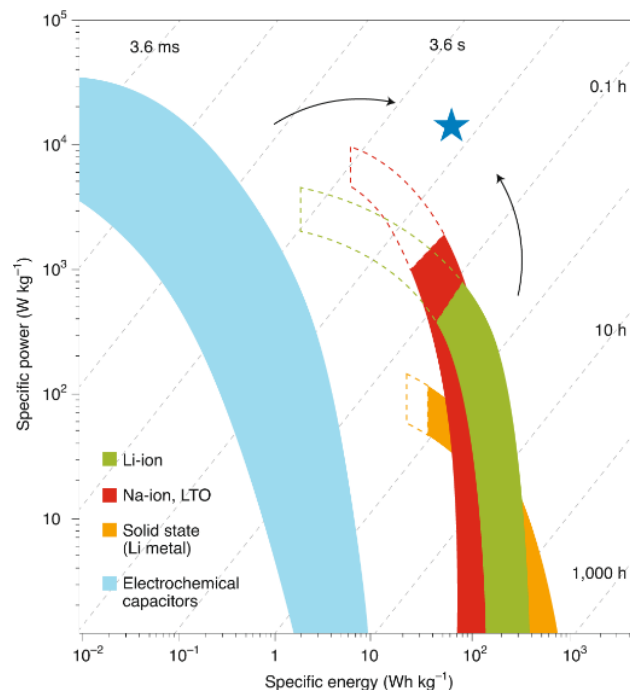
Ponieważ gęstość energii jest proporcjonalna do kwadratu napięcia (wzór (1)), niewielki wzrost napięcia pracy może prowadzić do znacznego wzrostu gęstości energii. W tym celu stosowane są elektrolity organiczne zapewniające stabilną pracę w szerszych oknach w porównaniu z elektrolitami wodnymi, co pozwala na wyższe napięcia robocze [122].

Kolejnym bardzo istotnym parametrem jest gęstość mocy, która określa szybkość, z jaką energia może być dostarczana. Jest zazwyczaj wyrażana w watach na kilogram ($W\ kg^{-1}$) i jest kluczowa w zastosowaniach wymagających szybkiego rozładowania energii, takich jak pojazdy elektryczne. Zgodnie ze wzorem na obliczanie gęstości mocy (P) [58]:

$$P = \frac{E}{t} \quad (4)$$

gdzie: E to zmagazynowana energia ($Wh\ kg^{-1}$), a t to czas potrzebny na rozładowanie tej energii (h), gęstość mocy jest wprost proporcjonalna do zmagazynowanej energii i odwrotnie proporcjonalna do czasu rozładowania. Stąd też optymalizacja charakterystyki rozładowania superkondensatorów ma kluczowe znaczenie dla zwiększenia gęstości mocy [53,120].

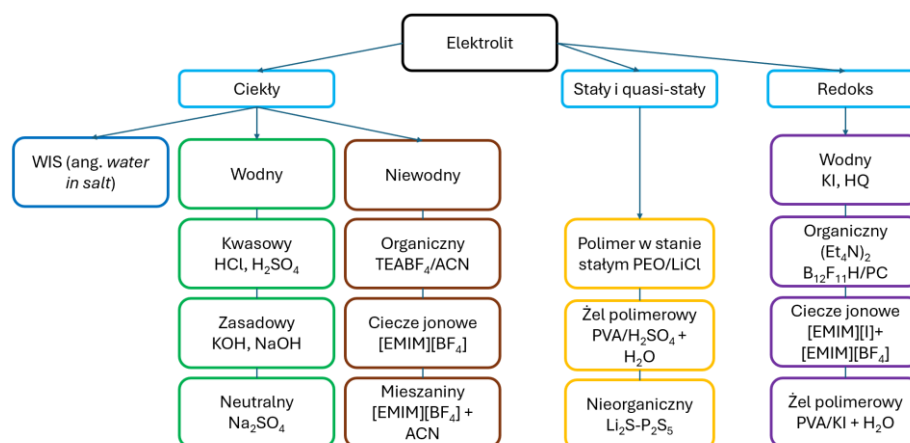
Kompromis między gęstością energii a gęstością mocy jest dobrze znanym wyzwaniem w technologii superkondensatorów. Wraz ze wzrostem gęstości energii gęstość mocy może się zmniejszać, ponieważ dłuższy czas ładowania i rozładowania ogranicza szybkość przepływu energii. Zależność tę przedstawia wykres Ragona (Rys. 13) ilustrujący, jak gęstość energii i gęstość mocy zmieniają się w różnych urządzeniach do magazynowania energii [53,62,125]. Celem rozwoju technologii kondensatorów elektrochemicznych jest opracowanie układu z gęstością energii porównywalną z bateriami, przy jednoczesnym zachowaniu wysokich parametrów gęstości mocy urządzenia. W dzisiejszych czasach oprócz skupiania się na parametrach typowo technicznych, coraz większą wagę przywiązuje się do aspektów ekologicznych, stąd też próby opracowania rozwiązań jak najmniej szkodzących środowisku.



Rys. 13. Wykres Ragona dla różnych elektrochemicznych systemów magazynujących energię [125].

2.4 Elektrolity stosowane w superkondensatorach

Elektrolity stosowane w superkondensatorach bazują głównie na rozpuszczalnikach organicznych i wodnych (Rys. 14), a każdy rodzaj elektrolitu posiada zalety i wady wpływające na ogólną charakterystykę elektrochemiczną superkondensatorów [53,62,120].



Rys. 14. Podział elektrolitów stosowanych w superkondensatorach [126].

W przypadku wiodących firm na rynku, takich jak Maxwell Technologies, Nippon Chemi-Con, Skeleton czy Panasonic, szczegółowe informacje na temat używanych elektrolitów nie są publicznie dostępne z uwagi na tajemnicę handlową. Wiadomo jednak, że w technologii superkondensatorów powszechnie stosuje się elektrolity organiczne, ze względu na ich

korzystne właściwości elektrochemiczne. Komercyjnie dostępne urządzenia wykorzystują głównie elektrolity takie jak tetrafluoroboran tetraetyloamonu (TEABF_4) [127,128], heksafluorofosforan litu (LiPF_6) [129] i heksafluoroarsenian litu (LiAsF_6) rozpuszczone w związkach organicznych, m.in. w acetonitrylu (ACN) lub węglanie propylenu (PC) [53,126]. Najważniejszą zaletą wymienionych elektrolitów jest wysoka stabilność elektrochemiczna w szerokim zakresie napięć do 2,6-2,9 V [126]. Niemniej jednak, elektrolity te posiadają dużo niższe przewodnictwo jonowe w porównaniu do elektrolitów wodnych, co skutkuje słabą propagacją ładunku. Stosowane rozpuszczalniki organiczne wywierają negatywny wpływ na środowisko naturalne, ponieważ są substancjami toksycznymi i wymagają szczególnych warunków produkcyjnych z powodu łatwopalności i wrażliwości na wilgoć, co wymusza stosowanie atmosfery inertyjnej [55,120,126].

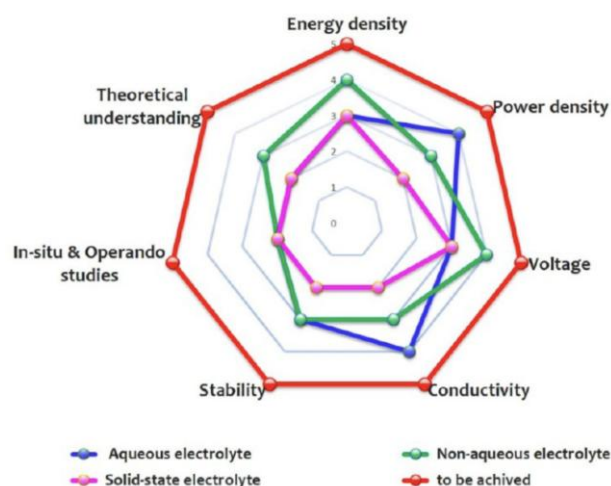
Jednak w skali laboratoryjnej najczęściej stosowane elektrolity to wodne roztwory kwasów, zasad i soli. Zaletami elektrolitów wodnych są wysoka przewodność jonowa, niski koszt, niewielkie oddziaływanie na środowisko i brak konieczności stosowania atmosfery inertyjnej podczas budowy układu [55,126]. Typowe przykłady obejmują roztwory wodne KOH [41,84,85,87,130] i H_2SO_4 [91,93,99,131,132]. Obydwa elektrolity zapewniają dobrą zwilżalność powierzchni materiału elektrodowego, co korzystnie wpływa na pojemność właściwą układu. Jednak napięcie robocze jest ograniczone do około 1 V ze względu na rozkład wody, co ogranicza uzyskiwane wysokie wartości gęstości energii [120]. Teoretyczna wartość potencjału rozkładu wody wynosi 1,23 V. Co więcej roztwory te powodują korozję, co zmniejsza możliwości długiej pracy cyklicznej układów [126]. Mniej agresywną alternatywą są elektrolity neutralne oparte na roztworach soli, na przykład Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , LiNO_3 i KCl [79,80,87,124,133]. Osobną grupą, coraz częściej spotykaną są rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (ang. DES - *deep eutectic solvents*) i elektrolity typu woda w soli (ang. WIS- *water-in-salt*) [126]. DES umożliwiają wyższe napięcia pracy łącząc jednocześnie bezpieczeństwo i niskie koszty [134–137]. Elektrolity typu WIS zachowują zalety układów wodnych, umożliwiając jednak znacznie szersze okno stabilnej pracy układu, często nawet do około 3,0 V [138–141].

Coraz większą popularnością cieszą się ciecze jonowe, czyli sole, które są cieciami w temperaturze pokojowej, co rozwiązuje problem użycia rozpuszczalnika. Są atrakcyjne jako elektrolity do superkondensatorów ze względu na szerokie okno pracy i niską lotność, co przekłada się na wysoką stabilność pracy w podwyższonej temperaturze [69,123,126]. Zastosowanie EMIM TFSI (1-etylo-3-metyloimidazoliowy bis(trifluorometylosulfonyl)imid)

znacznie poprawia osiągnięte wartości gęstości energii w związku z możliwością pracy w szerszym oknie potencjału. Ciecz jonowa na bazie piroolidyny - imide -Pyr 13 TFSI (N-metylo-N-propylpyrrolidynowy bis(trifluorometylosulfonyl)imid) zapewnia bezpieczną pracę przy napięciach przekraczających 3,5 V [69,122,123,142,143].

Warto wspomnieć też o elektrolitach polimerowych, w szczególności elektrolitach żelowych, które łączą właściwości elektrolitów stałych i ciekłych, zapewniając stabilność mechaniczną przy jednoczesnym zachowaniu dobrej przewodności jonowej. Zmniejszają one ryzyko wycieku, co zwiększa bezpieczeństwo użytkowania, dzięki czemu elektrolity te są szczególnie odpowiednie wszędzie tam, gdzie występuje konieczność utrzymania dobrych parametrów mechanicznych [144–146].

Jak wcześniej wspomniano, elektrolit stanowi jeden z kluczowych elementów superkondensatora elektrochemicznego, mający bezpośredni wpływ na jego gęstość energii, gęstość mocy i ogólną wydajność urządzenia. Parametry elektrolitu, takie jak przewodnictwo jonowe, szerokość okna potencjału elektrochemicznego, ruchliwość jonów i stabilność termiczna, należą do głównych czynników decydujących o efektywności działania superkondensatora. W związku z tym istotne jest szczegółowe poznanie zachowania elektrolitu i mechanizmów oddziaływań chemicznych zarówno w jego objętości, jak i na granicy faz elektroda–elektrolit. Uwzględniając te aspekty, Rys. 15 przedstawia aktualny stan wiedzy, najnowsze osiągnięcia i ograniczenia dotyczące elektrolitów, a także wskazuje kierunki przyszłego rozwoju w kontekście kluczowych kryteriów wydajności superkondensatorów.



Rys. 15. Przegląd aktualnych osiągnięć i przyszłych kierunków rozwoju elektrolitów stosowanych w superkondensatorach [111].

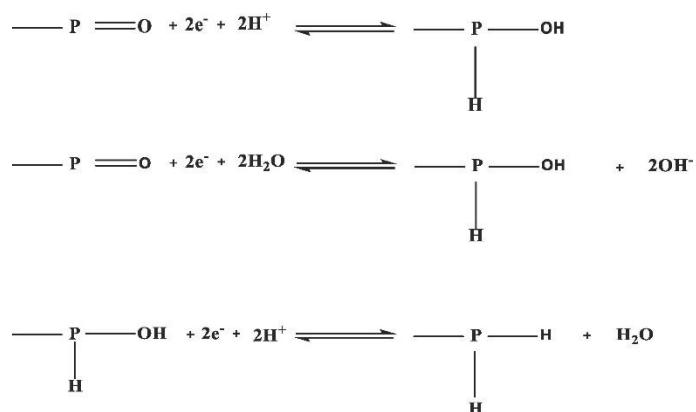
2.5 Materiały elektrodowe superkondensatorów

Materiały elektrodowe są kluczowym elementem kondensatorów elektrochemicznych, ponieważ w największym stopniu determinują właściwości tych urządzeń. W zastosowaniach komercyjnych najczęściej wykorzystywanym materiałem elektrodowym jest węgiel aktywny. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad alternatywnymi materiałami węglowymi, które mogą wykazywać lepsze właściwości elektrochemiczne. Wśród nich materiały grafenowe i ich kompozyty są szczególnie obiecujące. W połączeniu z nowatorskimi technikami syntezy, materiały te wykazują znaczący potencjał do zastosowania w zaawansowanych systemach magazynowania energii, oferując poprawę parametrów takich jak pojemność właściwa, przewodnictwo elektryczne i stabilność cykliczna.

Doniesienia literaturowe dotyczące syntezy materiałów grafenowych do zastosowania w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii podkreślają konieczność opracowania nowych materiałów i optymalizacji ich właściwości. Najczęściej stosowane podejścia to tworzenie kompozytu materiału grafenowego z tlenkami metali lub polimerami, funkcjonalizacja rGO lub domieszkowanie warstw grafenowych heteroatomami (azot, siarka, fosfor i bor). Celem domieszkowania jest poprawa właściwości elektrycznych i zwiększenie pojemności właściwej superkondensatorów, głównie poprzez mechanizmy pseudopojemności. Siarka, fosfor i bor tworzą dodatkowe centra aktywne, wpływają na lokalną polaryzację powierzchni i zwiększają zdolność adsorpcyjną jonów elektrolitu. Dodatkowo, azot poprawia przewodnictwo elektryczne i tworzy aktywne miejsca do magazynowania ładunku [147,148]. Modyfikacja rGO poprzez wprowadzenie tlenków metali, takich jak tlenek cyny, manganu, żelaza, wolframu, a także tworzenie kompozytów rGO z polimerami przewodzącymi (PPy, PANI, PTh, PEDOT) poprawiają właściwości elektrochemiczne elektrod superkondensatorów z powodu dodatkowych efektów związanych z odwracalnymi reakcjami redoks i utworzenia elektrochemicznie aktywnych miejsc do magazynowania ładunku elektrycznego [82,101,149,150]. Domieszkowanie heteroatomami jest skuteczną metodą odznaczającą się niskim kosztem, skalowalnością i wysoką wydajnością. Wprowadzone do struktury pierwiastki mogą wiązać się z atomami węgla, oddając lub współdzieląc elektrony walencyjne, co zwiększa przewodnictwo materiału oraz tworzy elektrochemicznie aktywne miejsca i defekty w warstwach grafenowych. W rezultacie nośniki ładunku w miejscach aktywnych bezpośrednio uczestniczą w reakcjach chemicznych, zwiększając zdolności katalityczne w konwersji energii [47,151].

2.6 Domieszkowanie materiałów grafenowych fosforem

W 2025 roku pojawiło się pierwsze opracowanie, w którym autorzy proponują konkretnie sformułowane reakcje redoks zachodzące z udziałem grup fosforowych (np. P–O, P=O) podczas pracy superkondensatora w elektrolicie kwaśnym [152]. Przedstawiono je na Rys. 16.



Rys. 16. Reakcje grup fosforowych zachodzące w supekondensatorze pracującym w elektrolicie kwaśnym zaproponowane przez Srinivasan i in. [152].

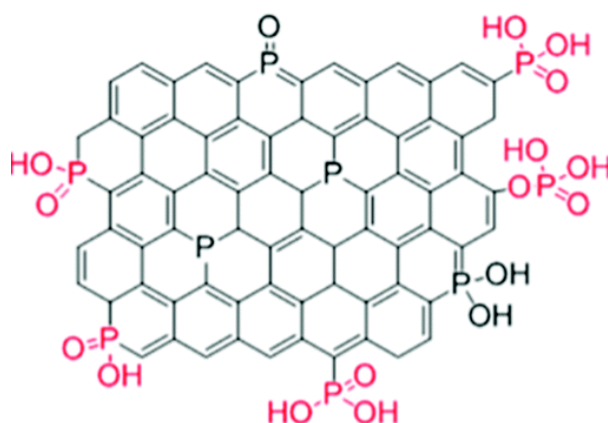
Jak sami autorzy zaznaczają są to „możliwe mechanizmy” i wciąż dominuje tendencja do interpretacji procesów elektrochemicznych na podstawie ogólnych korelacji pomiędzy obserwowanymi zjawiskami elektrochemicznymi, takich jak piki na krzywych CV z obecnością grup funkcyjnych zawierających fosfor, głównie P=O, P–O i P–C. Brakuje natomiast w większości publikacji precyzyjnego zdefiniowania reakcji redoks w postaci równań chemicznych. Mechanizmy te są zazwyczaj postulowane na podstawie badań metodami CV, FTIR i XPS, jednak mają one charakter interpretacyjny i teoretyczny, a nie wynikają z jednoznacznych dowodów eksperymentalnych. Co więcej, w niektórych pracach obecność reakcji redoks przypisuje się połączeniom fosforu, podczas gdy prawdopodobnie piki pochodzą od grup tlenowych, na przykład chinonowych, które nakładają się z procesami zachodzącymi na grupach P–O/P=O, co może prowadzić do błędnej interpretacji.

Ponadto, wielu autorów nie przedstawia pełnej charakterystyki chemicznej i fizykochemicznej materiału, co utrudnia wiarygodne powiązanie struktury i chemii powierzchni z właściwościami elektrochemicznymi. Pojawienie się pierwszych prób formalnego opisu reakcji redoks grup fosforowych wskazuje jednak, że obszar ten dynamicznie się rozwija, a dokładniejsze zrozumienie mechanizmów zachodzących w materiałach domieszkowanych fosforem staje się coraz bardziej realne.

Wszystkie te przesłanki stanowiły podstawę do podjęcia badań nad materiałami grafenowymi domieszkowanymi fosforem, ze szczególnym uwzględnieniem ich struktury, chemii powierzchni i potencjalnych mechanizmów redoks.

Pośród pochodnych grafenu głównym obszarem zainteresowań jest grafen domieszkowany kowalencyjnie, do którego celowo wprowadza się kontrolowaną ilość heteroatomów, tak aby zoptymalizować właściwości materiału węglowego. W porównaniu z innymi podejściami, takimi jak funkcjonalizacja i tworzenie kompozytów, domieszkowanie grafenu jest wyjątkowo skuteczne, ponieważ niewielka ilość domieszki może znacząco poprawić właściwości materiału. Dodatkowo środki domieszkujące można wprowadzać do struktury prekursora grafenowego przy użyciu opisywanych w poprzednim rozdziale metod syntezy, a większość modyfikowanych materiałów grafenowych jest bardzo stabilna dzięki obecności trwałych wiązań chemicznych [153]. Oprócz domieszkowania borem i azotem warstw grafenowych, z powodzeniem można przyłączyć również inne niemetale, aby zmienić ich strukturę elektronową, jednak zastosowanie wspomnianego materiału węglowego domieszkowanego fosforem w superkondensatorach nie jest szeroko badane. Otrzymanie grafenu domieszkowanego fosforem uważa się za trudne, ponieważ duży rozmiar atomu P utrudnia jego wbudowanie do heksagonalnej sieci węglowej. Dlatego rzadko odnotowuje się doniesienia naukowe o takich materiałach w porównaniu z materiałami domieszkowanymi innymi heteroatomami jak azot i bor [92,130,154]. Fosfor jest w tej samej grupie (15) co azot, jednakże przy większym promieniu atomowym w porównaniu do atomu węgla i azotu, atom fosforu powoduje większe odkształcenia strukturalne związane z utworzeniem się struktury tetragonalnej [155]. Ze względu na większy promień atomowy, a także niższą elektroujemność atomów fosforu niż atomów węgla, w materiałach węglowych domieszkowanych fosforem można zaobserwować obecność defektów struktury i zmiany gęstości ładunku elektrycznego węgla, co w rezultacie może wpływać na właściwości pojemnościowe materiału [156]. W szczególności domieszkowanie fosforem zwiększa gęstość nośników ładunku w materiale ze względu na udział elektronów fosforu w strukturze elektronów π grafenu. Jak dotąd związek między fosforowymi grupami funkcyjnymi a źródłem fosforu jest niewyjaśniony, a wpływ różnych domieszek fosforu i zawartości tego pierwiastka na właściwości elektrochemiczne materiału grafenowego nie został szczegółowo zbadany. W literaturze opisano obecność grup takich jak P-C, C-P-O czy C-P=O w materiałach węglowych domieszkowanych fosforem. Wstępne badania wykazały, że grupy funkcyjne w połączeniach P-C i P-O mogą być odpowiedzialne za zwiększenie całkowitej gęstości energii poprzez odwracalne reakcje redoks

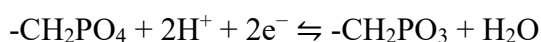
[93,131,157]. Spośród nich to przede wszystkim grupy P–O uznaje się za kluczowe dla poprawy właściwości superkondensatorów. Zgodnie z badaniami Fan i in. [156] obecność tlenu również wpływa na proces domieszkowania materiału fosforem. Grafen domieszkowany fosforem z użyciem kwasu fitowego charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością grup P–O (69 %) niż materiały otrzymane z fosforanem potasu (47 %) czy kwasem ortofosforowym (42 %), co przekłada się na większą pojemność właściwą. Fan i in. [156] sugerują, że zwiększenie pojemności właściwej materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem może być tłumaczone poprzez dwa mechanizmy. Po pierwsze, różnica w elektrojemności i promieniu atomowym między atomami węgla i fosforu powoduje, że rozkład ładunku w strukturze grafenowej ulega zaburzeniu prowadząc do pojawienia się lokalnych dipoli. Polaryzacja warstw grafenowych może sprzyjać adsorpcji jonów z elektrolitu tworząc więcej miejsc aktywnych, co zwiększa efektywną powierzchnię właściwą. W konsekwencji przekłada się to na lepszą zdolność magazynowania ładunku, przejawiającą się poprawą parametrów elektrochemicznych superkondensatora, takich jak pojemność [158,159]. Atomy fosforu tworzące wiązania P–C i P–O są zazwyczaj zlokalizowane na krawędziach struktury węglowej lub w miejscach defektów, co sprzyja powstawaniu elektrochemicznie aktywnych grup fosforowych i wiąże się z występowaniem efektu pseudopojemnościowego (Rys. 17). Wysoka zawartość grup P–O prowadzi do silniejszych deformacji płaszczyzn grafenowych oraz lokalnych zaburzeń sieci, co sprzyja intensyfikacji procesów faradajowskich. Jednocześnie grupy fosforowo–tlenowe mogą być rozmieszczone pomiędzy warstwami grafenu, ograniczając ich agregację i zwiększając dostępność powierzchni, a w konsekwencji pojemność elektrochemiczną materiału.



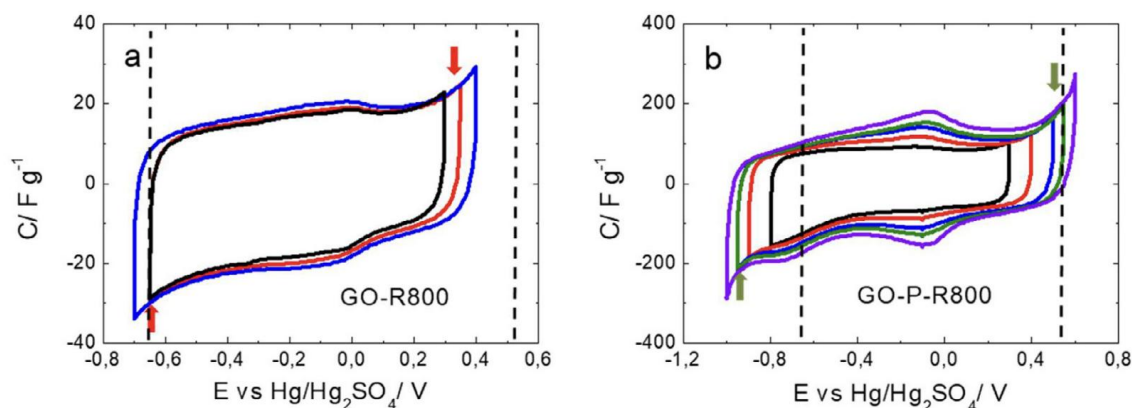
Rys. 17. Model struktury rGO domieszkowanego fosforem [160].

Powszechnie stosowanymi metodami syntezy materiałów grafenowych domieszkowanych heteroatomami są metody wysokotemperaturowej obróbki, hydrotermalne i elektrochemiczne. Wszystkie te metody wymagają użycia węgla (np. grafenu, tlenku grafenu lub tlenku grafitu) [104,131,137] i źródła fosforu (trifenylfosfina, kwas fitowy, kwas fosforowy, fosfor elementarny) [94,156,161–163]. Pionierami w syntezie materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem byli Karthika i in. [94], którzy otrzymali taki materiał w procesie aktywacji rGO kwasem fosforowym w temperaturze 220 °C. Widmo FTIR tego materiału (PREGO - *phosphorus-doped reduced exfoliate graphene oxide*) ujawniły obecność fosforu głównie w postaci połączeń z tlenem. Pasma w zakresie 1070–1100 cm⁻¹ wskazują na obecność wiązań typu P–O–P, natomiast sygnały w przedziale 900–1000 cm⁻¹ odpowiadają obecności fosforu w formach P–O, P–OH, PO₂ i PO₃, związanych ze strukturami polifosforanowymi i kompleksami fosforanowo-grafenowymi. Dodatkowo, pasmo przy 1580–1600 cm⁻¹ przypisano drganiom C=C w pierścieniu aromatycznym, co potwierdza częściowe przywrócenie struktury grafenowej w PREGO. Niestety w pracy nie zamieszczono informacji o strukturze porowatej i zawartości fosforu w domieszkowanym materiale. PREGO pracował w oknie potencjału 0-1,0 V i wykazywał bardzo wysoką wartość pojemności właściwej wynoszącą 431 F g⁻¹ i gęstość energii 59 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 9 kW kg⁻¹. Po 5000 cyklach ładowania-rozładowania przy gęstości prądu 10 mA cm⁻² nie zaobserwowano obniżenia pojemności. Wykazano znaczną poprawę właściwości pojemnościowych w stosunku do materiału, który nie był domieszkowany fosforem. Moreno-Fernandez i in. [93] otrzymali GO-P-R używając tego samego źródła fosforu. W pierwszym etapie do dyspersji GO o stężeniu 4 mg cm⁻³ dodano kwas fosforowy i syntezę prowadzono w warunkach hydrotermalnych w temperaturze 80 °C przez 18 h. Następnie przeprowadzono liofilizację, a otrzymany GO-P poddano termicznej redukcji w temperaturze 400 i 800°C otrzymując odpowiednio GO-P-R400 i GO-P-R800. Przeprowadzono również obróbkę cieplną GO w tych samych temperaturach, aby otrzymać materiały referencyjne GO-R400 i GO-R800. Analizując dane z XPS, FTIR i NMR zaobserwowano istotny wpływ temperatury obróbki termicznej na strukturę chemiczną GO-P-R. Skład powierzchniowy określony na podstawie analizy XPS wskazuje na wyraźną różnicę w stosunku zawartości węgla do tlenu między próbkami redukowanymi w różnych temperaturach. Dla GO-P-R400 stwierdzono niższą zawartość węgla (46 % at.), a wyższą zawartość tlenu (42 % at.) w porównaniu do GO-P-R800, w której udział węgla wynosił 74 % at., a tlenu 17 % at. Opisaną wyżej metodą wbudowano fosfor w strukturę materiałów GO-P-R400 i GO-P-R800 w ilości odpowiednio 10 i 3 % at. W GO-P-R400 dominują grupy fosforanowe związane z matrycą węglową wiązaniem pojedynczym C-O-P, podczas gdy

bardziej stabilne grupy fosforanowe i fosfonianowe w połączeniach C-P=O występują w GO-P-R800. Obydwa domieszkowane materiały charakteryzują się bardzo niską powierzchnią S_{BET} odpowiednio 4 i 9 m² g⁻¹, znacznie niższą od materiałów niedomieszkowanych fosforem (28 i 58 m² g⁻¹). Zmniejszenie stopnia rozwinięcia struktury porowatej prawdopodobnie jest związane z blokadą mikroporów przez grupy funkcyjne zawierające fosfor. Przeprowadzone badania elektrochemiczne w 3-elektrodowym układzie w 1 M H₂SO₄ wykazały, że obecność fosforu poszerza okno pracy układów opartych na GO-R400 i GO-R800 z odpowiednio 1,2 i 1,0 do 1,5 V dla GO-P-R400 i GO-P-R800. W przypadku materiałów niemodyfikowanych fosforem wyższą pojemność właściwą GO-R400 (47 F g⁻¹) w porównaniu z GO-R800 (17 F g⁻¹) można przypisać większej zawartości grup redoks typu chinon/hydrochinon. Obecność tych grup potwierdzają piki redoks obserwowane na krzywych CV, które ulegają wyraźnemu wzmocnieniu w przypadku GO-P-R400. Pomimo zbliżonej pojemności właściwej do GO-R400 (~50 F g⁻¹) przy niskich szybkościach skanowania, GO-P-R400 wykazuje się znacznie lepszymi parametrami elektrochemicznymi przy wyższych szybkościach, co można przypisać poprawionej zwilżalności wynikającej z obecności fosforu. Wpływ domieszkowania fosforem jest bardziej wyraźny w przypadku materiału grafenowego otrzymanego w temperaturze 800 °C. Pojemność właściwa wzrasta siedmiokrotnie, z 17 F g⁻¹ dla GO-R800 do 115 F g⁻¹ dla GO-P-R800. Wyższa temperatura skutkuje nie tylko wzrostem pojemności właściwej, ale również lepszą charakterystyką przy zwiększonych szybkościach skanowania. Może to mieć związek z usunięciem słabo związanych grup tlenowych i fosforanowych oraz z utworzeniem stabilnych grup funkcyjnych z wiązaniami typu C-P=O, które przyczyniają się do poprawy zwilżalności powierzchni i efektywności procesów redoks. Podczas prób poszerzania okna potencjału pracy dla GO-P-R800 do zakresu od -0,95 do 0,55 V obserwowano wzrost intensywności pików przy -0,1 V, które przypisuje się reakcjom redoks grup chinonowych. Zaobserwowano również dodatkowy pik przy około -0,90 V. Efekt ten, dla nieporowatego GO-P-R800, może być częściowo związany z reakcją redoks grup fosforanowych do fosfonianowych, zgodnie z następującym równaniem [66]:



Potencjał reakcji pokrywa się ze standardowym potencjałem redukcji analogicznej reakcji nieorganicznej $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. W praktyce GO-P-R800 w 1 M H₂SO₄ może być bardziej obiecujący niż GO-R800 do magazynowania energii ze względu na wyższą pojemność i szersze okno stabilności elektrochemicznej (Rys. 18).

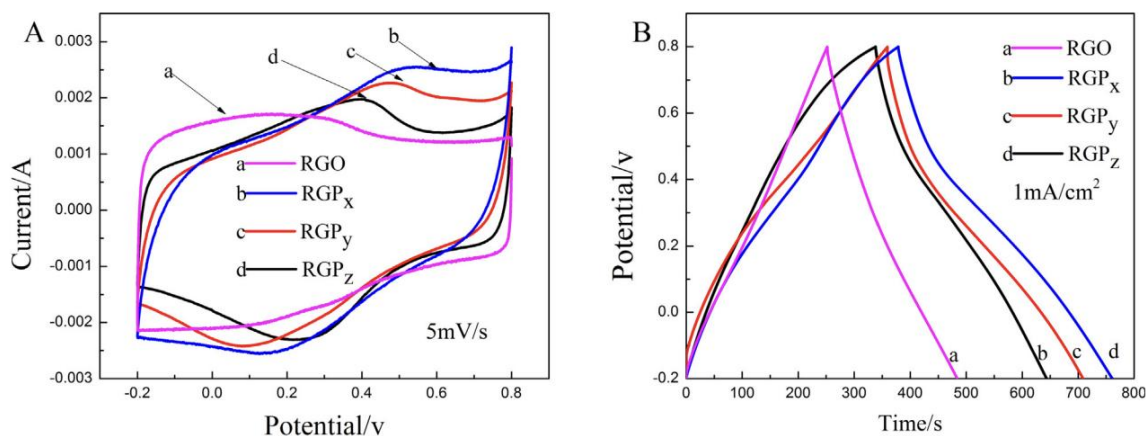


Rys. 18. Krzywe CV zarejestrowane przy szybkości skanowania 5 mV s^{-1} dla: (a) GO-R800 i (b) GO-P-R800. Przerywane linie pionowe odpowiadają termodynamicznemu potencjałom rozkładu wody [93].

W celu określenia potencjału aplikacyjnego GO-R800 i GO-P-R800 jako elektrod, zbudowano symetryczne ogniwa dwuelektrodowe w roztworze $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Układ z GO-P-R800 wykazuje znacząco wyższą gęstość energii przy niskiej gęstości mocy, osiągając 8 Wh kg^{-1} , co stanowi wartość szesnastokrotnie większą niż dla materiału referencyjnego GO-R800 ($0,5 \text{ Wh kg}^{-1}$). Również przy wysokiej gęstości mocy rzędu $6,6 \text{ kW kg}^{-1}$, GO-P-R800 wykazuje lepszą charakterystykę dostarczając 5 Wh kg^{-1} , podczas gdy GO-R800 osiąga jedynie $0,07 \text{ Wh kg}^{-1}$. W pracy Wen i in. [131] zbadano wpływ różnych prekursorów węglowych, w tym GO, chemicznie zredukowanego grafenu (CRG) i termicznie zredukowanego grafenu (TRG), na efektywność domieszkowania fosforem. Spośród analizowanych materiałów, największą poprawę właściwości elektrochemicznych, takich jak pojemność i gęstość energii, uzyskano dla TRG, który wybrano do dalszych badań. W kolejnym etapie otrzymano materiał P-TRG poprzez termiczną obróbkę TRG w temperaturze $800 \text{ }^\circ\text{C}$ w obecności H_3PO_4 . Materiał referencyjny bez domieszkowania fosforem (TRG-800) wykazywał zawartość $95,9 \text{ } \%$ at. C i $4,1 \text{ } \%$ at. O. W przypadku próbki domieszkowanej fosforem (P-TRG) odnotowano zmniejszenie udziału węgla do $88,3 \text{ } \%$ at. przy jednoczesnym wzroście zawartości tlenu do $10,4 \text{ } \%$ at. i obecności fosforu na poziomie $1,3 \text{ } \%$ at. Analiza XPS wykazała, że fosfor występuje w trzech formach: w połączeniach z węglem (P-C), w grupach metafosforanowych ($[\text{PO}_3]^-$) i mających największy udział grupach pirofosforanowych ($[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$). Obecność tych grup jest wynikiem tworzenia się wiązań poprzecznych pomiędzy kwasem fosforowym a warstwami grafenowymi. Zaobserwowano również obniżenie powierzchni właściwej P-TRG ($118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) w porównaniu z materiałem niedomieszkowanym TRG-800 ($222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [93]. W celu pogłębionej oceny wpływu domieszkowania fosforem, P-TRG zastosowano jako materiał elektrodowy w symetrycznym superkondensatorze pracującym w $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Układ ten

charakteryzował się możliwością pracy w szerokim oknie potencjału wynoszącym 0-1,7 V i osiągnął gęstość energii 11,6 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,831 kW kg⁻¹. Dodatkowo, urządzenie zachowało 97 % pojemności początkowej po 5000 cykli pracy przy gęstości prądu 5 A g⁻¹.

Skuteczną strategią umożliwiającą jednocześnie wykorzystanie zalet rGO, poprawę transportu jonów elektrolitu dzięki trójwymiarowej strukturze porowatej i wprowadzenie fosforu w celu modyfikacji właściwości elektrochemicznych, jest synteza aerożeli grafenowych domieszkowanych fosforem. Tego typu materiały łączą wysoką przewodność elektryczną rGO z korzystnym wpływem domieszkowania fosforem na aktywność elektrochemiczną. Fan i in. [156] zsyntezowali P-rGO poprzez jednoczesną hydrotermalną redukcję GO i domieszkowanie, a jako źródła fosforu użyli kwasu fitowego (RGPx), diwodorofosforanu potasu (RGP_y) i kwasu fosforowego (RGP_z). Zaobserwowano wyraźne zmniejszenie zawartości węgla, odpowiednio, od 85,85 do 76,31 % at., przy jednoczesnym wzroście udziału tlenu z 13,20 do 21,42 % at. i fosforu z 0,94 do 2,28 % at. Dekonwolucja pasma XPS P2p wykazała obecność sygnałów odpowiadających wiązaniu P–C i P–O. Udział fosforu w połączeniach P–C w materiałach RGP_x, RGP_y i RGP_z zwiększała się z 30,6 do 58,3 % przy malejącym udziale połączeń P–O z 69,4 do 41,7 %. Sugeruje to, że większość atomów fosforu jest związana poprzez atomy tlenu, a jedynie niewielka część bezpośrednio z atomami węgla. Najwyższy udział wiązań P–O w RGP_x wynika z budowy chemicznej kwasu fitowego, który posiada sześć grup fosforanowych. W omawianej pracy [66] nie określono wpływu dopanta na strukturę porowatą produktu. Właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów zbadano w układzie trójelektrodowym w 1 M H₂SO₄. Pomiary cyklicznej woltamperometrii (CV) przeprowadzono przy szybkości skanowania 5 mV s⁻¹, natomiast testy galwanostaticznego ładowania-rozładowania (GCD) wykonano przy gęstości prądu 1 mA cm⁻² w oknie potencjału -0,2 – 0,8 V (Rys. 19). Największą powierzchnię pod krzywą CV zaobserwowano dla RGP_x, domieszkowanego kwasem fitowym, co świadczy o najwyższej pojemności elektrochemicznej w porównaniu z pozostałymi materiałami, co potwierdziły pomiary GCD. Niezależnie od użytego dopanta, krzywe CV pokazywały wyraźne piki redoks przy podobnych zakresach potencjału, co może sugerować, że rGO domieszkowany fosforem zapewnia odpowiedź grup redoks (P-C i P-O) wykazując właściwości pseudopojemnościowe.



Rys. 19. Krzywe CV (a) i GCD (b) dla RGPx, RGPy, RGPz i rGO [156].

Pojemności właściwe materiałów domieszkowanych kwasem fitowym (RGPx), dwuwodorofosforanem potasu (RGPy) i kwasem fosforowym (RGPz) są bardzo wysokie (odpowiednio 389, 351 i 318 $F g^{-1}$) ponad dwukrotnie wyższe od rGO niedomieszkowanego fosforem (150 $F g^{-1}$). Domieszkowanie materiałów grafenowych fosforem przyczynia się również do poprawy stabilności cyklicznej materiałów elektrody. Po 10 000 cykli ładowania i rozładowania uzyskano retencję pojemności dla RGPx, RGPy i RGPz odpowiednio 99,0 %, 89,6 % i 94,9 %, podczas gdy materiał referencyjny rGO wykazywał jedynie 77,6 % pojemności początkowej. Spośród zastosowanych dopantów najkorzystniejsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu kwasu fitowego jako prekursora fosforu. Jednakże potencjał RGPx jako materiał elektrody superkondensatora można określić jedynie w układzie dwuelektrodowym, a takich badań w pracy nie zaprezentowano.

Yu [163] zsyntezował P-rGO stosując GO i kwas fitowy oraz mieszaninę jodu i kwasu fosforowego jako środka redukującego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 10 h w celu wytworzenia hydrożelu grafenowego, który następnie poddano liofilizacji i obróbce cieplnej w temperaturze 900 °C. Powierzchnia właściwa P-AG była wyższa w porównaniu z niedomieszkowanym AG (391 vs. 305 $m^2 g^{-1}$). Autorzy jednak nie podali zawartości pierwiastków C, O, P w syntezowanych materiałach. Pojemność właściwa P-AG, wyznaczona w układzie trójelektrodowym w 1 M H_2SO_4 przy oknie potencjału 0-0,8 V, wynosiła 313 $F g^{-1}$ i była zdecydowanie wyższa niż dla materiału niedomieszkowanego (240 $F g^{-1}$). Chen i in. [161] zaproponowali syntezę z użyciem GO i elementarnego fosforu (fosfor czerwony). Do dyspersji GO dodano uprzednio zmielony do cząstek o rozmiarach 1–10 μm czerwony fosfor (RP), po czym do układu wprowadzono roztwór chitozanu jako stabilizator dyspersji i $NaBH_4$ jako reduktor. Otrzymaną zawiesinę poddano reakcji w warunkach hydrotermalnych w

temperaturze 100 °C przez 6 h, a produkt liofilizowano uzyskując materiał GP. W zależności od zastosowanego stosunku masowego RP:GO otrzymano: GP1 (RP:GO = 2:3), GP2 (RP:GO = 1:1) i GP3 (RP:GO = 2:1). Badania XRD wykazały obecność fosforu elementarnego w syntezowanych materiałach. Należy jednak zauważyć, że w publikacji nie ma informacji na temat ilości fosforu wbudowanego w strukturę materiału ani rodzaju grup fosforowych. Wartości S_{BET} dla rGO, GP1, GP2 oraz GP3 są bardzo niskie i wynoszą odpowiednio 55, 47, 34 i 23 m² g⁻¹. Ze wzrostem zawartości fosforu maleje powierzchnia właściwa S_{BET} i całkowita objętość porów co wskazuje, że nadmierna ilość nanocząstek fosforu sprzyja ich agregacji blokując dostęp do porów. Otrzymane materiały zawierające fosfor i niedomieszkowany rGO badano w układzie trójelektrodowym w 6 M KOH. Pojemność właściwa elektrod rGO i kompozytów GP o różnych stosunkach masowych RP:GO, zmierzona przy gęstości prądu 0,3 A g⁻¹, wynosiła 165 F g⁻¹ dla GP1, 89 F g⁻¹ dla GP2 i 78 F g⁻¹ dla GP3. Niestety badania dla materiału o największej pojemności (GP1), były przeprowadzone w wąskim oknie potencjału, od -0,6 do -0,01 V, co nie pozwoliło na osiągnięcie wysokich gęstości energii. Niemniej jednak, odnotowano pozytywny wpływ domieszkowania fosforem podczas badania stabilności cyklicznej. Po 6000 cyklach ładowania-rozładowania przy gęstości prądu 2 A g⁻¹, GP1 zachował 80,2 % początkowej pojemności, najwięcej ze wszystkich badanych układów.

Nie i in. [162] zdyspergowali GO i PhA w glikolu etylenowym, po czym mieszaninę poddano redukcji solwotermalnej w temperaturze 150 °C przez kilkanaście godzin. Otrzymany produkt (PGA) oczyszczono i poddano liofilizacji. Dla celów porównawczych przygotowano również niedomieszkowany aerożel grafenowy (UGA) według analogicznej procedury, pomijając dodatek PhA. W końcowym etapie wszystkie próbki poddano obróbce cieplnej w atmosferze argonu w temperaturze 700 °C przez 3 godziny. Dekonwolucja pasma XPS P2p potwierdziła obecność połączeń C-P i C-P=O w domieszkowanym materiale grafenowym (PGA). Autorzy nie podali składu pierwiastkowego w formie liczbowej, a jedynie stwierdzili, że intensywność pików O1s w próbkach PGA i UGA jest istotnie niższa w porównaniu do próbki GO, co sugeruje częściową eliminację grup tlenowych w procesie hydrotermalnym. Krzywe CV zarejestrowane w roztworze 0,5 M Na₂SO₄ dla próbek PGA i UGA wskazują na wyższą pojemność właściwą materiału PGA. Należy jednak zaznaczyć, że autorzy nie przedstawili wartości liczbowych pojemności dla tego porównania. Dalsze badania właściwości elektrochemicznych i testy stabilności cyklicznej przeprowadzono wyłącznie dla materiału PGA w roztworze 1 M Na₂SO₄. Warto zwrócić uwagę na niespójność w doborze elektrolitów. Początkowo przedstawiono wyniki badań w układzie trójelektrodowym pracującym w 6 M KOH, następnie zastosowano

elektrolit neutralny Na_2SO_4 o stężeniu 0,5 M, zaś w dalszych badaniach użyto roztworu o wyższym stężeniu (1 M), co może wpływać na interpretację wyników. Pomimo tych różnic, autorzy raportują, że po 10 000 cykli ładowania–rozładowania przy gęstości prądu 1 A g^{-1} w zakresie potencjału 0–1,0 V, pojemność właściwa układu opartego na PGA spadła z 225 do 197 F g^{-1} , co odpowiada zachowaniu 95 % początkowej pojemności. Wynik ten świadczy o bardzo dobrej stabilności cyklicznej materiału w warunkach pracy w 1 M Na_2SO_4 .

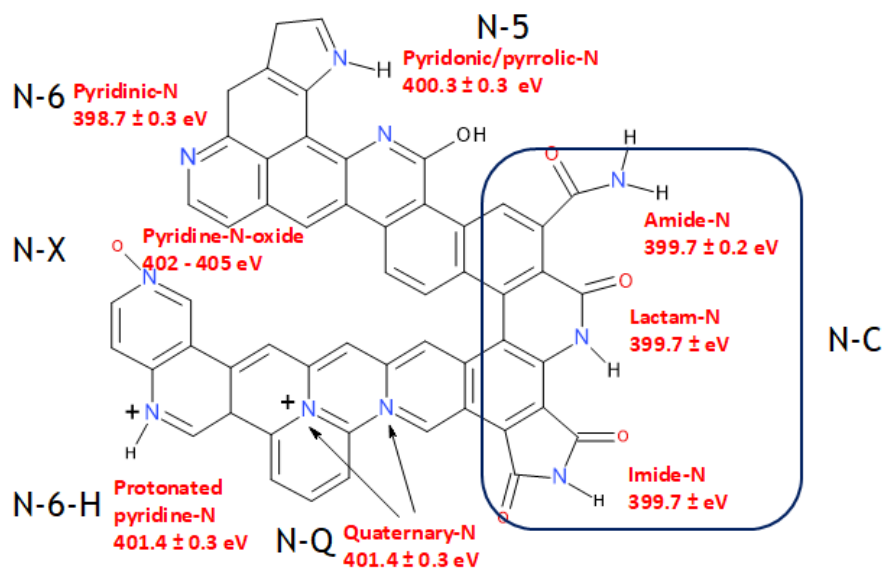
Analiza dostępnej literatury wskazuje, że określenie optymalnej zawartości fosforu w strukturze materiałów grafenowych nadal stanowi istotne wyzwanie badawcze. Sam proces domieszkowania fosforem nie jest trywialny zarówno pod względem kontroli ilości wprowadzanego pierwiastka, jak i otrzymania go w pożądanych grupach funkcyjnych. Choć obecność fosforu może prowadzić do wzrostu pojemności właściwej elektrod, to uzyskiwane wartości nadal są zbyt niskie by móc stosować te materiały w przemysłowej skali. Należy przy tym podkreślić, że zdecydowana większość doniesień literaturowych opiera się na badaniach prowadzonych w układzie trójelektrodowym, który służy głównie do charakterystyki właściwości materiałów elektrodowych. Tymczasem rzetelna ocena ich rzeczywistego zachowania jako elementów urządzeń magazynujących energię wymaga badań w konfiguracji dwuelektrodowej, bardziej adekwatnej do warunków pracy superkondensatorów. Dodatkowo, w przeciwieństwie do szeroko rozwiniętych badań nad materiałami domieszkowanymi azotem, w przypadku materiałów z fosforem brakuje systematycznych analiz teoretycznych, takich jak obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT), które mogłyby jednoznacznie określić wpływ poszczególnych typów wiązań fosforowych (np. C–P, P=O) na właściwości elektrochemiczne. W rezultacie, wiele publikacji koncentruje się raczej na azocie jako domieszce o lepiej poznanym wpływie na strukturę elektronową i aktywność redoks materiałów grafenowych, czyniąc z niego dominujący kierunek w rozwoju materiałów wzbogacanych w heteroatomy do zastosowań w superkondensatorach.

2.7 Domieszkowanie materiałów grafenowych azotem

Spośród heteroatomów o wielkości porównywalnej z atomem węgla, azot często stosowany jest jako dopant w strukturze warstw grafenowych, który skutecznie poprawia charakterystykę pojemnościową materiałów grafenowych [89,154,164–166]. Pomimo niewielkiej różnicy wielkości atomów, pierwiastki te różnią się konfiguracją elektronową (N: $1s^2 2s^2 2p^3$ i C: $1s^2 2s^2 2p^2$), a więc również liczbą elektronów — azot ma o 1 elektron więcej niż węgiel. Wraz z wprowadzeniem azotu struktura elektronowa grafenu ulega znaczącym zmianom,

ponieważ elektroujemność indukuje polaryzację chmury elektronowej. Prowadzi to do zwiększenia gęstości elektronów mogących przenosić ładunek w płaszczyznach grafenowych. Wprowadzenie atomów azotu do struktury warstwy grafenowej zwiększa liczbę elektronów w układzie zdelokalizowanych elektronów π , co prowadzi do zwiększonej przewodności elektrycznej [96,102]. Materiały węglowe zawierające azot wykazują lepszą zwilżalność, a polarne grupy funkcyjne obecne na powierzchni wykazują powinowactwo do rozpuszczalników o tej samej polarności, zwłaszcza w powszechnie stosowanych układach wodnych. Hydrofilowe grupy funkcyjne sprzyjają zwilżaniu elektrod, a następnie transportowi jonów, co powoduje, że wytrzymałość prądowa układów bazujących na tych materiałach jest zwiększona [154,167].

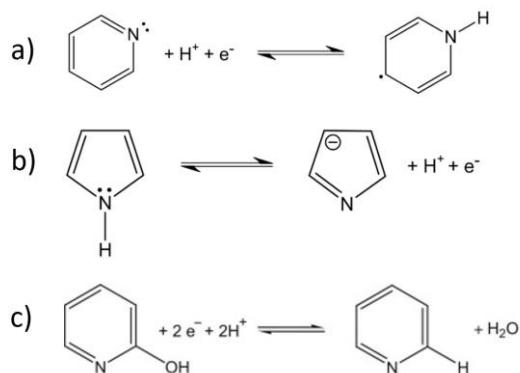
Azot w funkcjonalizowanych materiałach węglowych występuje w połączeniach pirydynowych (N-6), aminowych/amidowych/imidowych (N-C), pirolowych (N-5), jako azot czwartorzędowy (N-Q) i w postaci utlenionej pirydyny (N-X) (Rys. 20) [166,168–170]. Zawartość i dystrybucję grup azotowych określa się metodą XPS poddając dekonwolucji pasmo N1s.



Rys. 20. Model struktury zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego azotem [168].

Obecność azotu w warstwach grafenowych modyfikuje strukturę elektronową i hybrydyzację wiązań wpływając na właściwości materiałów węglowych. Pirydynowy azot to atom azotu, który tworzy wiązania kowalencyjne z dwoma atomami węgla w sześciocłonowym pierścieniu na krawędzi lub w miejscu defektu grafenu. Posiada wolną parę elektronów i oddaje jeden elektron p do układu π . W przypadku azotu pirolowego, atom azotu zastępuje atom węgla

pięciocłonowego pierścienia i oddaje dwa elektrony p do układu π . W przypadku powyższych połączeń prowadzi to do wysokiej mobilności ładunku, sprzyjającej reakcjom redoks i zwiększonej wydajności pojemnościowej [96,168,169]. Reakcje redoks dla azotu pirydynowego, pirolowego i w postaci utlenionej pirydyny zachodzące w elektrolicie kwaśnym przedstawiono na Rys. 21.



Rys. 21. Schematy reakcji grup azotowych w elektrolicie kwaśnym: N-6 (a), N-5 (b) i N-X (c) [105,171].

Azot czwartorzędowy (grafitowy) to atom N, który zastępuje atom węgla w sieci grafenowej i wiąże się z trzema atomami węgla w warstwie grafenowej, uczestnicząc w zdelokalizowanym układzie elektronów π [172,173]. Atomy azotu typu pirydynowego i pirolowego generują defekty strukturalne w płaszczyźnie grafenowej, natomiast azot grafitowy zachowuje integralność sieci sp^2 . Azot w połączeniach pirydynowych i pirolowych przyczynia się do zwiększenia pojemności właściwej wskutek efektu pseudopojemnościowego, podczas gdy azot grafitowy zwiększa gęstość nośników ładunku i poprawia przewodność elektryczną domieszkowanego materiału grafenowego [172].

Azot jako domieszka w strukturze grafenu jest przedmiotem badań w wielu pracach teoretycznych i eksperymentalnych. Dotychczasowe doniesienia obejmują syntezy z użyciem chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [174,175], procesy wspomagane mikrofalami [166,176], wygrzewania w wysokiej temperaturze oraz metody solwo- [154] i hydrotermalne [100,177–179].

Synteza grafenu domieszkowanego azotem metodą CVD jest prowadzona na foliach Cu i Pt, które charakteryzują się samoograniczającym trybem wzrostu. Proces wzrostu jest zbliżony do konwencjonalnej syntezy grafenu metodą CVD i obejmuje rozkład prekursorów, tworzenie form aktywnych, zarodkowanie grafenu i wzrost warstwy grafenowej na powierzchni metalu.

Domieszkowanie grafenu azotem metodą CVD można prowadzić dwoma sposobami: z użyciem oddzielnych prekursorów węgla (np. CH_4 , C_2H_4) [175] i azotu (np. NH_3 , N_2H_4) [180] lub związków zawierających oba pierwiastki, takich jak pirydyna, pirol czy melamina [174,175]. Podwyższone temperatury syntezy, zazwyczaj przekraczające 900–1000 °C, sprzyjają niemal całkowitej dekompozycji prekursorów azotu, co ogranicza efektywne wbudowywanie atomów N w strukturę grafenu. Należy jednak podkreślić, że w literaturze brak jest jednoznacznie zdefiniowanego progu temperaturowego, gdyż wartość ta jest silnie zależna od szeregu czynników (rodzaju prekursora, ciśnienia, czasu wygrzewania, struktury wyjściowej, gęstości defektów czy rodzaju podłoża). W konsekwencji stosowanie niższych temperatur syntezy (nawet w zakresie do 300 °C) sprzyja zachowaniu wiązań C–N i zwiększonej zawartości azotu w produkcie końcowym [174,181]. Mimo uzyskiwania materiałów o wysokim stopniu domieszkowania, metoda CVD nie jest szeroko stosowana w produkcji elektrod do superkondensatorów.

Alternatywną metodę wykorzystującą podwyższoną temperaturę, umożliwiającą zarówno domieszkowanie rGO atomami azotu, jak i jednoczesną redukcję GO zaproponowali Li i in. [180]. Otrzymali serię N-rGO w reakcji GO z amoniakiem w temperaturach 300 - 1100 °C. Stopień domieszkowania azotem zależał od temperatury procesu i ilości tlenowych grup funkcyjnych na krawędziach warstw grafenowych. Zawartość azotu w otrzymanych materiałach mieściła się w zakresie od 3 do 5 % at., przy czym proces w temperaturze 500 °C zapewniał najwyższy poziom domieszkowania azotu. W całym zakresie temperatur obecny był sygnał odpowiadający azotowi pirydynowemu. W przedziale 300–500 °C XPS wskazywał głównie na obecność wiązań amidowych, aminowych lub pirolowych. Dodatkowo, w N-rGO otrzymanym w temperaturze powyżej 900 °C zaobserwowano obecność azotu czwartorzędowego wbudowanego w sieć grafenową. Haque i in. [182] przygotowali mieszaninę GO i kwasu 2-aminotereftalowego, a następnie materiał ogrzewano do temperatury 750 °C w przepływie argonu. Obróbka cieplna spowodowała wzrost stosunku C/O z 1,87 do 19,8 dla rGO i 18,2 dla N-rGO. Wykazano, że w N-rGO azot występuje w połączeniach N-6, N-5, N-Q i N-X. Wpływ domieszkowania materiału elektrodowego azotem na działanie elektrochemiczne superkondensatora zbadano w układzie symetrycznym w 0,5 M H_2SO_4 w oknie potencjału 0 - 0,7 V. Wartości pojemności zmierzone podczas GCD przy gęstości prądu 1 A g^{-1} wynosiły odpowiednio dla GO, rGO i N-rGO: 34, 98 i 210 F g^{-1} . Po 5000 cyklach pracy pojemność właściwa układu z N-rGO i rGO wyniosła odpowiednio 90 % i 78 % pojemności początkowej. Oba parametry, szczególnie istotne dla urządzeń magazynujących energię

podkreślają, że materiały grafenowe domieszkowane azotem mają lepszą charakterystykę elektrochemiczną niż materiał niemodyfikowany. Gopalakrishnan i in. [176] zaproponowali syntezę wykorzystując mikrofałe jako źródło energii do jednoczesnej redukcji i domieszkowania. Materiały otrzymywano poprzez ogrzewanie mieszaniny GO i mocznika w reaktorze mikrofalowym (900 W) przez 30 sekund, przy stosunkach masowych GO do mocznika 1:0,5 (NGO-1), 1:1 (NGO-2) i 1:2 (NGO-3). Zawartość azotu w otrzymanych materiałach wynosiła odpowiednio 14,7, 18,2 i 17,5 % mas., Występował głównie w połączeniach N-6, N-5 i N-Q. Powierzchnie właściwe domieszkowanych materiałów mieściły się w zakresie 200–240 m² g⁻¹. Właściwości elektrochemiczne tych materiałów określono w zakresie potencjału 0 – 1 V w roztworze 6 M KOH. Najwyższą pojemność właściwą (320 F g⁻¹ przy 0,3 A g⁻¹) uzyskano dla NGO-3. Analogicznie, przy tej samej gęstości prądu, elektroda NGO-3 osiągnęła najwyższą gęstość energii 44,4 Wh kg⁻¹; a NGO-2 i NGO-1 odpowiednio 40,7 i 36,9 Wh kg⁻¹. Podczas badania stabilności cyklicznej przy natężeniu prądu 0,5 A g⁻¹, materiał NGO-3 zachował po 1000 cyklach 97 % początkowej pojemności. Należy jednak podkreślić, że przedstawione wartości odnoszą się wyłącznie do właściwości materiałów aktywnych, a nie do układów dwuelektrodowych.

Powyżej opisane metody otrzymywania N-rGO opierają się na procesach wysoko temperaturowych. Czynnikiem ten wpływa nie tylko na strukturę otrzymanego materiału, ale niesie też duże koszty związane z zużyciem energii. Poniżej zostaną opisane procesy syntezy materiałów grafenowych domieszkowanych azotem prowadzone w dużo niższych temperaturach (< 200 °C).

Mandal i in. [154] zsyntezowali N-rGO metodą solwotermalną w temperaturze 180 °C, wykorzystując GO oraz dimetyloformamid (DMF) jako jednoczesne źródło azotu i czynnik redukujący. W warunkach reakcji DMF ulega rozkładowi do CO i i dimetyloaminy (NH(CH₃)₂). Powstający CO pełni funkcję reduktora GO, natomiast dimetyloamina reaguje z grupami tlenowymi GO tworząc połączenia azotu w materiale grafenowym. Dekonwolucja pasma XPS N1s wykazała obecność azotu N-6, N-5 i N-Q. W pracy niestety nie przedstawiono wyników ilościowej analizy składu pierwiastkowego i dystrybucji grup azotowych. Zbadano zdolność magazynowania ładunku elektrycznego N-rGO w układzie trójelektrodowym, a jako elektrolit zastosowano 1 M Na₂SO₄ w oknie potencjału -0,2 – +0,9 V. Uzyskano bardzo wysoką wartość pojemności właściwej materiału, która wynosiła 494 F g⁻¹ przy gęstości prądu 3 A g⁻¹. Po 5000 cyklach ładowania-rozładowania materiał osiągał 89 % początkowej wartości pojemności.

Podobną metodą domieszkowania materiałów grafenowych wykorzystującą reakcję w środowisku rozpuszczalnika jest metoda hydrotermalna. Technika ta ma przewagę nad wcześniej wspomnianymi procesami, ponieważ stosuje się wodę w miejsce rozpuszczalnika organicznego, zapewnia łatwą kontrolę poziomu domieszkowania, niski koszt, nieskomplikowany sprzęt i jest przyjazna dla środowiska. W literaturze odnaleźć można wiele przykładów stosowania metody hydrotermalnej do syntezy N-rGO do zastosowania w urządzeniach do magazynowania energii. Wśród źródeł azotu wymieniane są: woda amoniakalna [132], hydrazyna [183,184], mocznik [100,178,179], eter tlenu 3,3,4,4-tetraaminodifenyli [177], imidazol i guanidyna [185], amitrol [186], etylenodiamina [178], heksametylenotetraamina [187].

Mombeshora i in. [100] zsyntezowali materiały w warunkach hydrotermalnych w temperaturach 70, 130 i 190 °C przez 8 h, stosując GO oraz mocznik jako źródło azotu. Uzyskane materiały oznaczono odpowiednio jako U70, U130 i U190. Analiza XPS wykazała, że materiały te charakteryzują się stosunkiem C/O równym odpowiednio 2,97; 2,86 i 8,55, a zawartość azotu wynosiła odpowiednio 3,5, 2,5 i 6,9 % at. Azot występował w połączeniach N-5 i N-6. Próbką U190 cechowała się zarówno najwyższą zawartością azotu, jak i najniższą zawartością tlenu, co wskazuje na najwyższy stopień redukcji GO w temperaturze 190 °C. W porównaniu do GO ($302 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) azotowane materiały posiadały zdecydowanie niższą powierzchnię właściwą ($82, 20$ i $66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ odpowiednio dla U70, U130 i U190). Jednoczesny proces redukcji i domieszkowania azotem przyczynił się do poprawy przewodnictwa elektrycznego badanych materiałów. GO wykazywał przewodnictwo równe $4,61 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, natomiast dla U70, U130 i U190 wartości te wynosiły odpowiednio: $3,85 \times 10^{-4}$, $1,70 \times 10^{-3}$ i $4,17 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów określono w układzie trójelektrodowym w elektrolicie neutralnym 0,5 M K_2SO_4 . Gęstości energii obliczone z krzywej GCD dla gęstości prądu 0,1 A g^{-1} i okna potencjału 0 - 0,8 V wynosiły odpowiednio 0,2; 5,1; 11,6 i 0,9 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy 0,625; 0,833; 41,7 i 0,104 kW kg^{-1} dla kolejno GO, U70, U130 i U190. Pomimo najwyższej przewodności elektrycznej i wyższej zawartości atomów azotu, materiał U190 wykazywał niższe wartości pojemności i gęstości energii w porównaniu z materiałem U130. Zjawisko to nie zostało jednak szczegółowo wyjaśnione w omawianym artykule.

Bharathidasan i in. [184] otrzymali NRGO-H w warunkach hydrotermalnych w temperaturze 180 °C stosując dyspersję GO i hydrazynę, która pełniła jednocześnie rolę reduktora i źródła azotu. Zawartość węgla i tlenu w materiale referencyjnym RGO-H wynosiła odpowiednio

71,6 i 28,4 % at., natomiast domieszkowany azotem materiał NRGO-H charakteryzował się zawartością 85,4 % at. węgla, 12,9 % at. tlenu i 1,7 % at. azotu. W NRGO-H główny udział w całkowitej zawartości azotu miały azot czwartorzędowy (40 %) i tlenek pirydyny (29 %). Powierzchnia właściwa NRGO-H wynosiła $274 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i była wyraźnie niższa w porównaniu z RGO-H ($471 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Tak istotną różnicę przypisuje się zmniejszeniu objętości mikroporów, wynikającemu z domieszkowania hydrazyną. Charakterystykę elektrochemiczną RGO-H i NRGO-H przeprowadzono w układzie trójelektrodowym w $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ w zakresie potencjałów od 0 do $0,8 \text{ V}$. Materiał aktywny w postaci pasty (1 mg) naniesiono na folię ze stali nierdzewnej, równomiernie pokrywając powierzchnię o powierzchni 1 cm^2 . Wartości pojemności właściwej wyznaczone z pomiarów GCD przy gęstości prądu $0,5 \text{ A g}^{-1}$ wyniosły 149 i 332 F g^{-1} dla RGO-H i NRGO-H. Wyższe wartości pojemności uzyskane dla NRGO-H przypisuje się synergicznemu wpływowi kilku czynników: udziałowi odwracalnych reakcji redoks zachodzących na centrach azotu pirydynowego i pirolowego oraz znacznemu udziałowi mezoporów, które ułatwiają transport jonów elektrolitu. Obecność azotu czwartorzędowego sprzyja poprawie przewodnictwa elektrycznego materiału, natomiast atomy azotu w strukturach pirydynowej i pirolowej uczestniczą w szybkich reakcjach faradajowskich, co przekłada się na zwiększoną wydajność procesów magazynowania ładunku. Ponadto zastosowanie elektrody pokrytej materiałem azotowanym umożliwia stabilną i efektywną pracę przy podwyższonych gęstościach prądu.

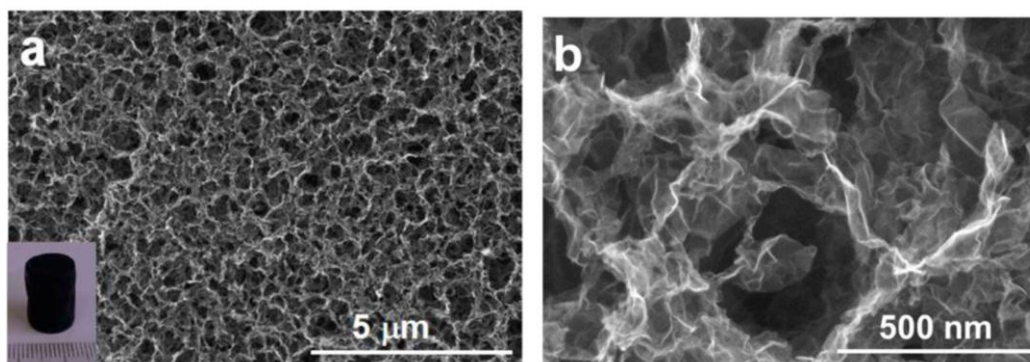
Śliwak i in. [186] dyspersję GO z amitrolem ogrzewali w warunkach hydrotermalnych w temperaturach 150, 180 i $200 \text{ }^\circ\text{C}$ otrzymując materiały N-rGO-150, N-rGO-180, N-rGO-200. W wyniku hydrotermalnej redukcji stosunek C/O zwiększył się z 1,69 dla GO do 5,17 dla rGO-180. Zawartość węgla i tlenu w azotowanych materiałach mieściła się w zakresie odpowiednio 77,2-79,3 % at. i 9,4-10,8 % at. Najwyższą zawartość azotu (13,4 % at.) odnotowano dla N-rGO-180. Zwiększenie temperatury syntezy do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ skutkowało zmniejszeniem zawartości azotu do 10,9 % at. We wszystkich badanych materiałach azot pirydynowy stanowił dominującą formę, stanowiąc 46–48 % całkowitej zawartości azotu. Oprócz azotu N-6, stwierdzono obecność azotu w połączeniach N-C, N-5, N-Q i N-X. Materiał o najwyższej zawartości azotu (N-rGO-180) był testowany w trójelektrodowym układzie w 6 M KOH w zakresie potencjału $-0,1 - 0,9 \text{ V}$. Na krzywych CV wyznaczonych dla rGO-180 obserwuje się obecność pary garbów przy potencjale około $-0,6 \text{ V}$ względem elektrody odniesienia (Hg/HgO), co wskazuje na pseudopojemnościowy udział chinonowych i hydroksylowych grup tlenowych. Na krzywych CV dla N-rGO-180 również zaobserwowano

garby, jednak przesunięte w stronę niższych potencjałów, co może świadczyć również o aktywności elektrochemicznej grup azotowych. Przy gęstości prądu $0,2 \text{ A g}^{-1}$, N-rGO-180 osiągnął wyższe wartości pojemności w porównaniu z niedomieszkowanym rGO-180 (239 vs. 228 F g^{-1}). Po 5000 cyklach pracy N-rGO-180 zachował 92 % początkowej pojemności, co znacznie przekracza wartość osiągniętą przez rGO (71 %). Dodatkowo, N-rGO-180 wykazał doskonałą zdolność do pracy przy wysokich obciążeniach prądowych, utrzymując 87 % początkowej pojemności (209 F g^{-1} przy 20 A g^{-1}), podczas gdy rGO-180 zachował jedynie 62 % pojemności osiąganą przy $0,2 \text{ A g}^{-1}$.

Singh i in. [188] otrzymali porowaty zredukowany grafen domieszkowany azotem (N-pGr) poprzez obróbkę porowatego zredukowanego grafenu (pGr) w roztworze amoniaku w $200 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 h, uzyskując jednocześnie grafenowe kropki kwantowe (GQD). Dla porównania zsyntetyzowano rGO przez redukcję GO hydrazyną ($80 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h). Powierzchnia właściwa rGO wynosiła $207 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a N-pGr $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Analiza XPS N-pGr potwierdziła obecność 5,92 % at. N w połączeniach pirydynowych (45 %), pirolowych (37 %) i czwartorzędowych (18 %). Z otrzymanych materiałów (rGO, pGr, N-pGr) wykonano elektrody do kondensatorów All-Solid-State Capacitor (ASSC) z elektrolitem żelowym PVA- H_2SO_4 . W przypadku urządzeń opartych na rGO, pGr i N-pGr zarejestrowano krzywe CV o kształcie zbliżonym do kwadratu, co świadczy o dominującym udziale mechanizmu EDL. Na krzywych CV kondensatora z N-pGr zaobserwowano niewielkie piki redoks w zakresie potencjałów 0,3–0,4 V, związane prawdopodobnie z obecnością połączeń azotowych. Pojemności właściwe ASSC wyznaczone na podstawie CV wynosiły odpowiednio 78 i 114 F g^{-1} dla rGO i N-pGr. Mimo że powierzchnia właściwa rGO była wyższa niż N-pGr, to obserwowano istotny wzrost pojemności właściwej w przypadku urządzenia opartego na N-pGr, wskazując na pozytywny wpływ domieszkowania azotem na właściwości elektrochemiczne. Metoda GCD wykazała, że urządzenie z N-pGr osiąga pojemność właściwą rzędu 230 F g^{-1} przy gęstości prądu 1 A g^{-1} . Układ ten pracując w oknie potencjału 0–1,0 V osiągnął gęstość energii $7,98 \text{ Wh kg}^{-1}$ i gęstość mocy $0,27 \text{ kW kg}^{-1}$. Co więcej, przy wysokiej gęstości mocy $4,07 \text{ kW kg}^{-1}$ urządzenie utrzymywało gęstość energii na poziomie $4,93 \text{ Wh kg}^{-1}$. Stabilność elektrochemiczna kondensatora ASSC z N-pGr została zweryfikowana poprzez wykonanie 10 000 cykli GCD przy gęstości prądu 5 A g^{-1} . Po zakończeniu testu zaobserwowano jedynie 12 % spadek pojemności, co świadczy o wysokiej trwałości i stabilności zastosowanego materiału elektrody.

Sui i in. [132] zastosowali również amoniak jako źródło azotu, modyfikując jednak zarówno metodę, jak i warunki suszenia materiału. Zamiast tradycyjnego suszenia próżniowego

zastosowali liofilizację, co wpłynęło na strukturę i właściwości końcowego produktu. Otrzymany hydrożel w wyniku reakcji GO z NH_3 w warunkach hydrotermalnych w temperaturze $180\text{ }^\circ\text{C}$ (12 h) poddano liofilizacji, uzyskując azotowany grafenowy aerożel (NGA). Obserwacje SEM (Rys. 22) wyraźnie pokazują, że NGA tworzy hierarchiczną i wzajemnie połączoną sieć porowatą składającą się z losowo zorientowanych warstw grafenowych, podobną do prezentowanych w innych publikacjach aerożeli grafenowych.



Rys. 22. Zdjęcia SEM NGA wykonane przy różnych powiększeniach [132].

Powierzchnia właściwa badanych materiałów zwiększyła się z $30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla GO do $710\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla niedomieszkowanego aerożelu grafenowego GA i $830\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla NGA. Jednocześnie zaobserwowano znaczący wzrost stosunku atomowego C/O z 2,0 dla GO do 5,6 dla GA i 9,0 dla NGA, co wskazuje na skuteczniejszą redukcję GO w obecności amoniaku. Zawartość azotu w NGA wynosiła 8,4 % at., który występował w postaci grup N-6, N-5 i N-Q. Przewodność elektryczna NGA ($0,8\text{ S m}^{-1}$) była wyższa w porównaniu z GA ($0,5\text{ S m}^{-1}$). Poprawę tę przypisuje się niższej zawartości tlenu w strukturze NGA (spadek z 33,1 % at. w GO do 15,1 % at. w GA i 9,2 % at. w NGA). Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w 2-elektrodowym układzie, w zakresie potencjałów 0-1,0 V, a jako elektrolit zastosowano 1 M H_2SO_4 . Uzyskana pojemność właściwa superkondensatora opartego na NGA przy gęstości prądu $0,2\text{ A g}^{-1}$ była wyższa niż superkondensatora z elektrodami GA (223 F g^{-1} vs. 205 F g^{-1}). Po 2000 cyklach pracy superkondensatora z NGA jako materiałem aktywnym odnotowano niewielki spadek pojemności układu. Tworzenie struktury aerożelowej sprzyja efektywnemu wprowadzeniu atomów azotu do sieci grafenowej, co przekłada się na korzystne zmiany w strukturze elektronowej materiału i w rezultacie prowadzi do poprawy właściwości pojemnościowych superkondensatora. Stąd też duże nadzieje wiąże się z zastosowaniem aerożeli grafenowych domieszkowanych azotem jako materiału elektrodowego w superkondensatorach.

Xiang i in. [150] opracowali syntezę N-rGO aero z udziałem dwóch polimerów zawierających w swojej strukturze azot, polianiliny (PANI) i polidopaminy (PDA) oraz kwasem askorbinowym jako reduktorem. Wybór takich prekursorów nie był przypadkowy. Ze względu na wysoką sztywność strukturalną PANI, jej obecność ogranicza agregację warstw grafenowych podczas redukcji GO. Z kolei elastyczność i dobre właściwości adhezyjne PDA sprzyjają oddziaływaniom pomiędzy warstwami grafenowymi a PANI. Syntezą prowadzono w temperaturze 90 °C przez 2 h otrzymując hydrożel, który po liofilizacji wygrzewano w temperaturze 800 °C. Zsyntezowano trzy materiały NGA-10D, NGA-15D i NGA-20D z różną ilością dopaminy wprowadzonej do syntezy (10, 15 i 20 mg). Analogiczną procedurę zastosowano do syntezy niedomieszkowanego aerożelu grafenowego (GA), z pominięciem PANI i PDA. W otrzymanych materiałach azot występował w postaci N-6 i N-5. NGA-15D charakteryzował się najwyższą zawartością azotu (2,85 % at.). Niższa zawartości azotu w NGA-20D (2,69 % at.) w porównaniu do NGA-15D może wynikać z nadmiernej ilości dodanego DA, która prowadzi do spontanicznej polimeryzacji PDA. Dzięki wysokiej adhezji, cząsteczki PDA mogą silnie wiązać się z powierzchnią warstw grafenowych, jednak ich nadmiar może zakłócać oddziaływania międzywarstwowe, prowadząc do destabilizacji usieciowanej struktury. Podczas kolejnych etapów – oczyszczania, liofilizacji i wygrzewania – niestabilne fragmenty mogą zostać usunięte, co skutkuje obniżeniem końcowej zawartości azotu w materiale. Z tego względu wzrost stężenia DA nie przekłada się liniowo na zwiększenie stopnia domieszkowania azotem. Materiały domieszkowane wykazywały niski stopień rozwinięcia powierzchni (57-59 m² g⁻¹). Właściwości elektrochemiczne materiałów określono w układzie trójelektrodowym w 6 M KOH w zakresie potencjału -1,0 - 0 V. Najwyższą pojemność właściwą uzyskano dla NGA-15D, osiągając wartość 111 F g⁻¹ przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹. Ponadto, NGA-15D wykazała dobrą stabilnością elektrochemiczną. Po 10 000 cyklach ładowania-rozładowania przy gęstości prądu 5 A g⁻¹ zachowała 83 % początkowej pojemności, co potwierdza jej wysoką odporność na degradację podczas pracy.

Podsumowując, wyzwania stojące przed superkondensatorami opartymi na elektrodach grafenowych działającymi w elektrolitach wodnych są bardzo złożone. Zagadnienia związane z optymalizacją morfologii elektrody, metod domieszkowania i zapewnienia stabilnej struktury materiału są kluczowe dla zwiększenia wydajności tych urządzeń do magazynowania energii elektrycznej. Co więcej, pojawiające się problemy z ograniczonym napięciem roboczym wodnych elektrolitów i stosunkowo wysokie koszty produkcji wymuszają prowadzenie

dalszych badań. Innowacje w tych obszarach są niezbędne dla rozwoju praktycznego zastosowania superkondensatorów na bazie materiałów grafenowych.

Dodatkowym wyzwaniem jest trudność wprowadzania heteroatomów, takich jak azot czy fosfor, w ilościach i połączeniach optymalnych z punktu widzenia procesów elektrochemicznych. W praktyce wymaga to nie tylko zaawansowanych metod syntezy, ale również poszukiwania ekologicznych i tanich źródeł tych pierwiastków, co niejednokrotnie okazuje się problematyczne. Podobnie kontrola jednorodności domieszkowania i stabilności takich materiałów w warunkach rzeczywistej pracy superkondensatora stanowi istotną barierę. Kolejną kwestią jest skalowalność procesów syntezy – rozwiązania skuteczne w skali laboratoryjnej często tracą swoją efektywność przy próbach wdrożenia przemysłowego.

Z tego względu konieczne staje się prowadzenie badań doświadczalnych, które pozwolą ocenić wpływ różnych metod syntezy i modyfikacji grafenu na jego właściwości elektrochemiczne. W części eksperymentalnej skupiono się więc na opracowaniu i weryfikacji podejść, które mogą przyczynić się do przezwyciężenia powyższych trudności, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu struktury i domieszkowania na pojemność oraz stabilność cykliczną elektrod. Dzięki temu możliwe jest wskazanie kierunków, w których rozwój technologii superkondensatorów grafenowych może być najbardziej obiecujący i praktycznie użyteczny.

3 Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy oraz kompleksowa charakterystyka materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem i/lub azotem, przeznaczonych do zastosowań w elektrochemicznych systemach magazynowania energii, w szczególności w superkondensatorach. Praca koncentruje się na modyfikacji strukturalnej i chemicznej materiałów grafenowych prowadzącej do otrzymania materiałów elektrodowych, które następnie zostały zastosowane w wodnych dwuelektrodowych symetrycznych superkondensatorach. Na podstawie zbudowanych urządzeń elektrochemicznych oceniono ich właściwości użytkowe, obejmujące pojemność elektrochemiczną, maksymalną gęstość energii i mocy oraz stabilność cykliczną. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie potencjału badanych materiałów dla nowoczesnych systemów magazynowania energii.

Zakres pracy obejmował kilka kluczowych etapów badawczych:

1. Synteza materiałów grafenowych – opracowanie i optymalizacja metod syntezy materiału grafenowego domieszkowanego fosforem i/lub azotem, w tym analiza wpływu warunków procesu i suszenia na właściwości materiału.
2. Charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna z wykorzystaniem zaawansowanych technik badawczych (XPS, SEM, FESEM, XRD, TGA, sorpcja N₂) w celu określenia składu chemicznego, struktury, morfologii i tekstury porowatej otrzymanych materiałów.
3. Badania elektrochemiczne – ocena właściwości elektrochemicznych materiałów pod kątem ich potencjalnego zastosowania w superkondensatorach, obejmująca testy w układach dwuelektrodowych, pomiary pojemności, stabilności cyklicznej i rezystancji wewnętrznej.
4. Analiza wpływu domieszkowania na wydajność elektrochemiczną – określenie korelacji między składem chemicznym, strukturą materiału a jego właściwościami elektrochemicznymi.
5. Optymalizacja elektrolitów wodnych – analiza wpływu różnych typów elektrolitów (kwasowych, obojętnych, redoks) na charakterystykę elektrochemiczną i okno potencjału, z uwzględnieniem strategii zwiększania maksymalnego napięcia pracy i gęstości energii.

Praca wnosi istotny wkład w rozwój nowoczesnych węglowych materiałów elektrodowych i może mieć praktyczne znaczenie dla zwiększenia efektywności i trwałości urządzeń do elektrochemicznego magazynowania energii elektrycznej. W pracy szczególną uwagę zwrócono na wyzwania wynikające z ograniczenia napięcia pracy do 1,23 V w wodnych elektrolitach, co wpływa na gęstość energii superkondensatora. Wzięto pod uwagę również aspekty zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska, starając się stworzyć wysokowydajne materiały bez konieczności stosowania toksycznych reduktorów tlenku grafenu. Podsumowując, wyniki tej pracy mogą przyczynić się do rozwoju bardziej efektywnych, ekologicznych i trwałych systemów magazynowania energii, odpowiadając na wyzwania związane z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii elektrycznej i zrównoważonym rozwojem.

4 Część eksperymentalna

4.1 Materiały i odczynniki

- Kwas siarkowy (H_2SO_4), 1 M, POCH
- Siarczan sodu (Na_2SO_4), bezwodny, cz. d. a., Chempur
- Nadchloran sodu (NaClO_4), czysty, WARCHEM
- Amoniak (NH_4OH), wodny r-r 10 %, cz. d. a., STANLAB
- Woda Milli-Q
- Hydrochinon (HQ), $\geq 99,5$ %, Sigma Aldrich
- P-fenylendiamina (PPD), $\geq 99,0$ %, ThermoFischer Scientific
- Kwas fitowy (PhA), 50 % (w/w) wodny roztwór, Sigma Aldrich
- Fosfor czerwony (RP), czysty, WARCHEM
- Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), ≥ 98 %, Sigma Aldrich
- Amitrol (AM), 98,0 %, Sigma Aldrich
- Fosforan pirydoksalu (FP), 98,5 % (bezwodna baza), POL-AURA
- Fosfoseryna (PS), ≥ 98 %, Sigma Aldrich
- Szczawian amonu bezwodny (AO), czysty, WARCHEM
- Nadsiarczan amonu (APS), $\geq 98,0$ %, Sigma Aldrich
- Polianilina (PANI) i polipirol (PPy) otrzymane metodą chemicznej polimeryzacji utleniającej w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych (K25)
- Trifenylfosfina (TPP), $\geq 99,0$ %, Sigma Aldrich
- Kwas cytrynowy (CA), cz. d. a., WARCHEM
- Aceton, Chempur
- Polifluorek winylidenu (PVDF), Arkema
- Sadza węglowa
- Azot 99,9 % (N_2), SIAD
- Wodór 99,995 % (H_2), SIAD
- Amoniak 99,9 % (NH_3), SIAD
- Dwutlenek węgla (CO_2), SIAD

4.2 Synteza domieszkowanych materiałów grafenowych

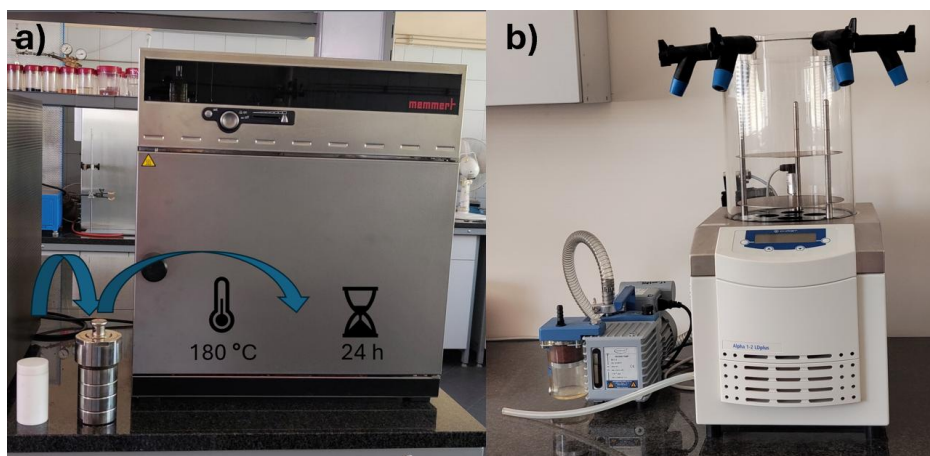
Materiałem wyjściowym w syntezie materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem lub/i azotem był tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO). Roztwór GO otrzymano po eksfoliacji tlenku grafitu w wodzie w łaźni ultradźwiękowej. Utlenianie grafitu (TimCal) przeprowadzono w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych Politechniki Wrocławskiej wg zmodyfikowanej metody Hummersa [38].

W celu otrzymania rGO roztwór GO o stężeniu $1,35 \text{ mg cm}^{-3}$ poddano działaniu ultradźwięków, a następnie przeniesiono do autoklawu (Parr Instrument, USA) (Rys. 23).



Rys. 23. Reaktor hydrotermalny Parr z mieszadłem (po prawej) i kontroler (po lewej).

Redukcję GO przeprowadzono w warunkach hydrotermalnych w temperaturze $150\text{-}180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ przez $6\text{-}24 \text{ h}$ w aparaturze zamieszczonej na Rys. 23 i Rys. 24a. Otrzymany produkt rGO przemywano wielokrotnie wodą Milli-Q, a następnie suszono w próżni w $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 12 h lub za pomocą liofilizatora przez 48 h (Rys. 24b).

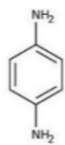
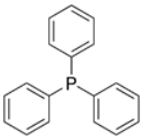
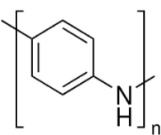
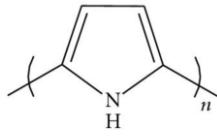
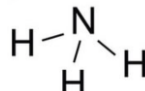


Rys. 24. Reaktor z wkładem teflonowym używany do syntezy hydrożeli grafenowych i hybrydowych (a) oraz liofilizator używany do suszenia otrzymanych materiałów (b).

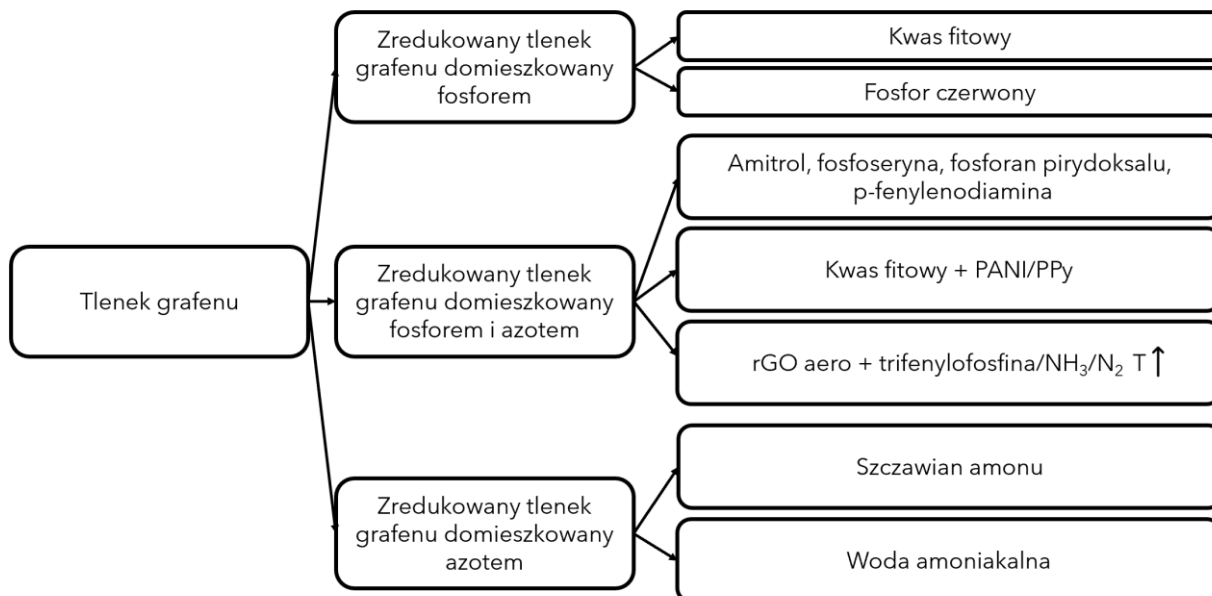
Jako prekursorzy fosforu i azotu zastosowano substancje przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Wykaz prekursorów fosforu i azotu.

Prekursor	Czystość/ dostawca	Wzór/zdjęcie	Źródło
Kwas fitowy (PhA)	50 % (w/w) wodny roztwór Sigma Aldrich		[189]
Fosfor czerwony (RP)	Czysty WARCHEM		[190]
Fosforan pirydoksalu (FP)	98,5 %, bezwodny POL-AURA		[191]
Fosfoseryna (PS)	≥ 98 % Sigma Aldrich		[189]
Amitrol (AM)	98,0 % Sigma Aldrich		[189]
Szczawian amonu (AO)	Czysty, bezwodny WARCHEM		[190]

Amoniak (NH ₄ OH)	wodny r-r 10 %, cz.d.a. STANLAB	$\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$	[191]
P-fenylenodiamina (PPD)	≥ 99.0 % ThermoFischer Scientific		[192]
Trifenylofosfina (TPP)	≥ 99.0 % Sigma Aldrich		[189]
Polianinina (PANI)	Otrzymane metodą chemicznej polimeryzacji utleniającej w Katedrze Inżynierii		[189]
Polipirol (PPy)	Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych		[189]
Amoniak (NH ₃)	99,9 % (NH ₃) SIAD		[193]

W zależności od warunków syntezy otrzymane domieszkowane materiały grafenowe miały postać proszku lub aerożelu. Na Rys. 25 przedstawiono zestawienie syntezowanych materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem lub/i azotem.



Rys. 25. Schematyczne zestawienie syntezowanych materiałów elektrodowych.

4.3 Badania fizykochemiczne

4.3.1 Sorpcja N₂ w 77 K

Badania sorpcji N₂ w 77 K przeprowadzono na automatycznym analizatorze powierzchni Autosorb IQ firmy Quantachrome w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych. W celu oznaczenia parametrów struktury porowatej ok. 0,100 g próbki umieszczano w celce pomiarowej, a następnie odgazowywano przez 24 h w temperaturze niższej niż temperatura syntezy. Po odgazowaniu celka z materiałem umieszczana była w stacji pomiarowej, gdzie prowadzono adsorpcję/desorpcję azotu. Z otrzymanych izoterm wyznaczono następujące parametry strukturalne syntezowanych materiałów:

S_{BET} - powierzchnia właściwa porów wyznaczona z równania Brunauera, Emmeta, Tellera (BET) w zakresie ciśnień względnych $p/p_0 = 0,02-0,20$.

V_T - objętość całkowita porów, obliczona na podstawie adsorpcji par azotu przy $p/p_0 \approx 0,96$.

V_{DR} - objętość mikroporów wyznaczona z równania Dubinina-Raduszkiewicza do ciśnienia cząstkowego $p/p_0 \approx 0,015$.

V_{mes} - objętość mezoporów obliczona jako różnica między V_T a V_{DR} .

Wyznaczono również dystrybucję objętości porów w funkcji ich szerokości metodą *Quenched Solid Density Functional Theory* (QSDFT) opracowaną przez firmę Quantachrome [194].

4.3.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Obserwacje powierzchni próbek syntezowanych materiałów wykonano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i SEM połączonej z emisją polową (FESEM). Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego rejestrowano przy użyciu aparatu Helios NanoLab 450-FEI w Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii we Wrocławiu. Obserwacje FESEM przeprowadzono z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego MERLIN Zeiss sprzężonego z detektorem EDS X-Flash®5010 Bruker Nano. Zdjęcia FESEM materiałów wykonano w Wydziałowym Laboratorium Pomiarowym Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

4.3.3 Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)

W celu detekcji i analizy ilościowej pierwiastków oraz wyznaczenia rodzaju wiązań chemicznych, w których biorą udział pierwiastki obecne na powierzchni materiałów zastosowano rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS). Pomiary przeprowadzono na aparacie PHI 5000 VersaProbe w Laboratorium Analizy Powierzchni Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Otrzymane widma C1s, O1s, N1s i P2p poddano dekonwolucji przy użyciu programu CasaXPS (wersja 2.3.26). W dekonwolucji pasma C1s wzorcem wewnętrznym był pik węgla C1s przy 284,5 eV odpowiadający węglowi w wiązaniach o hybrydyzacji sp².

4.3.4 Rentgenowska dyfraktometria proszkowa (XRD)

Stopień uporządkowania struktury materiałów węglowych określono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) korzystając z dyfraktometru proszkowego Rigaku ULTIMA IV wyposażonego w lampę miedziową (CuK α , $\lambda = 0,15406$ nm, 40 kV, $2\Theta = 15 - 90^\circ$). Odległości międzypłaszczyznowe d_{002} (nm) obliczano korzystając z równania Bragga:

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

gdzie: n - rząd ugięcia, λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego (nm), θ - kąt ugięcia, przy którym występuje maksimum intensywności pasma 002.

Badania zostały wykonane w Katedrze Inżynierii i Technologii Polimerów Politechniki Wrocławskiej.

4.3.5 Analiza termograwimetryczna (TGA)

Analizę termograwimetryczną (TGA) zastosowano do określenia stabilności termicznej otrzymanych materiałów. Pomiar ten polegał na ogrzewaniu próbki umieszczonej w tyglu i jednoczesnej ciągłej rejestracji zmiany masy i temperatury w czasie w atmosferze przepływającego azotu. Do pomiarów użyto próbek o masie ok. 10 mg, a warunki analizy obejmowały zakres temperatur 30–800 °C, szybkość narostu temperatury 10 °C min⁻¹ i przepływ gazu 60 cm³ min⁻¹. Analizy TGA przeprowadzono przy użyciu aparatu TGA 8000 Perkin Elmer w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych.

4.4 Badania elektrochemiczne

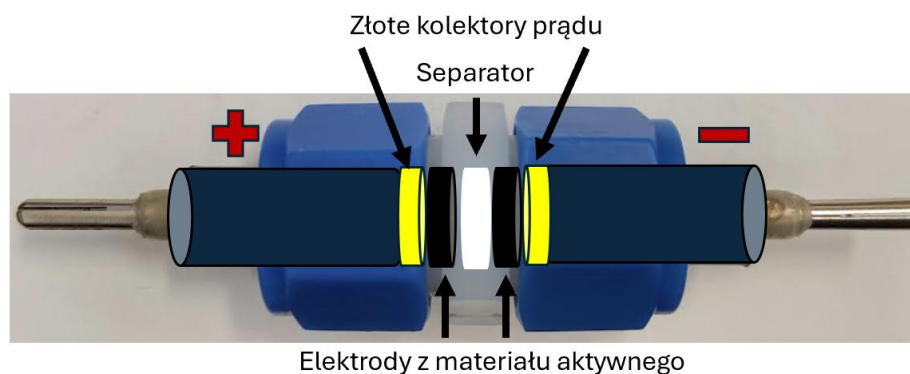
Pomiary elektrochemiczne wykonano stosując potencjostat–galwanostat VSP i oprogramowanie EC-Lab (wersja V11.46) dostarczonych przez firmę BioLogic.

4.4.1 Przygotowanie elektrod

Elektrody dla większości materiałów wykonano w postaci pastylek, które zawierały 85 % mas. materiału aktywnego, 10 % mas. lepiszcza (PVDF) i 5 % mas. dodatku przewodzącego (sadza acetylenowa). Powstałą mieszaninę rozcierano w moździerzu agatowym do uzyskania jednorodnej próbki, a dodając niewielkie ilości acetonu uzyskano pastę elektrodową. Po odparowaniu rozpuszczalnika porcje materiału umieszczano w pastylkarce laboratoryjnej i przy pomocy prasy hydraulicznej formowano elektrody pod naciskiem 8 ton przez 1 min. Pastylki suszono w temperaturze 105 °C przez 1 godzinę, a następnie ważono. Dla dwóch materiałów (N-rGO PANI PhA aero i N-rGO PPy PhA aero), pomijano powyższe etapy i z gotowego aerożelu wycinano pastylki bez dodatku lepiszcza. W zależności od użytego materiału aktywnego masy pastylek wynosiły od 3 do 17 mg, jednak do badań elektrochemicznych wybierano pary elektrod o porównywalnej masie (różnica nie przekraczała 0,1 mg).

4.4.2 Układy pomiarowe

Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w symetrycznym układzie dwuelektrodowym w celi pomiarowej typu Swagelok® (Rys. 26). Elektrody z materiałów syntezowanych w ramach pracy doktorskiej zastosowano jako elektrodę pracującą (WE *working electrode*) i przeciwelektrodę (CE *counter electrode*). Pomiedzy nimi umieszczono separator wykonany z włókna szklanego Whatman® i dociśnięto złotymi kolektorami, tak aby zapobiec korozji. Przed pomiarami szczelnie zamykano układy i odstawiano na 24 h w celu nasączenia się elektrod roztworem elektrolitu.



Rys. 26. Schemat dwuelektrodowego układu pomiarowego Swagelok w wariacji superkondensatora symetrycznego.

Jako elektrolity stosowano wodne roztwory soli (2 M NaClO₄ i 1 M Na₂SO₄) i kwasów (1 M H₂SO₄) z dodatkiem substancji redoks (HQ, PPD) o różnym stężeniu. Dla poszczególnych elektrolitów uzyskano następujące maksymalne okna potencjału: 0–2,0 V dla 2 M NaClO₄, 0–2,3 V dla 1 M Na₂SO₄, 0–1,4 V dla 1 M H₂SO₄, 0–1,4 V dla 1 M H₂SO₄ + HQ i 0–1,4 V dla 1 M H₂SO₄ + PPD.

4.4.3 Metodyka badań elektrochemicznych

W badaniach superkondensatorów wykorzystano trzy techniki pomiarowe: woltamperometryczną, galwanostatyczną i spektroskopię impedancyjną, aby określić parametry takie jak pojemność, stabilność cykliczna i rezystancja wewnętrzna.

4.4.3.1 Woltamperometria cykliczna (CV *cyclic voltammetry*)

Metoda pomiaru za pomocą CV polega na przyłożeniu do elektrody zmiennego potencjału w sposób cykliczny w zadanym zakresie napięcia i pomiarze zmian natężenia prądu. Zmiana

potencjału następuje w sposób liniowy i określana jest mianem szybkości skanowania. Pomiar voltamperometrii cyklicznej wykonano przy szybkościach skanowania w zakresie 1-100 mV s⁻¹. Prostokątny kształt krzywych voltamperometrycznych dla idealnych superkondensatorów wskazuje na zachodzące procesy pojemnościowe (ładowanie/rozładowanie EDL). Niemniej jednak, w układach rzeczywistych, ze względu na pojawiające się opory wewnętrzne i możliwe procesy redoks, krzywe te odbiegają od idealnego prostokątnego kształtu. W przypadku reakcji faradajowskich zachodzących podczas ładowania/rozładowania podwójnej warstwy elektrycznej na krzywej CV pojawiają się piki (garby pseudopojemnościowe).

4.4.3.2 Galwanostatyczne ładowanie-rozładowanie (GCD *galvanostatic charge-discharge*)

Technika GCD polega na ładowaniu i rozładowaniu superkondensatora prądem o stałym natężeniu, przy jednoczesnym rejestrowaniu napięcia w funkcji czasu. Idealny superkondensator EDLC powinien mieć kształt symetrycznego trójkąta, za co odpowiada liniowy wzrost i spadek napięcia w czasie. Krzywa GCD urządzeń rzeczywistych może odbiegać od tego kształtu ze względu na wewnętrzną rezystancję układu (tzw. IR drop) i przebiegające reakcje redoks.

Gęstość energii (E, Wh kg⁻¹) i gęstość mocy (P, kW kg⁻¹) symetrycznego urządzenia obliczono przy użyciu następujących równań [195]:

$$E = \frac{I_m}{3,6} \int_{V^-}^{V^+} V dt \quad (6)$$

$$P = \frac{3,6E}{\Delta t} \quad (7)$$

gdzie: I_m – gęstość prądu (A g⁻¹), $\int_{V^-}^{V^+} V dt$ – pole powierzchni obszaru pod krzywą rozładowania GCD (Vs), Δt – czas rozładowania (s).

Ze względu na nieliniowość profili ładowania i rozładowania wynikającą z quasi-odwracalnych reakcji faradajowskich pojemność grawimetryczna elektrody (C_{GCD} , F g⁻¹) została obliczona przy użyciu podanego niżej równania:

$$C_{GCD} = \frac{8E}{V_{max}^2} \quad (8)$$

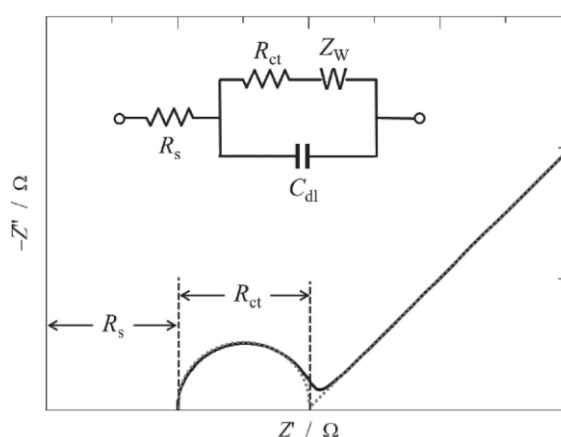
gdzie: E – gęstość energii (Wh kg⁻¹), V_{max} – maksymalne bezpieczne napięcie robocze (V).

Pomiary GCD wykonano przy gęstościach prądu w zakresie 0,2 - 20 A g⁻¹.

4.4.3.3 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS—electrochemical impedance spectroscopy)

Metoda EIS polega na pomiarze impedancji układu będącej odpowiedzią na zmianę napięcia o określonej amplitudzie i prądu o określonej częstotliwości. Pomiary EIS przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 400 kHz do 10 mHz przy amplitudzie prądu przemiennego 5 mV.

Uzyskane wyniki są zazwyczaj prezentowane w formie wykresu Nyquista, który ilustruje zależność części urojonej impedancji od jej części rzeczywistej w funkcji częstotliwości sygnału pobudzającego. W metodzie EIS elektrochemiczne właściwości elektrody modeluje się za pomocą obwodu zastępczego złożonego z elementów takich jak rezystory i kondensatory. Najczęściej wykorzystywanym modelem obwodu zastępczego jest układ Randlesa (Rys. 27).



Rys. 27. Wykres Nyquista i schemat zastępczego obwodu Randlesa. R_s (R_B) - rezystancja objętościowa, R_{ct} - rezystancja przeniesienia ładunku, C_{dl} - pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, Z_w - impedancja Warburga [196].

Na podstawie kształtu wykresu Nyquista można wyodrębnić kilka charakterystycznych regionów:

- Obszar wysokich częstotliwości, który odzwierciedla rezystancję objętościową (R_B) wyrażaną jako suma rezystancji elektrolitu, kolektora prądu i elektrody. Odczytywana jako początkowa wartość na osi rzeczywistej na wykresie Nyquista (punkt przecięcia z osią X przy najwyższej częstotliwości). Im niższa wartość R_B tym lepsza przewodność elektrolityczna i lepszy kontakt elektroda/elektrolit.

- Półkole w zakresie wysokich częstotliwości, które wskazuje na procesy związane z rezystancją przeniesienia ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit (R_{CT}). Pojawienie się półkola sugeruje istnienie m.in. reakcji redoks w elektrochemicznych superkondensatorach pseudopojemnościowych. Na wykresie Nyquista R_{CT} odczytuje się jako średnica półkola. Im niższa wartość R_{CT} tym szybsza kinetyka reakcji, co jest korzystne dla zastosowania w superkondensatorach.
- W obszarze niskich częstotliwości krzywa Nyquista przyjmuje postać odcinka liniowego, którego nachylenie dostarcza informacji na temat mechanizmu transportu jonów w układzie elektrochemicznym. Linia o nachyleniu zbliżonym do 45° wskazuje na impedancję Warburga (Z_w), charakterystyczną dla ograniczonej dyfuzji jonów w porowatej strukturze elektrody. Z kolei linia bliska pionowej (równoległa do osi urojonej) sugeruje dominujące pojemnościowe zachowanie układu, typowe dla idealnych superkondensatorów, w których jony swobodnie penetrują strukturę porowatą i tworzą EDL.

5 Wyniki badań i dyskusja

5.1 Materiały grafenowe domieszkowane fosforem (P-rGO) jako potencjalne materiały elektrodowe superkondensatora

5.1.1 Synteza i charakterystyka fizykochemiczna P-rGO modyfikowanego kwasem fitowym

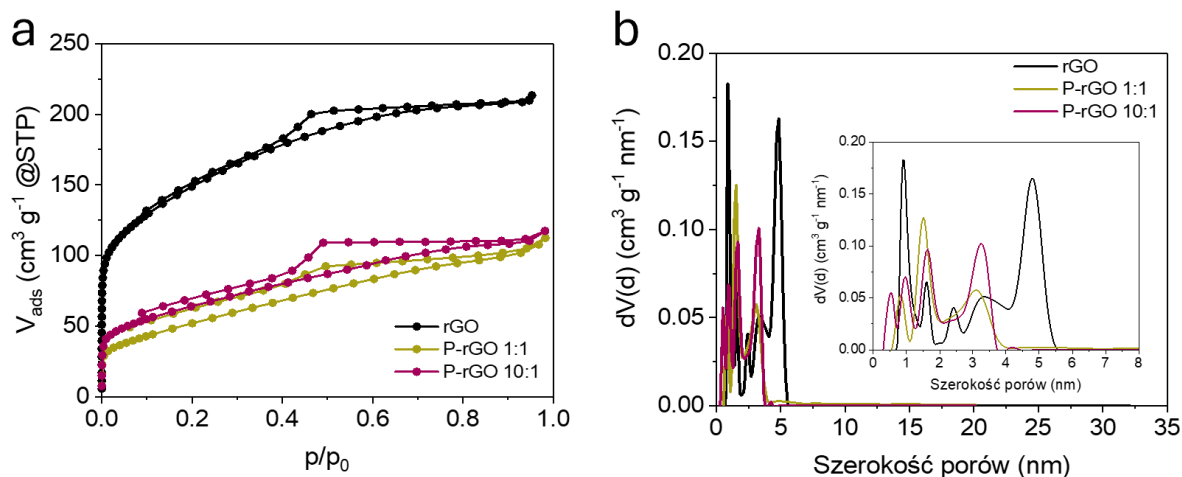
Opierając się na informacjach literaturowych w zakresie domieszkowania materiałów grafenowych fosforem jako pierwszy rodzaj prekursora P wybrano kwas fitowy (PhA). PhA może działać jako reduktor i przyspieszać proces redukcji grup tlenowych GO w warunkach hydrotermalnych [162,197]. Ponadto będąc związkami polarnymi, może poprawić dyspersję GO w wodzie, ułatwiając redukcję i modyfikację powierzchni oraz oczyszczanie końcowego produktu materiału [198].

W Tabeli 2 przedstawiono warunki syntezy P-rGO stosując PhA jako prekursor fosforu. Materiałem wyjściowym był GO. Przeprowadzono dwie syntezy dla których stosunek masowy substratów wynosił P:GO = 1:1 i 10:1. Po 6-godzinnej syntezie w temperaturze 180 °C, zawiesinę odwirowano kilkakrotnie do uzyskania pH przesączu ≈ 7 , a następnie suszono próżniowo w temperaturze 60 °C przez 12 h.

Tabela 2. Warunki syntezy materiałów otrzymanych metodą hydrotermalną.

Material	Źródło P	Temperatura °C	Czas h	Stosunek masowy P:GO
rGO	-	180	6	-
P-rGO 1:1	PhA	180	6	1:1
P-rGO 10:1	PhA	180	6	10:1

Pomiary sorpcji azotu w 77 K są podstawową techniką analityczną przy ocenie porowatych materiałów dla superkondensatorów umożliwiając wyznaczenie parametrów struktury porowatej, które są niezbędne do optymalizacji charakterystyki elektrochemicznej materiału elektrodowego.



Rys. 28. Izotermy sorpcji N₂ w 77 K (a) i dystrybucja szerokości porów wyznaczona metodą QSDFT (b) dla rGO i P-rGO modyfikowanych kwasem fitowym.

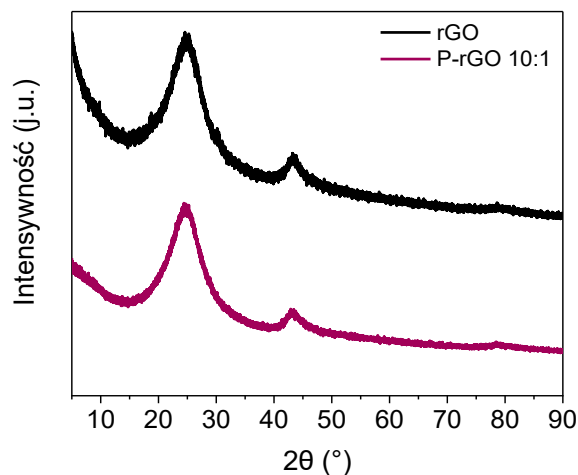
Zgodnie z klasyfikacją IUPAC, wszystkie materiały charakteryzują się izotermą typu IV z pętlą histerezy (Rys. 28a) [199]. Powierzchnia właściwa S_{BET} rGO, P-rGO 1:1 i P-rGO 10:1 wynosi odpowiednio 453, 192 i 233 m² g⁻¹ (Tabela 3). Znacznie niższe wartości S_{BET} obu P-rGO w porównaniu do rGO są wynikiem funkcjonalizacji kwasem fitowym. Również całkowita objętość porów V_{T} jest zdecydowanie większa dla rGO w porównaniu z materiałami P-rGO (0,324 vs 0,167 - 0,171 cm³ g⁻¹). Dodanie PhA do GO sprzyja agregacji warstw grafenowych i ogranicza rozwinięcie struktury porowatej podczas hydrotermalnej redukcji. W warunkach hydrotermalnych PhA ulega rozkładowi do związków fosforanowych [200], które mogą reagować z materiałem grafenowym modyfikując jego strukturę porowatą [156]. Analiza rozkładu szerokości porów wskazuje również na istotne różnice między materiałami. rGO posiada szerszy zakres porów (0,9–4,8 nm) niż materiały domieszkowane PhA (0,6–3,4 nm) (Rys. 28b).

Tabela 3. Parametry struktury porowatej wyznaczone za pomocą sorpcji N₂ w 77 K.

Material	S_{BET} m ² g ⁻¹	V_{T} cm ³ g ⁻¹	V_{DR} cm ³ g ⁻¹	V_{mes} cm ³ g ⁻¹	$V_{\text{mes}}/V_{\text{T}}$
rGO	453	0,324	0,133	0,191	0,59
P-rGO 1:1	192	0,167	0,065	0,102	0,62
P-rGO 10:1	233	0,171	0,083	0,088	0,51

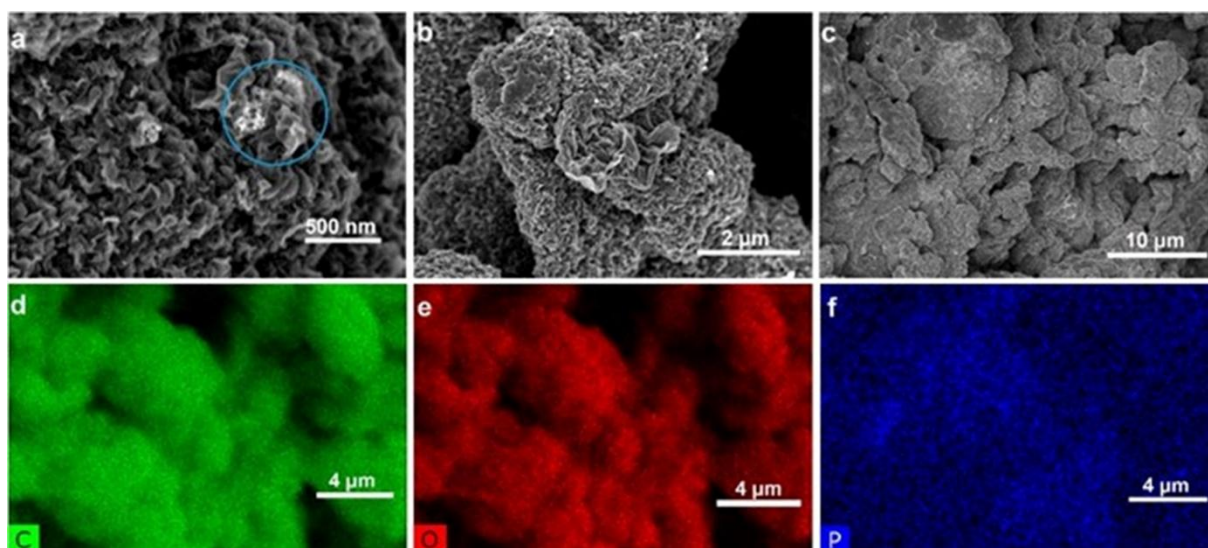
Strukturę krystaliczną rGO i P-rGO 10:1 określono metodą XRD, a wyniki przedstawiono na Rys. 29. Na dyfraktogramach badanych materiałów występują dwa pasma przy $2\theta = 24,8$ i $43,2^\circ$, odpowiadające płaszczyznom (002) i (100) w strukturze grafitu. Obecność tych pasm i brak pasma 001, charakterystycznego dla tlenku grafitu, świadczy o dużym stopniu redukcji

GO [156,201]. Odległości międzypłaszczyznowe d_{002} dla rGO i P-rGO 10:1 wynoszą odpowiednio 0,3604 i 0,3650 nm.



Rys. 29. Dyfraktogram dla rGO i P-rGO 10:1.

Wyniki obserwacji mikroskopowych P-rGO 10:1 metodą SEM w połączeniu z mikroanalizą EDS przedstawiono na Rys. 30. P-rGO 10:1 jest zbudowany z upakowanych i silnie pofałdowanych warstw grafenowych w formie charakterystycznej dla materiałów otrzymywanych w warunkach hydrotermalnych (Rys. 30a–c) [202]. Analiza EDS wykazała jednorodną dystrybucję fosforu w domieszkowanym materiale grafenowym (Rys. 30f).



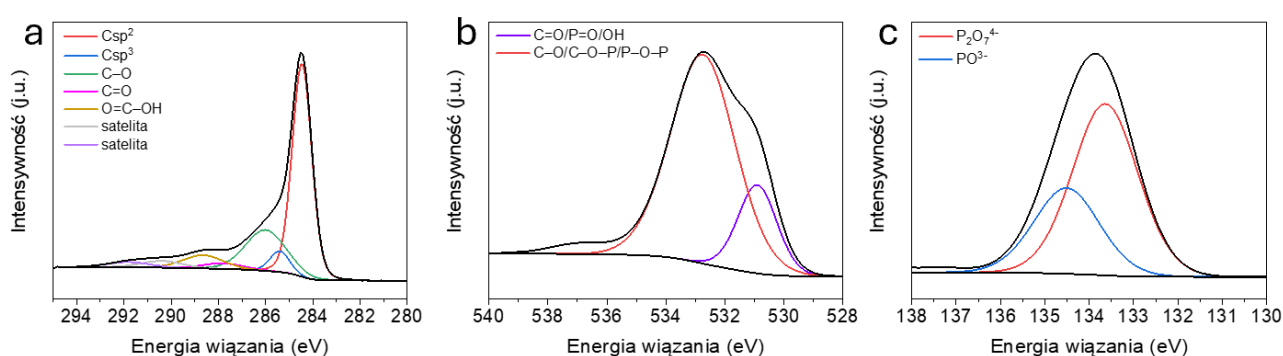
Rys. 30. Obrazy SEM uzyskane przy różnych powiększeniach (a–c) i mapa pierwiastków P-rGO 10:1 metodą EDS (d–f).

Skład pierwiastkowy rGO i P-rGO 10:1 określono metodą XPS (Tabela 3), a dekonwolucję pasm C1s, O1s i P2p dla P-rGO 10:1 przedstawiono na Rys. 31. W porównaniu do rGO materiał grafenowy domieszkowany fosforem charakteryzuje się niższą zawartością węgla (86,5 vs.

83,3 % at.). Zawartość P w P-rGO 10:1 wynosi 1,4 % at. W Tabeli 4 zamieszczono wyniki dekonwolucji pasma C1s. Widmo XPS C1s uzyskane dla P-rGO 10:1 przedstawia siedem pików. Główny pik przy energii wiązania 284,5 eV przypisuje się węglowi w wiązaniach o hybrydyzacji sp^2 (46,9 % at.) [201]. Pik przy energii wiązania 285,4 eV reprezentuje węgiel w hybrydyzacji sp^3 [131], który stanowi 4,5 % at. Pozostałe piki w widmie C1s przy energiach wiązań 286,0 eV, 287,8 eV i 288,6 eV odpowiadają odpowiednio grupom epoksydowym, karbonylowym i karboksylowym, zaś przy 290,4 i 291,8 eV obserwowane są dwa piki satelitarne dla C—C (Rys. 31a). Widmo XPS O1s (Rys. 31b) potwierdza obecność tlenu w połączeniach świadczących o niecałkowitej redukcji GO i obecności fosforowych grup funkcyjnych [93]. Bimodalny pik O1s przy energiach wiązania 530,9 i 532,7 eV wskazuje na obecność grup C=O/P=O/O—H i C—O/C—O—P/P—O—P na powierzchni materiału [93,201,203]. Sygnał obserwowany przy 133,6 eV w widmie P2p (Rys. 31c) odpowiada wiązaniu pirofosforanowemu $P_2O_7^{4-}$. Natomiast pik przy energii wiązania 134,5 eV można przypisać metafosforanowym (PO_3^-) grupom funkcyjnym [131,203]. Co istotne, fosfor nie jest wbudowany w strukturę rGO poprzez bezpośrednie wiązanie C—P, lecz pierwiastek ten jest związany z matrycą węglową poprzez mostki tlenowe (C—O—P, fosforany).

Tabela 4. Skład chemiczny rGO i P-rGO oznaczony metodą XPS (% at.).

Material	C	O	P	C sp^2	C sp^3	C—OH, C—O—C	C=O	COOH, laktony	satelity
rGO	86,5	13,5	-	50,5	1,0	19,5	6,5	5,6	3,4
P-rGO 10:1	83,3	15,3	1,4	46,9	4,5	18,1	2,5	5,9	5,4

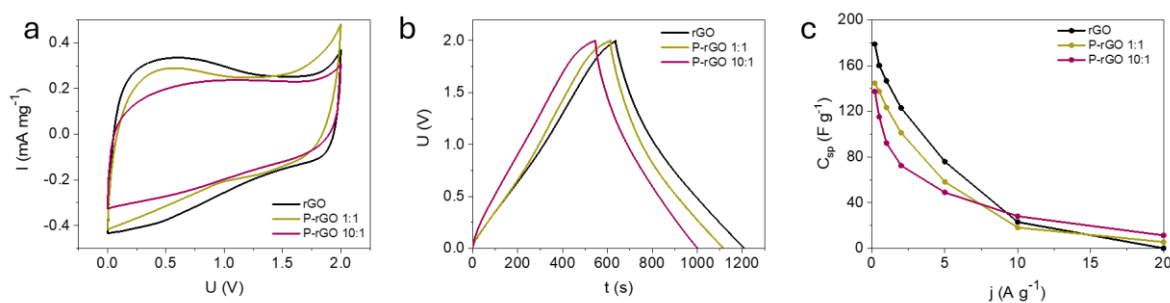


Rys. 31. Dekonwolucje pasm C1s (a), O1s (b) i P2p (c) dla P-rGO 10:1.

5.1.2 Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatorów (P-rGO, kwas fitowy)

Właściwości elektrochemiczne P-rGO otrzymanych w reakcji GO z PhA i rGO badano w 2 M NaClO₄ w układzie dwuelektrodowym. Wybór tego związku jako elektrolitu był zainspirowany pierwszymi bardzo obiecującymi doniesieniami literaturowymi o dużym jego potencjale aplikacyjnym. NaClO₄, jako elektrolit, dobrze współpracuje z materiałami węglowymi, umożliwiając efektywne tworzenie EDL w procesie ładowania i rozładowywania, a to jest bardzo istotne dla magazynowania energii w superkondensatorach [204]. Charakteryzuje się dobrą przewodnością zapewniając szybki transport ładunków pomiędzy elektrodami, co przekłada się na lepszą wydajność kondensatora. Co więcej, NaClO₄ jako elektrolit WIS (ang. *water in salt*) ma szeroki zakres stabilności elektrochemicznej, co oznacza, że nie ulega rozkładowi w szerokim zakresie potencjałów [138].

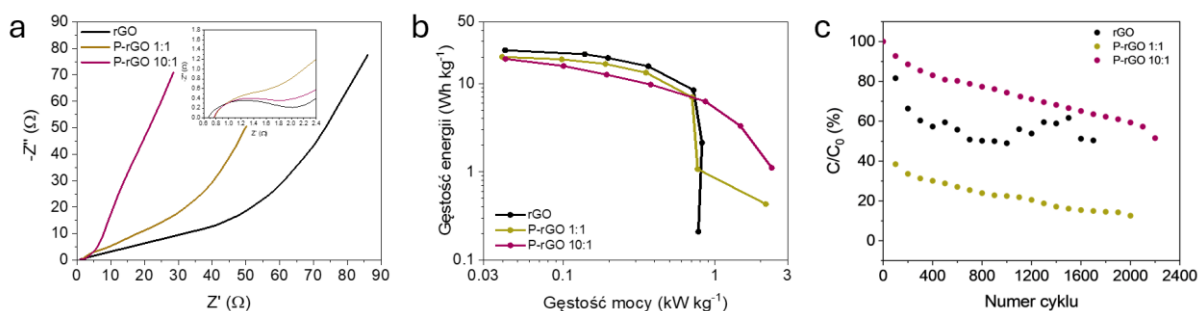
Na Rys. 32a przedstawiono krzywe CV zarejestrowane przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹. Warte podkreślenia jest to, że trzy układy mogą pracować w szerokim oknie potencjału do 2,0 V, znacznie przewyższając wartość teoretycznego potencjału rozkładu wody (1,23 V). W przypadku P-rGO 1:1 obserwuje się jednak intensywny pik utleniania w okolicy 2,0 V, co wskazuje na częściowy rozkład elektrolitu przy górnej granicy okna potencjału. Kształt krzywych CV odbiega od kształtu prostokąta, typowego dla idealnego kondensatora EDLC. Deformacje te mogą świadczyć o wewnętrznym oporze elektrycznym materiału lub ograniczonej dyfuzji jonów na granicy faz elektroda/elektrolit [205]. W przypadku rGO na krzywej CV obserwowane są wyraźne garby, które przypisuje się efektowi pseudopojemnościowemu związanemu z obecnością tlenowych grup funkcyjnych, które mogą ulegać odwracalnym reakcjom redoks, co również wpływa na kształt krzywych CV [97].



Rys. 32. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (a), krzywe GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) układów symetrycznych zarejestrowane w 2 M NaClO₄.

Rys. 32b przedstawia profile (GCD układów dwuelektrodowych w zakresie potencjału 0–2,0 V przy obciążeniu prądowym 0,2 A g⁻¹. Krzywe wszystkich próbek wykazują kształt zbliżony do trójkąta równoramiennego bez wyraźnych spadków omowych. Wyniki pomiarów GCD wskazują, że kondensator z rGO jako elektrodami ma najwyższą pojemność właściwą, która wynosi 179 F g⁻¹ przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹. Wartości pojemności przy tym samym obciążeniu prądowym dla P-rGO 1:1 i 10:1 są niższe i wynoszą odpowiednio 145 i 137 F g⁻¹. Wysoką wartość pojemności kondensatora z rGO można przypisać rozwiniętej powierzchni właściwej tego materiału, która sprzyja efektywnemu gromadzeniu ładunku w EDL (Tabela 3). Pomimo, że P-rGO 10:1 charakteryzuje się wyższą powierzchnią właściwą niż P-rGO 1:1, nie przekłada się to na wyższą pojemność elektrochemiczną superkondensatora w zakresie gęstości prądu 0,2-10 A g⁻¹ (Rys. 32c). Może to wynikać z nadmiaru kwasu fitowego użytego w procesie syntezy, który rozkładając się do inozytoli i kwasu fosforowego, może prowadzić do częściowego blokowania dostępnych centrów adsorpcyjnych, ograniczając transport jonów i efektywność tworzenia EDL [162]. Zaobserwowano odwrócenie tego trendu przy najwyższych obciążeniach prądowych, jednak wartości pojemności są tak niskie, że materiały te nie są obiecujące. Wartości pojemności przy gęstości prądu 10 A g⁻¹ trzech badanych kondensatorów są zbliżone i wynoszą ~30 F g⁻¹, niezależnie od materiału elektrodowego, co może wskazywać na zachodzenie nieodwracalnych reakcji wewnątrz materiału aktywnego elektrody.

Wyniki pomiarów EIS symetrycznych superkondensatorów przedstawiono na Rys. 33a i zebrano w Tabeli 5.



Rys. 33. Wykresy Nyquista (a), wykres Ragona (b) i stabilność cykliczna przy gęstości prądu 1 A g⁻¹ (c) dla superkondensatorów pracujących w 2 M NaClO₄.

Tabela 5. Parametry superkondensatorów wyznaczone za pomocą EIS dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w 2 M NaClO₄.

Układ	R _B Ω	R _{CT} Ω	Z _w Ω
rGO	0,69	1,30	0,72
P-rGO 1:1	0,78	0,88	1,56
P-rGO 10:1	0,77	1,10	3,82

Suma oporów elektrolitu, elektrody i rezystancji na granicy faz między elektrodą a kolektorem prądu zdefiniowana jest jako rezystancja objętościowa (R_B) [206,207]. Wartość wyznaczona z przecięcia osi Z' dla rGO, P-rGO 1:1 i P-rGO 10:1 wynosi odpowiednio 0,69, 0,78 i 0,77 Ω. Ponieważ wszystkie materiały pracowały w tym samym elektrolicie i z tym samym kolektorem prądu, wnioskować można, iż rGO posiada najlepsze przewodnictwo elektryczne. Tłumaczy to osiągnięcie przez urządzenie z elektrodami z niedomieszkowanego materiału najwyższych wartości pojemności. Na wykresie Nyquista zaobserwowano również półkola w zakresie wysokich częstotliwości, co sugeruje wyraźną rezystancję transferu ładunku (R_{CT}) dla wszystkich urządzeń. R_{CT}, która związana jest z oporem przenoszenia jonów na granicy elektroda/elektrolit wynosi odpowiednio 1,30, 0,88 i 1,10 Ω. Impedancja Warburga (Z_w), zobrazowana na wykresie jako linia prosta nachylona do osi Z' pod kątem 45°, odzwierciedla opory wynikające z ograniczenia dyfuzji jonów w materiale elektrodowym. W przypadku rGO, dzięki największej powierzchni właściwej (453 m² g⁻¹) i objętości całkowitej porów (0,324 cm³ g⁻¹), transport jonów przebiega najsprawniej, co skutkuje najniższą wartością Z_w (0,72 Ω). Domieszkowanie fosforem prowadzi do redukcji powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów (192–233 m² g⁻¹, ~0,17 cm³ g⁻¹), a w przypadku P-rGO 10:1 dodatkowo obserwuje się zmniejszenie udziału mezoporów (Tabela 3). Zmiany te ograniczają dyfuzję jonów, zwłaszcza przy nadmiarze kwasu fitowego, co znajduje odzwierciedlenie w rosnących wartościach Z_w wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania (1,56 i 3,82 Ω).

Zależność gęstości energii od gęstości mocy, obliczonych zgodnie z równaniami (6) i (7), przedstawiono na Rys. 33b w formie wykresu Ragona. Superkondensator pracujący na niedomieszkowanym materiale osiągnął maksymalną gęstość energii 23,9 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,04 kW kg⁻¹, co jest dobrym wynikiem w porównaniu do kondensatorów opartych na materiałach grafenowych opisanych w literaturze. Ponadto, przy tej samej gęstości mocy, P-rGO 1:1 i P-rGO 10:1 również osiągały wysokie gęstości energii, odpowiednio 20,0 i 19,0 Wh kg⁻¹. Dla trzech układów zauważalny jest jednak drastyczny spadek magazynowanej ilości energii przy zwiększaniu gęstości mocy, co wskazuje, że mimo

zastosowania 2 M NaClO₄ jako elektrolitu obojętnego, nie stanowi to odpowiedniego rozwiązania dla aplikacji wymagających pracy przy wysokich obciążeniach prądowych.

Długoterminową stabilność superkondensatorów oceniono na podstawie wielokrotnych pomiarów GCD prowadzonych przy gęstości prądu 1 A g⁻¹ (Rys. 33c). Po pierwszych 1000 cyklach pracy w 2 M NaClO₄, kondensatory oparte na rGO, P-rGO 1:1 i P-rGO 10:1 zachowały odpowiednio 49, 22, 74 % początkowej pojemności. Zaobserwowano również dalsze pogarszanie stabilności w miarę upływu czasu cyklicznej pracy. W badaniach stabilności cyklicznej wyraźnie widoczne są różnice pomiędzy poszczególnymi materiałami. Urządzenie oparte na rGO po 1700 cyklach zachowało jedynie 50 % początkowej pojemności, po czym przestało pracować. Kondensator z P-rGO 1:1 funkcjonował przez 2000 cykli, jednak ostatecznie osiągnął zaledwie 13 % wartości C₀. Najlepszą stabilność wykazał układ z P-rGO 10:1, który zakończył test po 2200 cyklach przy zachowaniu 51 % pojemności początkowej. Zwraca to uwagę na najlepszą trwałość materiału P-rGO 10:1, co może mieć związek z najwyższą ilością kwasu fitowego stosowanego w syntezie tego materiału, a tym samym zawartością połączeń fosforowych. Podczas długotrwałego użytkowania urządzeń, przy napięciu przewyższającym znacznie teoretyczny potencjał rozkładu wody, dochodzi do rozkładu wody w pobliżu anody lub katody, co skutkuje pogorszeniem stabilności pracy [208]. Stosując rozcieńczony NaClO₄, materiał aktywny elektrody zagrożony jest zwiększoną rozpuszczalnością tlenu w tym elektrolicie, co powoduje wzrost podatności na utlenianie elektrod i korozję ogniw [209]. Materiały zawierające fosfor są znane w literaturze jako związki opóźniające utlenianie, co tłumaczy stabilniejszą i dłuższą pracę superkondensatora opartego na P-rGO 10:1 [210].

5.1.3 Synteza i charakterystyka fizykochemiczna P-rGO modyfikowanego fosforem czerwonym

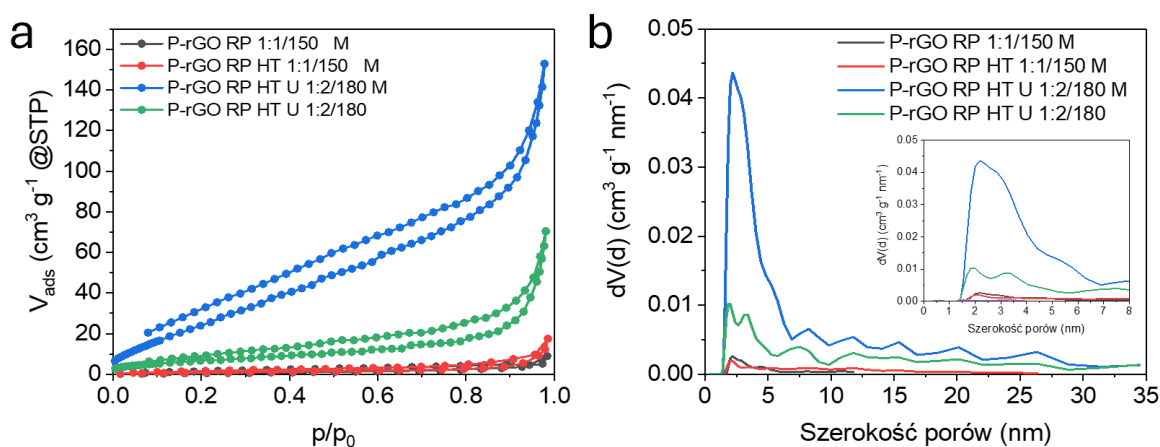
W ramach poszukiwań nowych strategii wzbogacania materiałów grafenowych w fosfor, w następnym etapie pracy zastosowano czerwony fosfor (RP). Rozwiązanie to miało na celu uzyskanie bardziej efektywnej modyfikacji struktury węglowej fosforem, z jednoczesnym uzyskaniem pożądanych właściwości elektrochemicznych. Fosfor czerwony może wchodzić w reakcję z grupami tlenowymi tlenku grafenu z utworzeniem nowych połączeń fosforowych (P–C, P–O, P=O, mostki P–O–P) [211–213].

W syntezie stosowano fosfor czerwony o różnym uziarnieniu: komercyjny RP oraz fosfor czerwony po obróbce hydrotermalnej w temperaturze 180 °C przez 12 h (RP HT) i dodatkowo poddany działaniu ultradźwięków (RP HT U) w celu zmniejszenia rozmiaru aglomeratów cząstek fosforu [211]. Syntezy P-rGO prowadzono w reaktorze hydrotermalnym z mieszaniem lub bez mieszania, w temperaturze 150 i 180 °C przy różnych stosunkach masowych P:GO (Tabela 6). Stosowano mieszaniny RP:GO=1:1 i RP HT:GO=1:1 w temperaturze 150 °C (P-rGO RP 1:1/150 i P-rGO RP HT 1:1/150), natomiast w dalszych badaniach zmniejszono udział RP HT U, stosując RP HT U:GO = 1:2, a proces prowadzono w temperaturze 180 °C. Przygotowano dwie serie materiałów z zastosowaniem mieszania (M) i bez mieszania w celu określenia wpływu mieszania na przebieg syntezy i właściwości otrzymanych materiałów. Do procesów hydrotermalnych wykorzystano CTAB jako stabilizatora dyspersji RP. Wszystkie materiały po syntezie były wielokrotnie przemywane wodą do osiągnięcia pH \approx 7, a następnie suszone przez 12 h w 60 °C w suszarce próżniowej.

Tabela 6. Parametry syntezy materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem otrzymanych metodą hydrotermalną.

Material	Prekursor P	Temperatura °C	Czas h	P:GO
rGO	-	180	6	-
P-rGO RP 1:1/150 M	RP	150	20	1:1
P-rGO RP HT 1:1/150 M	RP HT	150	20	1:1
P-rGO RP HT U 1:2/180 M	RP HT U	180	12	1:2
P-rGO RP HT U 1:2/180	RP HT U	180	12	1:2

Wyniki opisujące strukturę porowatą materiałów domieszkowanych fosforem czerwonym przedstawiono na Rys. 34 i w Tabeli 7.



Rys. 34. Izotermy sorpcji N₂ w 77 K (a) i dystrybucja szerokości porów otrzymana metodą QSDFT (b) dla P-rGO domieszkowanych fosforem czerwonym.

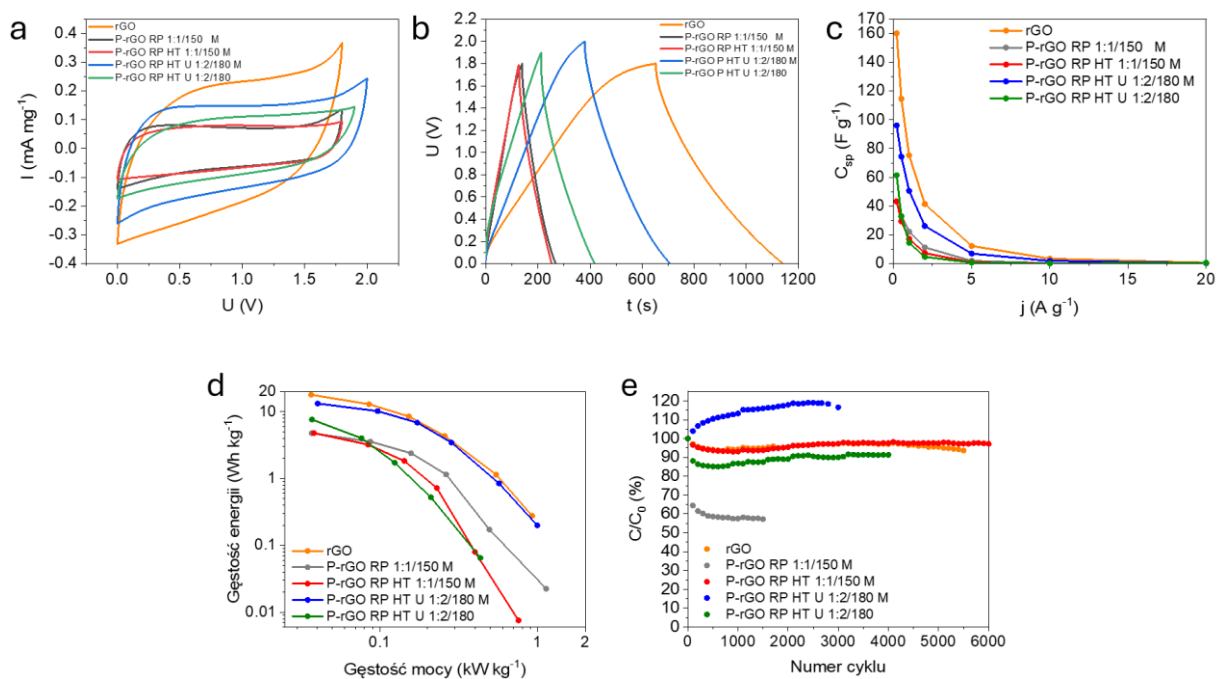
Tabela 7. Parametry struktury porowatej wyznaczone za pomocą sorpcji N₂ w 77 K.

Material	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _T cm ³ g ⁻¹	V _{DR} cm ³ g ⁻¹	V _{mes} cm ³ g ⁻¹	V _{mes} /V _T
P-rGO RP 1:1/150 M	2	0,007	0,001	0,006	0,86
P-rGO RP HT 1:1/150 M	3	0,014	0,002	0,012	0,86
P-rGO RP HT U 1:2/180 M	127	0,191	0,017	0,174	0,91
P-rGO RP HT U 1:2/180	25	0,071	0,007	0,064	0,90

Dwa materiały charakteryzują się niewielkim stopniem rozwinięcia struktury porowatej, a dwa pozostałe są w zasadzie nieporowate (Rys. 34a i 34b). RP blokuje dostęp do powierzchni porów rGO, przez co widać wyraźny spadek parametrów struktury porowatej w stosunku do wyjściowego materiału grafenowego (rGO: S_{BET} = 453 m² g⁻¹, V_T = 0,324 cm³ g⁻¹). Największą powierzchnią S_{BET} (127 m² g⁻¹) charakteryzuje się P-rGO RP HT U 1:2/180 M. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie ultradźwięków po obróbce hydrotermalnej RP prowadzi prawdopodobnie do zmniejszenia rozmiarów cząstek RP, a mieszanie reagentów zapobiega ich agregacji, co minimalizuje obniżenie stopnia rozwinięcia struktury porowatej.

5.1.4 Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatorów (P-rGO, fosfor czerwony)

Materiały grafenowe domieszkowane fosforem z wykorzystaniem fosforu czerwonego jako dopanta były przedmiotem dalszych badań w celu oceny ich potencjału jako elektrod superkondensatora pracującego w 2 M NaClO₄. Pomimo obiecujących wyników elektrochemicznych zaobserwowano ślady korozji na powierzchni złotych kolektorów w wyniku oddziaływania z silnie utleniającym 2 M NaClO₄, który może prowadzić do utleniania złota, szczególnie w warunkach zmiennego napięcia [214]. Z tego względu do kolejnych badań użyto 1 M Na₂SO₄, który zapewnia bardziej stabilne środowisko elektrochemiczne, umożliwiające długotrwałą pracę superkondensatora bez ryzyka degradacji kolektorów prądowych.



Rys. 35. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (a), krzywe GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (b), zależność pojemności od gęstości prądu (c), wykres Ragona (d) i stabilność cykliczna (e) zarejestrowane dla P-rGO RP w 1 M Na₂SO₄.

Przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (Rys. 35a) wszystkie materiały pracowały przy potencjałach znacznie przekraczających teoretyczny potencjał rozkładu wody (1,23 V). rGO i kompozyty domieszkowane RP 1:1 osiągnęły napięcie pracy 1,8 V, zaś zmiana stosunku RP:GO do 1:2 spowodowała rozszerzenie okna potencjału nawet do 0-2,0 V dla P-rGO RP HT U 1:2/180 M. rGO charakteryzuje się dobrą przewodnością elektryczną, która w niektórych przypadkach może być ograniczona przez obecność dużej ilości grup funkcyjnych na jego powierzchni [215]. Grupy P-C, które mogły być wprowadzone do struktury grafenowej pełnią rolę centrów elektronowych analogicznych do atomów azotu, uczestnicząc w delokalizacji elektronów w sieci π . Tego typu domieszkowanie sprzyja zwiększeniu gęstości elektronowej i poprawie przewodnictwa elektrycznego materiału, co może korzystnie wpływać na efektywność pracy elektrody [216]. Przeprowadzone badania GCD (Rys. 35b) przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ wykazały, że rGO, pomimo węższego okna potencjału, charakteryzuje się dłuższym czasem ładowania/rozładowania niż materiały z RP. Przy najniższym obciążeniu prądowym (0,2 A g⁻¹) rGO osiągnął pojemność 160 F g⁻¹, zaś P-rGO RP HT U 1:2/180 M 96 F g⁻¹ (Rys. 35c). Pozostałe materiały odznaczały się niską pojemnością właściwą (43-61 F g⁻¹). Przy zwiększaniu obciążenia prądowego pojemność superkondensatorów drastycznie maleje, w rezultacie przy 5 A g⁻¹ wszystkie urządzenia magazynowały mniej niż 10 % energii w odniesieniu do energii gromadzonej przy 0,2 A g⁻¹. Biorąc pod uwagę szerokie

okna potencjału dla rGO i P-rGO RP HT U 1:2/180 M (odpowiednio 0-1,8 V i 0-2,0 V), urządzenia te wykazały się dobrą maksymalną gęstością magazynowanej energii (Rys. 35d). Dla superkondensatora z rGO odnotowano gęstość energii 17,8 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,04 kW kg⁻¹, a najlepsze urządzenie z domieszkowanym rGO osiągnęło wartość 13,2 Wh kg⁻¹ przy tej samej gęstości mocy. Pozostałe urządzenia nie były w stanie przekroczyć bariery 10 Wh kg⁻¹ zmagazynowanej energii, która już teraz jest osiągalna dla komercyjnych superkondensatorów [217]. Zbadano również zachowanie się symetrycznych superkondensatorów w 1 M Na₂SO₄ podczas cyklicznego ładowania/rozładowania (Rys. 35e). Zauważalny jest natychmiastowy spadek pojemności o ok. 40 % dla urządzenia z P-rGO RP 1:1/150 M, który może wynikać z bardzo niskiej powierzchni właściwej materiału (2 m² g⁻¹). Sprzyja to blokowaniu ograniczonej liczby dostępnych miejsc aktywnych przez cząstki RP w początkowych cyklach pracy, co może potęgować obserwowany spadek pojemności. Obserwowana jest natomiast poprawa stabilności cyklicznej dla urządzenia bazującego na RP poddanemu wcześniej obróbce hydrotermalnej (P-rGO RP HT 1:1/150 M) co potwierdza zasadność stosowania nanocząstek RP o mniejszych rozmiarach w celu poprawy właściwości elektrochemicznych materiału elektrodowego. Pomimo pracy w tym samym oknie potencjału co układ P-rGO RP 1:1/150 M, urządzenie z P-rGO RP HT 1:1/150 M jako materiałem aktywnym elektrody pracowało stabilnie przez 6000 cykli, tracąc jedynie 3 % początkowej pojemności. Superkondensator pracujący w najszerszym oknie potencjału (P-rGO RP HT U 1:2/180 M) przepracował jedynie 3000 cykli, prawdopodobnie ze względu na niepożądane reakcje uboczne w wyniku rozkładu wody pojawiające się przy tak wysokim napięciu pracy (2 V). Co ważne podkreślenia, urządzenie zbudowane z elektrod P-rGO RP HT U 1:2/180 M jako materiału aktywnego zanotowało przyrost pojemności od samego początku, osiągając w szczytowym momencie 118 % początkowej pojemności. Prawdopodobnie przy wyższych napięciach (2,0 V) i w obecności elektrolitu Na₂SO₄ może dochodzić do interakcji fosforu z jonami elektrolitu lub rGO i przekształceń fazowych fosforu. Fosfor może zmieniać swoją strukturę, przechodząc z formy mniej reaktywnej (czerwony fosfor) do formy bardziej reaktywnej (np. czarny fosfor), co może poprawić efektywność przechowywania ładunku, zwiększając pojemność elektrody. W kontekście czerwonego fosforu (RP) taka przemiana jest istotna, ponieważ czarny fosfor charakteryzuje się uporządkowaną strukturą warstwową i znacznie wyższą przewodnością elektryczną (10⁻² – 10² S m⁻¹) niż RP (<10⁻¹² S m⁻¹) [218]. Ponadto, z czasem powtarzające się ładowanie i rozładowywanie mogą powodować, że RP będzie lepiej zintegrowany ze strukturą rGO. Może to być związane z mechaniczną „aktywacją” kompozytu podczas powtarzających się cykli, zapewniającą lepszy

kontakt powierzchniowy RP-rGO i częściowe wypełnienie nanocząstkami fosforu przestrzeni pomiędzy warstwami grafenowymi. W efekcie zmniejsza się opór międzyfazowy, a sieć przewodząca grafenu efektywniej transportuje elektrony z/do cząstek fosforu [216,218]. Interakcja między fosforem a rGO może sprzyjać stabilności cyklicznej dzięki tworzeniu stabilniejszych wiązań chemicznych, takich jak wiązania P-C i P-O-C. Wiązania te mogą powstawać na granicy faz podczas obróbki cieplnej lub pod wpływem cyklicznych zmian potencjału, a ich obecność ogranicza migrację i agregację cząstek fosforu w trakcie pracy urządzenia. Stabilne zakotwiczenie RP w matrycy grafenowej minimalizuje utratę aktywnego materiału, zmniejsza ryzyko mechanicznego rozpadu i pozwala utrzymać wysoką pojemność w długich cyklach ładowania/rozładowania [219].

5.2 Materiały grafenowe domieszkowane azotem i fosforem (N,P-rGO) jako materiały elektrodowe superkondensatora

5.2.1 Synteza i charakterystyka fizykochemiczna N,P-rGO

W związku z niezadowalającą charakterystyką pracy superkondensatora z elektrodami z materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem postanowiono rozszerzyć badania o syntezę materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem i azotem, mając na uwadze bardzo korzystny wpływ połączeń azotowych na właściwości elektrochemiczne materiałów węglowych [220].

Do syntezy materiałów N,P-rGO stosowano GO oraz kwas fitowy (PhA), amitrol (AM), fosfoserynę (PS), fosforan pirydoksalu (FP) i p-fenylodiaminę (PPD) jako prekursory fosforu i azotu. Dodatkowo zmieniono metodę suszenia produktu. Zamiast klasycznego suszenia w suszarce próżniowej, materiały były poddane liofilizacji. Liofilizacja sprzyja tworzeniu bardziej rozwiniętej struktury porowatej, co zwiększa dostępność powierzchni do akumulacji ładunku i wpływa na polepszenie przewodnictwa jonowego, prowadząc do lepszych parametrów elektrochemicznych, takich jak pojemność, stabilność i szybkość ładowania/rozładowania [217].

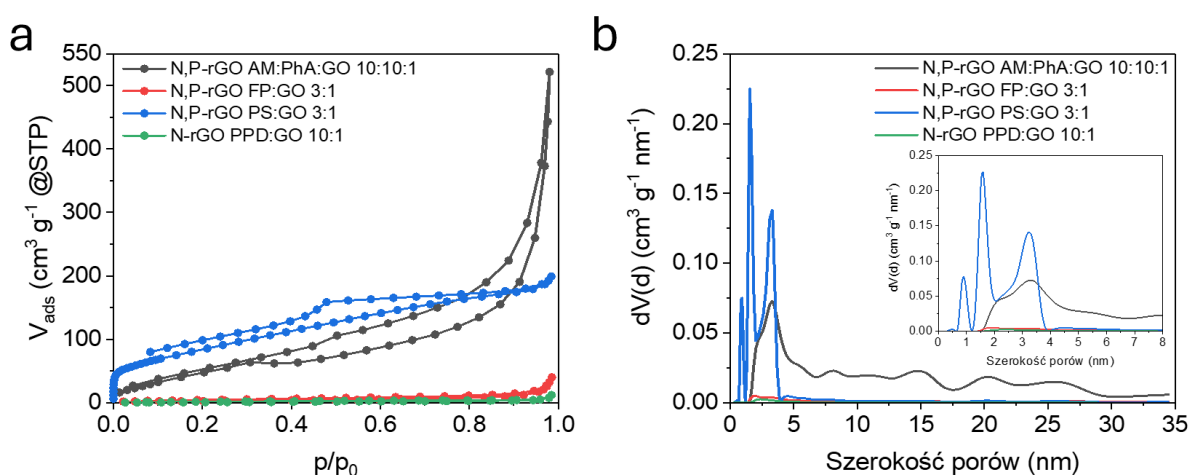
Dyspersję GO ($1,25 \text{ mg cm}^{-3}$) mieszało z dopantem/dopantami, a następnie umieszczono w autoklawie (Parr Instrument). Reakcję prowadzono w $180 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 8 h przy ciągłym mieszaniu 200 obr/min. Otrzymany produkt wielokrotnie przemywano wodą Milli-Q, odwirowano, a następnie suszono w liofilizatorze (Rys. 26b).

Parametry procesowe syntezy N,P-rGO zamieszczono w Tabeli 8.

Tabela 8. Parametry syntezy materiałów N,P-rGO otrzymanych metodą hydrotermalną.

Material	Dopant	Temperatura °C	Czas h	Stosunek masowy N:P:GO
N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1	AM, PhA	180	8	10:10:1
N,P-rGO FP:GO 3:1	FP	180	8	3:1
N,P-rGO PS:GO 3:1	PS	180	8	3:1
N-rGO PPD:GO 10:1	PPD	180	8	10:0:1

Na Rys. 36 przedstawiono izotermę sorpcji N₂ w 77 K domieszkowanych materiałów N,P-rGO, a wyznaczone na ich podstawie parametry struktury porowej podano w Tabeli 9.



Rys. 36. Izotermę sorpcji N₂ w 77 K (a) i dystrybucja szerokości porów wyznaczona metodą QSDFT (b) dla N,P-rGO.

Tabela 9. Parametry struktury porowej N,P-rGO.

Material	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _T cm ³ g ⁻¹	V _{DR} cm ³ g ⁻¹	V _{mes} cm ³ g ⁻¹	V _{mes} /V _T
N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1	203	0,489	0,049	0,440	0,90
N,P-rGO FP:GO 3:1	9	0,029	0,004	0,025	0,86
N,P-rGO PS:GO 3:1	315	0,289	0,114	0,175	0,61
N-rGO PPD:GO 10:1	3	0,009	0,001	0,008	0,89

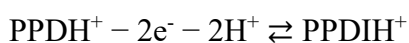
Jako pierwszy zbadano analog materiału przedstawianego wcześniej (P-rGO 10:1, Rozdział 5.1). Oprócz PhA dodano również 10-krotny nadmiar amitrolu w stosunku do GO. Izoterma sorpcji N₂ w 77 K wyznaczona dla N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1 jest typu IV z wyraźną pętlą histerezy. Dodatek AM spowodował niewielkie zmniejszenie powierzchni właściwej (203 vs. 233 m² g⁻¹), bardzo duży wzrost objętości całkowitej porów (0,489 vs. 0,171 cm³ g⁻¹), w szczególności objętości mezoporów (V_{mes}= 0,440 vs. 0,088 cm³ g⁻¹). N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1 charakteryzuje się obecnością mezoporów w całym zakresie

ich szerokości (Rys. 36b). W następnym etapie pracy zastosowano fosfoserynę (PS) i fosforan pirydoksalu (FP) jako prekursorzy heteroatomów, które w swojej budowie mają zarówno atomy azotu jak i fosforu. Fosfor w tych związkach występuje w postaci grupy fosforanowej. Izoterma N,P-rGO PS:GO 3:1 jest typu IV, co wskazuje na mezoporowaty charakter materiału (Rys. 36a). N,P-rGO PS:GO 3:1 odznacza się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą ($315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), zbliżoną całkowitą objętością porów ($0,289$ vs. $0,324 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i stosunkiem $V_{\text{mes}}/V_{\text{T}}$ ($0,61$ vs. $0,59$) do rGO (Tabela 9). Na wykresie PSD występują maksima przy szerokościach $0,85$, $1,54$ i $3,10 \text{ nm}$ (Rys. 36b). W przypadku dwóch materiałów, N,P-rGO FP:GO 3:1 i domieszkowanego jedynie azotem N-rGO PPD:GO 10:1 izotermy posiadają kształt typowy dla materiałów nieporowatych. Wartości S_{BET} (9 i $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i V_{T} ($0,029$ i $0,009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) są bardzo niskie. Brak rozwiniętej struktury porowatej sugeruje blokadę porów rGO przez produkty rozkładu prekursorów N i P w procesie hydrotermalnym. PPD ulega w temperaturze ok. $180 \text{ }^\circ\text{C}$ częściowej polimeryzacji i kondensacji z tworzeniem aromatycznych oligomerów i ugrupowań azotowych ($-\text{NH}-$, $-\text{C}=\text{N}-$), które mogą osadzać się w porach materiału grafenowego [221,222]. Z kolei FP wykazuje ograniczoną stabilność termiczną, traci wodę i ulega rozkładowi już powyżej $140\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$, prowadząc do rozerwania wiązań C–N i C–O oraz powstawania niskocząsteczkowych produktów fosforoorganicznych, które mogą odkładać się w strukturze porowatej rGO [223,224].

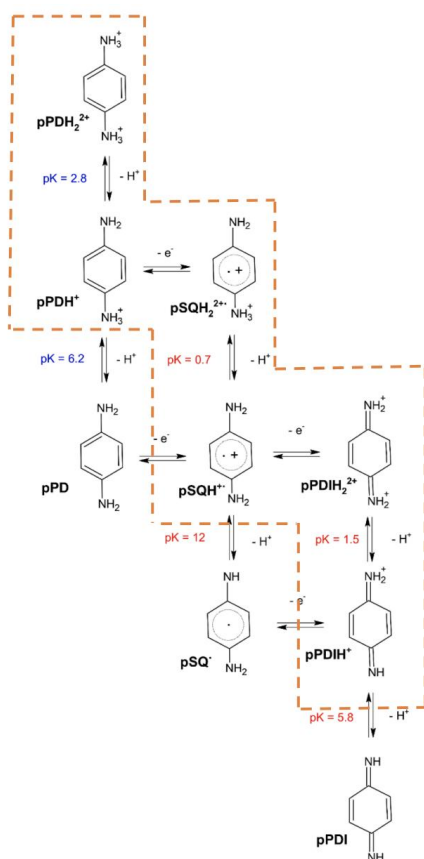
5.2.2 Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatorów N,P-rGO

Rys. 38a przedstawia krzywe CV materiałów N,P-rGO w $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . Wszystkie materiały pracowały w bezpiecznym zakresie potencjałów, przewyższającym teoretyczny potencjał rozkładu wody ($1,23 \text{ V}$). Superkondensator oparty na materiale N,P-rGO AM:PhA:GO (10:10:1) osiągnął okno potencjału $0\text{--}1,7 \text{ V}$, natomiast układ N,P-rGO PS:GO (3:1) $0\text{--}1,8 \text{ V}$. W obu przypadkach krzywe CV wykazują typowy kształt charakterystyczny dla elektrostatycznego gromadzenia ładunku w EDL. Odmienne zachowanie prezentują urządzenia oparte na N,P-rGO FP:GO 3:1 i N-rGO PPD:GO 10:1, gdzie na krzywej CV obserwowane są piki wskazujące na reakcje faradajowskie. Spośród omawianych materiałów to materiał grafenowy domieszkowany PPD generuje najsilniejszą odpowiedź elektrochemiczną, a układ pracuje w wodnym elektrolicie w bardzo szerokim oknie potencjału ($2,3 \text{ V}$). W celu określenia właściwości pojemnościowych badanych układów przeprowadzono pomiary GCD (Rys. 38b). Krzywe GCD dla urządzeń z materiałami N,P-rGO FP:GO (3:1) i N,P-rGO PS:GO (3:1), pracujących odpowiednio w oknach potencjału $0\text{--}1,4 \text{ V}$ i $0\text{--}1,8 \text{ V}$, tylko

nieznacznie odbiegają od idealnego kształtu trójkąta równoramiennego. Świadczy to o tym, że procesy elektrochemiczne zachodzą w sposób odwracalny, a pojemność urządzeń jest efektywnie wykorzystywana bez znaczących strat energii. Krzywa GCD dla N-rGO PPD:GO 10:1 wykazuje nieliniowy charakter z widoczną asymetrią wskazując na aktywność redoks PPD. Pojemności właściwe przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ wynoszą 117, 107, 151 i 161 F g⁻¹, odpowiednio dla N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1, N,P-rGO FP:GO 3:1, N,P-rGO PS:GO 3:1 i N-rGO PPD:GO 10:1. Warto zauważyć, że superkondensator N-rGO PPD:GO 10:1 osiąga pojemność zbliżoną do N,P-rGO PS:GO 3:1 pomimo bardzo niskiej powierzchni właściwej (3 vs. 315 m² g⁻¹), co sugeruje różny mechanizm gromadzenia ładunku. Fernandez-Merino i in. [225] w swojej pracy zaproponowali ogólny mechanizm utleniania p-fenylenodiaminy (PPD) w zależności od pH elektrolitu:

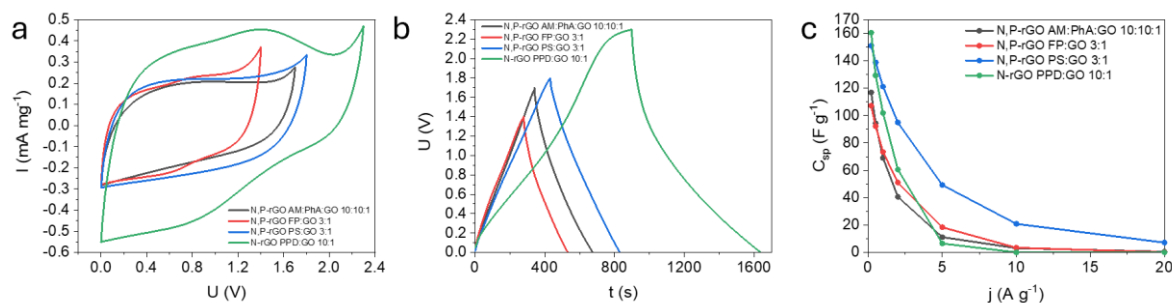


Przy pH > 6,2 elektroaktywną formą PPD jest obojętna cząsteczka, co prowadzi do częściowej utraty odwracalności reakcji redoks. Zjawisko to wynika z braku ładunku w cząsteczce PPD, co ogranicza jej rozpuszczalność i mobilność w elektrolicie. Produktem utleniania PPD jest chinono-diimina (PPDI), powstająca zgodnie z reakcjami (I)–(III) (Rys. 37). PPDI może dalej ulegać hydrolizie jednego z ugrupowań iminowych, prowadząc do powstania chinono-monoiminy. W 1 M Na₂SO₄ proces redoks zachodzący między PPD ↔ PPDI jest odwracalny w ograniczonym zakresie i to właśnie ta para redoksova odpowiada za pseudopojemność obserwowaną w superkondensatorze. Wkład pojemnościowy pochodzi więc zarówno z elektrostatycznego gromadzenia ładunku w EDL na powierzchni rGO, jak i z procesu faradajowskiego utleniania i redukcji ugrupowań aminowych/iminowych PPD ↔ PPDI, osadzonych w strukturze rGO.



Rys. 37. Formy chemiczne obecne w roztworze wodnym w całym zakresie pH. Pole zaznaczone pomarańczową przerywaną linią obejmuje proponowaną ścieżkę utleniania PPD w środowisku kwaśnym (pPD – p-fenyleneodiamina, pPDH₂²⁺ - diprotonowana PPD, pPDH⁺ - monoprotonowana PPD, pSQH⁺ - semichinon, pPDI – chinino-diimina) [225].

Największą stabilność na zwiększanie obciążenia prądowego wykazuje superkondensator N,P-rGO PS:GO 3:1, co może mieć związek z najlepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą materiału aktywnego elektrody (Tabela 9). Przy gęstości prądu 5 A g⁻¹ zachowuje 30 % pojemności odnotowanej przy 0,2 A g⁻¹ osiągając wartość 55 F g⁻¹ (Rys. 38c).

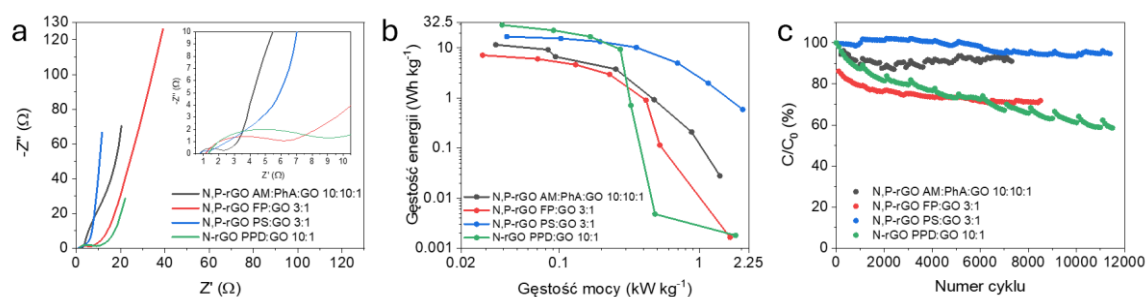


Rys. 38. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (a), krzywe GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) zarejestrowane dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w 1 M Na₂SO₄.

Na Rys. 39a przedstawiono wyniki badań superkondensatorów N,P-rGO metodą EIS, a w Tabeli 10 zebrano wyznaczone wartości R_B , R_{CT} i Z_W układów. Najwyższą wartością oporu objętościowego R_B charakteryzuje się układ N-rGO PPD:GO 10:1 (1,32 Ω), zaś najniższą N,P-rGO PS:GO 3:1 (0,77 Ω). Zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy wartością S_{BET} a R_B , która wskazuje na poprawę przewodnictwa ze wzrostem stopnia rozwinięcia powierzchni materiału. Podobną zależność stwierdzono dla R_{CT} , czyli oporu związanego z kinetyką reakcji elektrochemicznych na granicy faz elektroda/elektrolit. Niższa wartość R_{CT} oznacza łatwiejszy transfer ładunku sprzyjający szybkim reakcjom elektrochemicznym [206]. Superkondensator, w którym N,P-rGO PS:GO 3:1 stanowił materiał aktywny ma najniższą wartość R_{CT} (0,56 Ω), co sugeruje najwyższą wydajność przeniesienia ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit. Najwyższym oporem R_{CT} (7,67 i 5,03 Ω) charakteryzują się układy z praktycznie nieporowatymi materiałami N-rGO PPD:GO 10:1 i N,P-rGO FP:GO 3:1, co potwierdza, że źródłem ich pojemności są głównie procesy redoks [225]. Najniższy opór dyfuzyjny Warburga ($Z_W = 0,97 \Omega$) charakteryzuje układ z materiałem aktywnym N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1 o największej objętości całkowitej porów (0,489 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) i najwyższym udziale mezoporów w strukturze porowatej (0,90), Tabela 9. Z powodu braku rozwiniętej porowatości N-rGO PPD:GO 10:1 wykazuje najwyższy opór Z_W (6,92 Ω) związany z ograniczeniem dyfuzji jonów do wnętrza elektrody. W efekcie najlepiej zrównoważone parametry prezentuje układ N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1, łączący niski opór dyfuzyjny z umiarkowanym R_{CT} , podczas gdy N,P-rGO PS:GO 3:1 wyróżnia się wyjątkowo niskimi wartościami R_B i R_{CT} , ale charakteryzuje się wyższą rezystancją Warburga. Urządzenia zbudowane z N,P-rGO FP:GO 3:1 i N-rGO PPD:GO 10:1 jako elektrod wykazują natomiast niekorzystne wartości wszystkich rezystancji, co jest konsekwencją ich bardzo niskiej powierzchni właściwej i objętości porów.

Najwyższą wartość ilość zmagazynowanego ładunku odnotowano dla superkondensatora zawierającego elektrody N-rGO PPD:GO 10:1. Urządzenie to pracowało w bardzo szerokim oknie potencjału (0-2,3 V), co pozwoliło na osiągnięcie maksymalnej gęstości energii 28,9 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy 0,04 kW kg^{-1} (Rys. 39b). Niestety układ ten nie był w stanie zachować dobrej charakterystyki elektrochemicznej w szerokim zakresie przykładowych obciążeń prądowych. Najbardziej stabilną charakterystyką cechuje się symetryczny superkondensator N,P-rGO PS:GO 3:1 pracujący w zakresie potencjału 0-1,8 V. Gęstość energii dla tego układu wynosiła 16,7 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy 0,04 kW kg^{-1} , jednocześnie urządzenie wykazywało zadowalające wartości gęstości energii nawet przy wysokiej mocy rozładowania (5,0 Wh kg^{-1}

przy gęstości mocy 697 W kg^{-1}). Najniższą wartość gęstości energii $7,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,03 \text{ kW kg}^{-1}$ odnotowano dla superkondensatora pracującego w największym oknie potencjału ($0-1,4 \text{ V}$) opartym na N,P-rGO FP:GO 3:1. Nieco lepszy wynik, bo $11,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,04 \text{ kW kg}^{-1}$ osiągnięto dla urządzenia zbudowanego z elektrod N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1 pracującego w zakresie potencjału $0-1,7 \text{ V}$. Z przeprowadzonych badań superkondensatorów z elektrodami domieszkowanymi N i P wynika, że najlepszą charakterystykę pracy wykazuje układ symetryczny z N,P-rGO PS:GO 3:1 jako materiał aktywny elektrod. N,P-rGO PS:GO 3:1 odznacza się wysoką powierzchnią właściwą i dobrze rozwiniętą mezoporowatością, co ułatwia szybki transport jonów i reakcje elektrochemiczne. Ma to odzwierciedlenie w niskich wartościach R_B i R_{CT} potwierdzających dobrą przewodność elektryczną materiału elektrodowego i szybko zachodzące procesy faradajowskie (Tabela 10). Superkondensator N,P-rGO PS:GO 3:1 wykazuje bardzo dobrą stabilność pracy cyklicznej. Po 11400 cyklach ładowania-rozładowania zachował 94 % początkowej pojemności, co świadczy o bardzo dużej stabilności elektrochemicznej elektrod i odwracalności zachodzących reakcji elektrodowych (Rys. 39c). Urządzenie oparte na N-rGO PPD:GO 10:1 po tylu samo cyklach pracy wykazywało jedynie 59 % początkowej pojemności. Otrzymane z pomiarów EIS wartości R_{CT} wskazują, że materiał ten może mieć ograniczone zastosowania w szybkim magazynowaniu energii ze względu na najwyższe opory, co sugeruje brak perspektyw użycia w systemach wymagających wysokiej przewodności. Jest to konsekwencja niskiej wartości S_{BET} i słabo rozwiniętej porowatości, co ogranicza wymianę jonów na granicy faz elektroda/elektrolit. Dodatkowo, za spadek wartości pojemności może odpowiadać problem z kinetyką procesów redoks (Rys. 39a). Zachodzić mogą nieodwracalne procesy redoks, co skutkuje degradacją materiału lub nieefektywną wymianą jonów. Powoduje to zmniejszanie się liczby miejsc aktywnych, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia pojemności elektrody.



Rys. 39. Wykres Nyquista wraz z powiększeniem w zakresie wysokich częstotliwości (a), wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej przy gęstości prądu 1 A g^{-1} (c) zarejestrowane dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Tabela 10. Parametry superkondensatorów wyznaczone metodą EIS dla układów pracujących w 1 M Na₂SO₄.

Układ	R _B Ω	R _{CT} Ω	Z _w Ω
N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1	0,84	1,46	0,97
N,P-rGO FP:GO 3:1	1,15	5,03	6,14
N,P-rGO PS:GO 3:1	0,77	0,56	4,04
N-rGO PPD:GO 10:1	1,32	7,67	6,92

5.3 Kompozyty aerożelowe rGO i polimerów przewodzących domieszkowane fosforem

5.3.1 Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompozytów

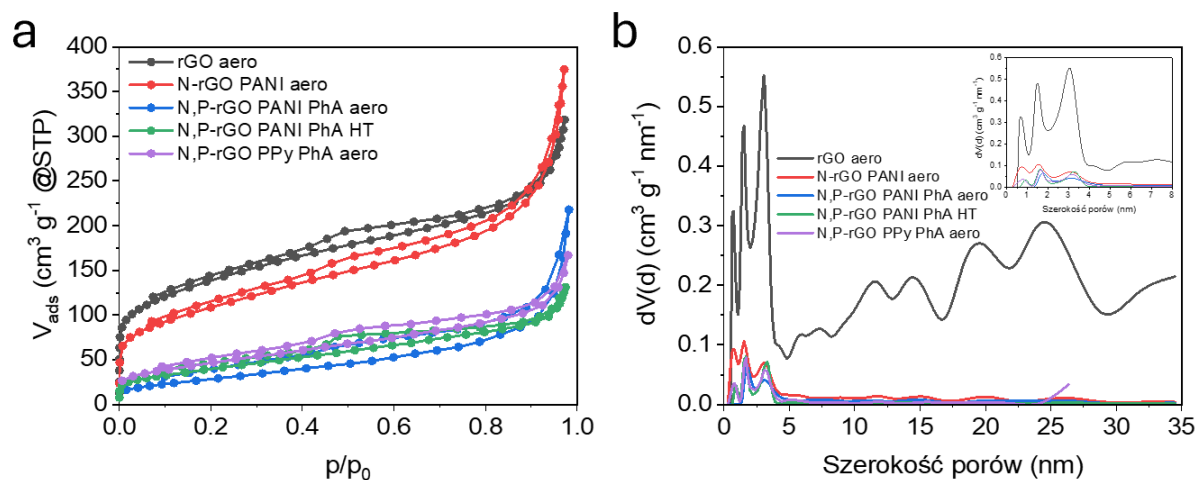
Jako alternatywę do domieszkowania materiału grafenowego azotem zastosowano polimery przewodzące, które w swojej strukturze mają azotowe grupy funkcyjne. Polianilina (PANI) i polipirrol (PPy) dzięki zachodzącym efektom pseudopojemnościowym zwiększają zdolność do transportu ładunku elektrycznego, co bezpośrednio wpływa na pojemność elektrochemiczną elektrody. Co istotne, to właśnie dodatek materiału węglowego (np. rGO) wspiera stabilność i integralność polimerów przewodzących podczas wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania, ograniczając ich degradację. Dzięki temu kompozyty rGO/polimer przewodzący wykazują znacznie lepszą trwałość i stabilność, co jest fundamentalne w kontekście zastosowań w warunkach długotrwałej i cyklicznej pracy urządzenia [226].

Wodną dyspersję GO o stężeniu 4,5 mg cm⁻³ oraz polimer przewodzący i/lub kwas fitowy poddano działaniu ultradźwięków przez 30 min, a następnie umieszczono w autoklawie z teflonowym wkładem (Rys. 24a). Następnie mieszaninę ogrzewano w temperaturze 180 °C przez 24 h bez mieszania, aby uzyskać trójwymiarowy (3D) hydrożel hybrydowy. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, hydrożel zanurzono w wodzie Milli-Q na 1 dzień, a następnie poddano liofilizacji przez 48 h. Dla porównania jeden materiał (rGO PANI PhA HT) otrzymano w reaktorze Parr (Rys. 23) i suszono w suszarce próżniowej. Parametry syntezy aerożeli grafenowych domieszkowanych polimerami przewodzącymi i stosunki masowe heteroatom:GO przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Parametry syntezy aerożeli grafenowych domieszkowanych polimerami przewodzącymi.

Material	Źródło P	Źródło N	Stosunek masowy N:P:GO
rGO aero	-	-	-
N-rGO PANI aero	-	PANI	10:0:1
N,P-rGO PANI PhA aero	PhA	PANI	10:10:1
N,P-rGO PANI PhA HT	PhA	PANI	10:10:1
N,P-rGO PPy PhA aero	PhA	PPy	10:10:1

Izotermy sorpcji N_2 w 77K zarejestrowane dla wszystkich materiałów są typu IV z charakterystyczną pętlą histerezy (Rys. 40a) [199]. rGO aero odznacza się rozwiniętą powierzchnią właściwą ($495 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), wyższą niż materiał uzyskany poprzez konwencjonalne suszenie próżniowe ($453 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). rGO aero charakteryzuje się znacznie większą całkowitą objętością porów niż rGO ($0,445$ vs. $0,324 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) przy porównywalnym udziale mezoporów ($V_{\text{mes}}/V_{\text{T}} = 0,57-0,59$). Analiza rozkładu wielkości porów wykazała, że rGO aero cechuje szeroki zakres rozmiarów porów, podczas gdy w rGO dominują mikropory i wąskie mezopory o szerokości do 6 nm (Rys. 40b vs. Rys. 28b). Tylko w strukturze materiałów aerożelowych widoczny jest również udział ultramikroporów ($< 0,7 \text{ nm}$). Obecność większych porów sprzyja poprawie właściwości elektrochemicznych, ponieważ zapewnia lepszą dostępność miejsc aktywnych dla jonów elektrolitu i ułatwia ich dyfuzję w głąb materiału. Dodatkowo rGO aero cechuje się wyższą objętością mikroporów w porównaniu do rGO ($0,192$ vs. $0,133 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), które odpowiadają za akumulację ładunku, a liczne wąskie mezopory tworzą dobrze rozwiniętą sieć kanałów transportowych. Tak zróżnicowana struktura porowata sprzyja efektywnej propagacji ładunku, co przekłada się na wysoką pojemność elektrochemiczną i obniżoną rezystancję wewnętrzną elektrody. Uzasadnione jest zatem zastosowanie liofilizacji zamiast suszenia próżniowego. Dodanie podczas syntezy PANI spowodowało obniżenie powierzchni właściwej w porównaniu do rGO aero (389 vs $495 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). N-rGO PANI aero wykazuje najwyższą całkowitą objętość porów ($0,493 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i objętość mezoporów ($0,344 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) spośród badanych kompozytowych materiałów (Tabela 12). Udział mezoporów w całkowitej objętości porów wynosi 0,70.



Rys 40. Izotermy sorpcji N₂ w 77 K (a) i dystrybucja szerokości porów otrzymana metodą QSDFT (b) dla kompozytów aerożelowych.

Kolejna modyfikacja polegała na dodaniu źródła fosforu (PhA) podczas syntezy kompozytu N-rGO PANI aero. N,P-rGO PANI PhA aero charakteryzuje się mniejszym stopniem rozwinięcia struktury porowatej niż N-rGO PANI aero (106 vs. 389 m² g⁻¹) prawdopodobnie z powodu częściowej blokady mikroporów przez fosforowe grupy funkcyjne. Objętość mikroporów zmniejszyła się z 0,149 cm³ g⁻¹ do 0,038 cm³ g⁻¹. Kompozyt N,P-rGO PANI PhA aero odznacza się największym udziałem mezoporów spośród wszystkich kompozytów ($V_{mes}/V_T = 0,85$). Porównano również wpływ metody suszenia na parametry struktury porowatej kompozytu. N,P-rGO PANI PhA HT suszony w suszarce próżniowej w temperaturze 60 °C charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą S_{BET} (146 m² g⁻¹) niż kompozyt liofilizowany (106 m² g⁻¹). Jednocześnie całkowita objętość porów i udział mezoporów są niższe w porównaniu do N,P-rGO PANI PhA aero.

W przypadku zastosowania innego polimeru przewodzącego, tj. polipirolu, kompozyt N,P-rGO PPy PhA aero charakteryzuje się lepiej rozwiniętą powierzchnią a mniejszym udziałem mezoporów w strukturze porowatej niż kompozyt z PANI (168 vs. 106 m² g⁻¹; 0,70 vs. 0,85).

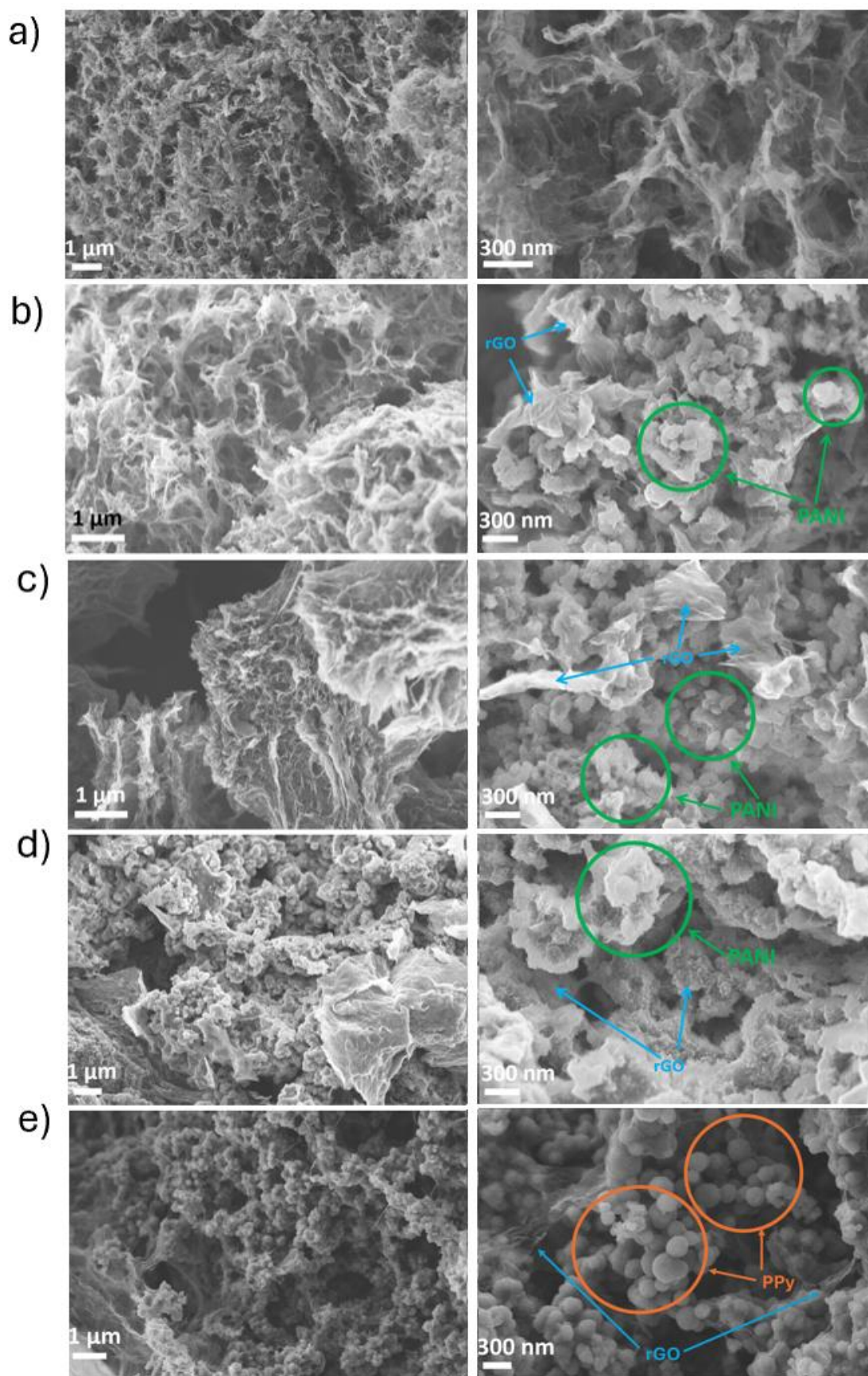
Tabela 12. Parametry struktury porowatej wyznaczone za pomocą sorpcji N₂ w 77 K.

Material	S_{BET} m ² g ⁻¹	V_T cm ³ g ⁻¹	V_{DR} cm ³ g ⁻¹	V_{mes} cm ³ g ⁻¹	V_{mes}/V_T
rGO aero	495	0,445	0,192	0,253	0,57
N-rGO PANI aero	389	0,493	0,149	0,344	0,70
N,P-rGO PANI PhA aero	106	0,254	0,038	0,216	0,85
N,P-rGO PANI PhA HT	146	0,175	0,057	0,118	0,67
N,P-rGO PPy PhA aero	168	0,203	0,060	0,143	0,70

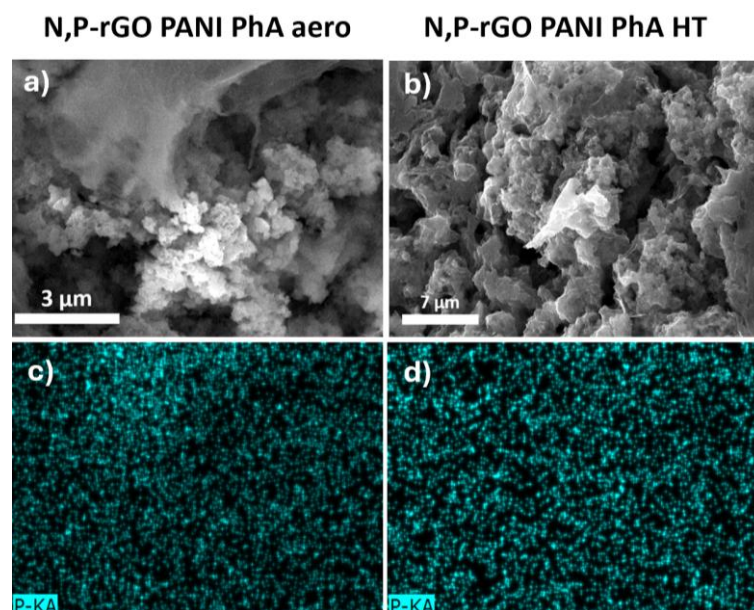
Rys. 41 przedstawia zdjęcia FESEM rGO aero i jego kompozytów z N i/lub P otrzymanych w procesach hydrotermalnych w obecności polimerów przewodzących. rGO aero zbudowany jest z warstw grafenowych w formie połańdowanych, wzajemnie ze sobą połączonych płatków. Tworzą one makroporowatą sieć charakteryzującą się ostrymi krawędziami i niewielką grubością ścianek aerożelu. Obserwowane pory są o średnicy przekraczającej 400 nm. Taka struktura jest charakterystyczna dla porowatych materiałów grafenowych i aerożeli suszonych metodą liofilizacji [45,227]. Przy niewielkim powiększeniu (Rys. 41b) wydaje się, że morfologia N-rGO PANI jest podobna do niedomieszkowanego aerożelu. Jednak przy większym powiększeniu, zaobserwować można aglomeraty PANI w kształcie kalafiora. Morfologia materiału grafenowego zmienia się znacząco podczas redukcji w obecności kwasu fitowego (Rys. 41c i d) z powodu blokady porów. N,P-rGO PPy PhA ma zachowaną strukturę aerożelu z szerokimi porami, charakterystycznymi dla materiałów suszonych metodą liofilizacji (Rys. 41e). Można zaobserwować aglomeraty (~200 nm) złożone z kulistych cząstek PPy otoczone płatkami grafenowymi (Rys. 41f).

Wpływ metody suszenia hydrożelu na dystrybucję fosforu w kompozytach określono na podstawie analizy EDS dwóch materiałów (P-rGO PANI PhA, N,P-rGO PANI PhA aero), która wykazała jednorodną dystrybucję fosforu na ich powierzchni (Rys. 42). W przypadku rGO PANI PhA aero zaobserwowano tendencję do większej koncentracji fosforu w materiale grafenowym niż w aglomeratach PANI. Liofilizacja sprzyja powstawaniu hierarchicznej, otwartej sieci porów, co może prowadzić do większej mobilności jonów i preferencyjnej adsorpcji fosforu na powierzchni rGO. Suszenie próżniowe zaś skutkowało mniejszą objętością porów i bardziej zwartą strukturą, co ogranicza swobodę migracji fosforu.

Skład i strukturę chemiczną powierzchni rGO aero i jego kompozytów określono metodą XPS. Dekonwolucja pasma C1s rGO aero i jego kompozytów (Rys. 43) wyróżnia siedem składników, z dominującym pikiem odpowiadającym wiązaniom C–C w hybrydyzacji sp^2 (284,6 eV). Potwierdza to przywrócenie heksagonalnej struktury grafenu podczas hydrotermalnej redukcji GO [228]. Pik przy 285,4 eV dla rGO aero przypisuje się węglowi w wiązaniach o hybrydyzacji sp^3 , zaś w kompozytach odpowiada wiązaniom C–N wynikającym z obecności polimeru przewodzącego [229]. Kolejne trzy piki przypisuje się tlenowym grupom funkcyjnym na powierzchni materiału grafenowego: hydroksylowa/epoksydowa (286,1 eV), karbonylowa/chinonowa (287,8 eV) i karboksylowa (288,8 eV). Są obecne również piki satelitarne dla wiązań C–C i C–N przy 290,4 i 291,9 eV [230].



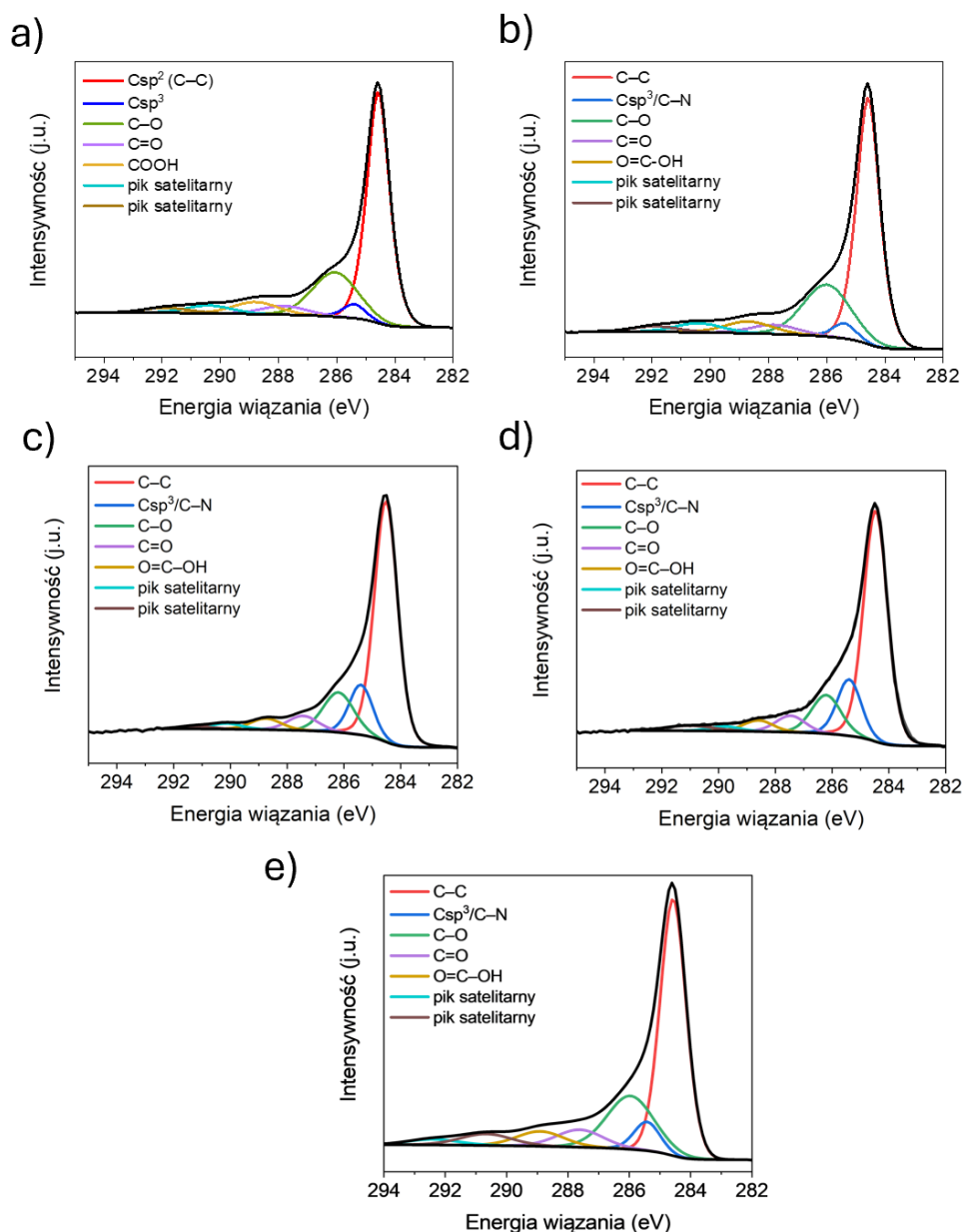
Rys. 41. Zdjęcia FESEM dla: (a) rGO aero; (b) N-rGO PANI aero; (c) N,P-rGO PANI PhA aero; (d) N,P-rGO PANI PhA HT i (e) N,P-rGO PPy PhA aero.



Rys. 42. Zdjęcia SEM (a,b) i wyniki mikroanalizy rentgenowskiej SEM/EDX dla fosforu (c,d) w N,P-rGO PANI PhA aero (a,c) i N,P-rGO PANI PhA HT (b,d).

Interpretując uzyskane wyniki XPS, można zauważyć kilka zależności pomiędzy składem i strukturą chemiczną powierzchni a reagentami stosowanymi w syntezie kompozytów i metodą suszenia (Tabela 13). Zawartość węgla przeważa we wszystkich materiałach (85,5-86,9 % at.), ponieważ główną ich matrycą jest rGO. W rGO aero zawartość tlenu wynosi 13,4 % at., co jest wartością zbliżoną do rGO suszonego próżniowo (Tabela 4). Niższa zawartość tlenu w kompozytach (11,0–12,1 % at.) w porównaniu do rGO aero wynika z udziału w ich składzie PANI i PPy. Obecność tych polimerów skutkuje pojawieniem się pików N1s w widmach XPS, potwierdzającego wprowadzenie azotu (1,0–3,4 % at.) do struktury kompozytów. Oznaczona zawartość P na powierzchni kompozytów jest niewielka (0,2 % at. w N,P-rGO PANI PhA aero i N,P-rGO PPy PhA aero oraz 0,1 % at. w N,P-rGO PANI PhA HT).

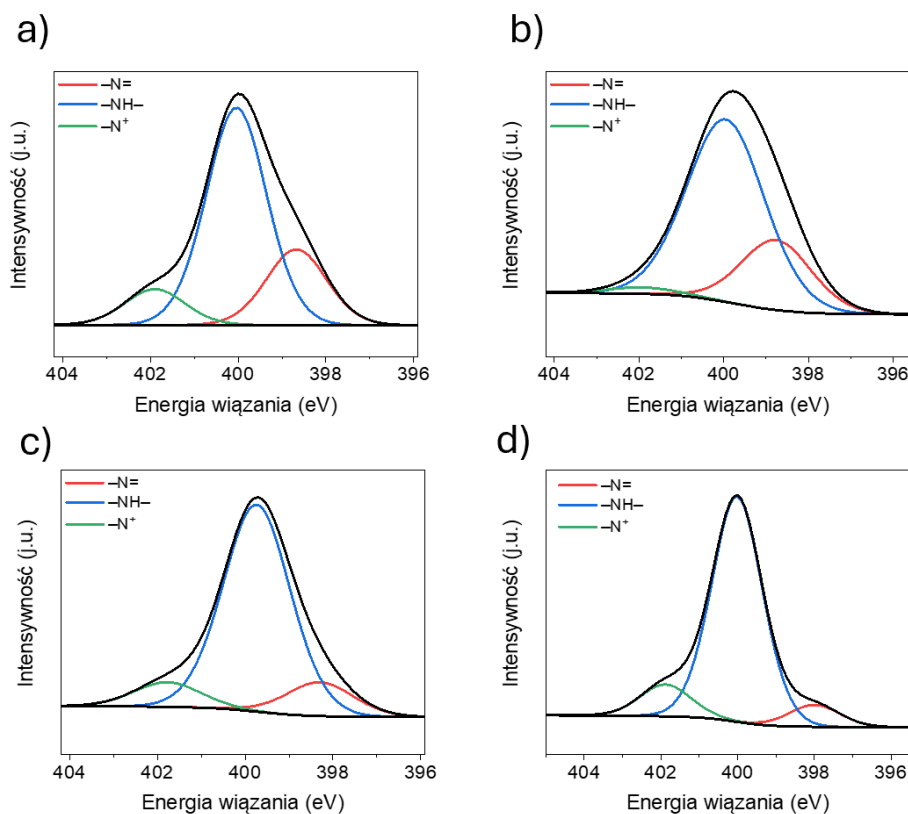
Dekonwolucja pasma N1s (Rys. 44) dla materiałów zawierających PANI i PPy wykazała występowanie trzech typów wiązań azotowych: iminowe (-N=) (399,0 eV), aminowe/pirolowe (-NH-) (399,7 eV) i w postaci polaronu (dodatnio naładowane grupy iminowe i aminowe) (401,9 eV) (-N⁺). We wszystkich kompozytach dominującą formą azotu jest forma aminowa/pirolowa (66–81 % całkowitej zawartości azotu) [101]. W przypadku PPy jest to azot w pierścieniu pirolowym związany z atomem wodoru (pyrrolic N-H), natomiast w PANI występuje w łańcuchu głównym w formie benzenoidowej -NH- [231].



Rys. 43. Dekonwolucja pasma C1s dla (a) rGO aero, (b) N-rGO PANI aero, (c) N,P-rGO PANI PhA aero, (d) N,P-rGO PANI PhA HT i (e) N,P-rGO PPy PhA aero.

Tabela 13. Skład chemiczny materiałów określony metodą XPS.

Material	C	O	N	P	-N=	-NH-	-N ⁺
rGO aero	86,6	13,4	-	-	-	-	-
N-rGO PANI aero	86,9	12,1	1,0	-	23	66	11
N,P-rGO PANI PhA aero	86,5	11,0	2,3	0,2	25	73	2
N,P-rGO PANI PhA HT	85,5	11,0	3,4	0,1	13	78	9
N,P-rGO PPy PhA aero	85,8	11,9	2,1	0,2	8	81	11



Rys. 44. Dekonwolucja pasma N1s dla (a) N-rGO PANI aero, (b) N,P-rGO PANI PhA aero, (c) N,P-rGO PANI PhA HT (d) i N,P-rGO PPy PhA aero.

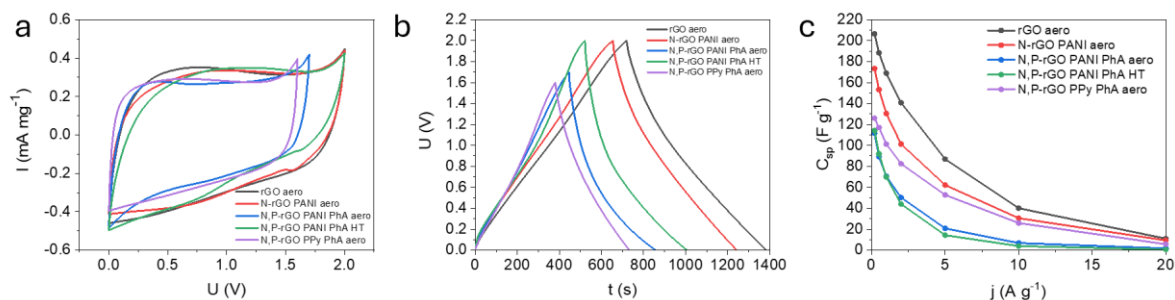
5.3.2 Właściwości elektrochemiczne superkondensatorów z kompozytowymi elektrodami z rGO i polimerów przewodzących

W tej części pracy zbadano potencjał materiałów zawierających rGO, PANI lub PPy i PhA jako materiał elektrody superkondensatorów w 1 M Na_2SO_4 , ponieważ łączą dobrą przewodność elektryczną, pseudopojemność i zwilżalność (azot, fosfor) oraz porowatość, co może prowadzić do wysokiej wydajności elektrochemicznej.

Na Rys. 45a przedstawiono krzywe CV dla rGO aero i kompozytów. Materiały były testowane w dwuelektrodowym układzie symetrycznym w 1 M Na_2SO_4 . Okno potencjału dla układu z rGO aero znacznie przekracza teoretyczny potencjał rozkładu wody (1,23 V), osiągając 0-2,0 V. Zastosowanie rGO aero pozwala na rozszerzenie okna o 0,2 V w stosunku do rGO suszonego próżniowo (1,8 V) (Rys. 35a), co skutkuje uzyskiwaniem wyższej wartości pojemności. Profl CV rGO aero ma kształt quasi-prostokątny wskazując na dominujący udział mechanizmu pojemnościowego magazynowania ładunku w EDL. Równie szerokie okno potencjału uzyskano dla urządzeń opartych na N-rGO PANI aero i N,P-rGO PANI PhA HT.

W przypadku obu tych superkondensatorów, obecność PANI w materiale elektrodowym powoduje pojawienie się piku prądowego (przy potencjale ok. 1,5 V) odpowiadającemu reakcji pseudopojemnościowej PANI. Brak intensywnej odpowiedzi redoks PANI wynika z zastosowania elektrolitu neutralnego, który nie dostarcza jonów H^+ niezbędnych do sprawnego zachodzenia reakcji redoks. Maksymalne robocze napięcie superkondensatorów opartych na rGO aero z polimerami i PhA wynosi 1,7 V dla N,P-rGO PANI PhA aero i 1,6 V dla N,P-rGO PPy PhA.

Aby dokładnie określić rzeczywistą zdolność do gromadzenia ładunku elektrycznego symetrycznych superkondensatorów, przeprowadzono pomiary GCD przy obciążeniu prądowym 0,2 – 20 A g^{-1} . Spośród urządzeń pracujących do maksymalnego napięcia 2,0 V, najdłuższym czasem ładowania-rozładowania charakteryzował się rGO aero, a najkrótszym N,P-rGO PANI PhA HT. Krzywe GCD układów zbudowanych z materiałów grafenowych domieszkowanych N,P posiadały asymetryczny kształt, co wskazuje na niższą wydajność kulombowską (Rys. 45b). To zniekształcenie może wynikać z przekroczenia okna stabilności elektrolitu. Najwyższą wartością pojemności przy gęstości prądu 0,2 A g^{-1} charakteryzuje się superkondensator z rGO aero, osiągając wyższą wartość niż rGO z konwencjonalnego procesu (Rys. 45c) (206 vs. 160 F g^{-1}). Dodanie PANI spowodowało spadek pojemności do 173 F g^{-1} w stosunku do rGO aero. Choć dodanie polimeru przewodzącego wprowadza pseudopojemność i może on pełnić rolę lepszycza, poprawiając spójność oraz stabilność mechaniczną elektrody, to jednocześnie może ograniczać powierzchnię dostępną do przechowywania ładunku elektrochemicznego, prowadząc w konsekwencji do zmniejszenia pojemności. Również wprowadzenie PhA wpływa negatywnie na pojemność układów z N,P-rGO PPy PhA aero (126 F g^{-1}), N,P-rGO PANI PhA HT (114 F g^{-1}) i N,P-rGO PANI PhA aero (112 F g^{-1}). Naturalnym zjawiskiem jest spadek pojemności wraz ze wzrostem natężenia prądu, jednak w przypadku większości kompozytów obniżenie to staje się szczególnie wyraźne powyżej 5 A g^{-1} . W tym zakresie materiały z dodatkiem polimerów i PhA tracą znaczną część swojego potencjału magazynowania ładunku, osiągając gorsze wyniki niż rGO aero.



Rys. 45. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} (a), krzywe GCD przy gęstości prądu $0,2 \text{ A g}^{-1}$ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Wyniki pomiarów EIS aerozeli przedstawiono w postaci wykresów Nyquista (Rys. 46a), a otrzymane wartości rezystancji zebrano w Tabeli 12. Rezystancja objętościowa R_B jest niska i mieści się w zakresie od $0,69$ do $1,15 \text{ } \Omega$ dla wszystkich badanych materiałów. Wynika to z faktu, że zastosowano ten sam elektrolit, więc różnice są efektem głównie przewodnictwa elektronowego materiału i jego zwilżalności. Najniższe wartości odnotowano dla układów zbudowanych z elektrod z rGO aero ($0,69 \text{ } \Omega$) i N,P-rGO PPy PhA aero ($0,70 \text{ } \Omega$). W przypadku R_{CT} (oporu przeniesienia ładunku) zakres zarejestrowanych wartości wynosi $0,93$ – $11 \text{ } \Omega$. Najniższe wartości, a więc najsprawniejszy transfer elektronów i jonów, obserwuje się również dla rGO aero ($0,93 \text{ } \Omega$) i N,P-rGO PPy PhA aero ($1,48 \text{ } \Omega$). Najwyższa wartość R_{CT} dla N,P-rGO PANI PhA HT ($11 \text{ } \Omega$) wynikać może z niskiej porowatości, która ogranicza kinetykę procesów redoks PANI. Jednak największe różnice zaobserwowano w impedancji Warburga, której wartości mieszczą się w bardzo szerokim zakresie od $3,99$ do $300 \text{ } \Omega$. Najlepsze wyniki osiągnął układ N,P-rGO PPy PhA aero ($3,99 \text{ } \Omega$), a zaraz za nim rGO aero ($5,05 \text{ } \Omega$). W obu przypadkach dobrze rozwinięta mezoporowatość ułatwia transport jonów w materiale. Najwyższe wartości impedancji Warburga odnotowano dla superkondensatorów z elektrodami z niskoporowatych materiałów (PANI (N,P-rGO PANI PhA aero ($32 \text{ } \Omega$), N-rGO PANI aero ($53 \text{ } \Omega$), N,P-rGO PANI PhA HT ($300 \text{ } \Omega$)).

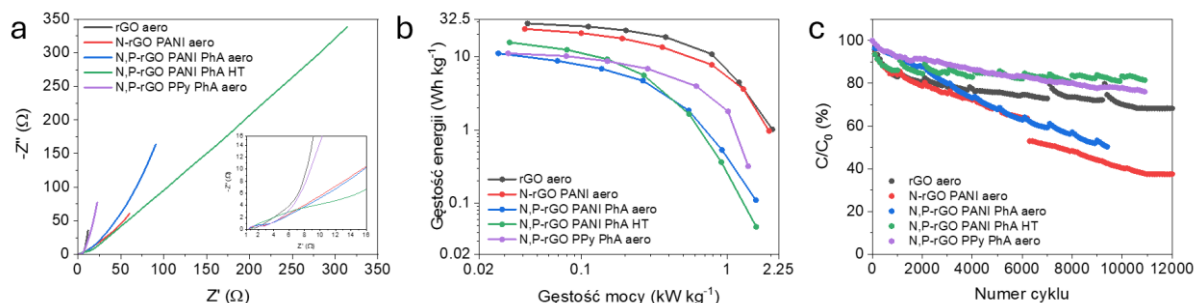
Podsumowując, liofilizacja sprzyja zachowaniu otwartej struktury porowatej i niskim oporom R_B , R_{CT} i Z_W , natomiast suszenie próżniowe prowadzi do zagęszczenia struktury i niższej porowatości, a w konsekwencji do znacznego wzrostu oporów, zwłaszcza dyfuzyjnych. Rozwinięta powierzchnia właściwa i objętość porów skutkują lepszą przewodnością jonową, co widać w parametrach EIS dla rGO aero i N,P-rGO PPy PhA aero.

Na wykresie Ragona (Rys. 46b) najwyższą wartość gęstości energii osiągnął superkondensator bazujący na rGO aero. Urządzenie to pracuje w bardzo szerokim oknie potencjału ($2,0 \text{ V}$), co

pozwoili przy tej samej gęstości mocy ($0,04 \text{ kW kg}^{-1}$) na osiągnięcie dużo wyższej gęstości energii w porównaniu z urządzeniem z rGO ($28,5$ vs. $17,8 \text{ Wh kg}^{-1}$). Co więcej, układ rGO aero pracuje wydajnie przy wyższych obciążeniach prądowych (10 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy 785 W kg^{-1}). Niewiele niższą wartość gęstości energii uzyskano dla superkondensatora z N-rGO PANI aero, gdzie połączenie wysokiej pojemności materiału i szerokiego okna potencjału ($0-2,0 \text{ V}$) skutkowało uzyskiem $24,0 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,04 \text{ kW kg}^{-1}$. Pomimo pracy przy takim samym napięciu, układ z N,P-rGO PANI PhA HT, ze względu na niską pojemność materiału elektrodowego osiągnął znacznie niższe wartości ($15,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,03 \text{ kW kg}^{-1}$). Najniższe wartości gęstości energii odnotowano dla superkondensatorów złożonych z elektrod z dodatkiem PhA po liofilizacji (N,P-rGO PANI PhA aero i N,P-rGO PPy PhA aero), niezależnie od dodanego polimeru przewodzącego (około 11 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy $0,03 \text{ kW kg}^{-1}$).

Zbadano również stabilność pracy przy cyklicznych ładowaniach i rozładowaniach przy gęstości prądu 1 A g^{-1} , a wyniki przedstawiono na Rys. 46c. Najdłużej pracował superkondensator z rGO aero, który osiągnął 12000 cykli pracy, niestety tracąc 32 % początkowej wartości pojemności. Superkondensator z rGO po 5500 cyklach zachował 75 % wartości początkowej pojemności. Warto podkreślić różnicę w oknie potencjału dla tych układów ($1,8 \text{ V}$ dla rGO (Rys.33a) i $2,0 \text{ V}$ dla rGO aero), która z pewnością wpływa na stabilność pracy urządzenia. Zaobserwować można również negatywny wpływ domieszkowania rGO aero polimerem PANI. PANI, pomimo dostarczania miejsc aktywnych do reakcji redoks, ma tendencję do degradacji pod wpływem długotrwałego ładowania i rozładowywania. Stabilność ta poprawiła się po wprowadzeniu PhA w syntezie N-rGO PANI aero, niezależnie od metody suszenia otrzymanego kompozytu, lecz spowodowała zawężenie okna pracy układu [232,233]. Zauważalny też jest wzrost wartości C/C_0 przy zmianie polimeru przewodzącego na PPy. N,P-rGO PANI PhA aero utracił 50 % pojemności po 9400 cyklach, zaś N,P-rGO PPy PhA aero jedynie 24 % po 11000 cyklach. PPy, ze względu na odmienną do PANI strukturę łańcucha polimerowego i inne właściwości elektrochemiczne wykazuje lepszą stabilność cykliczną niż PANI [231]. Oprócz tego, układ z PPy pracował przy najniższym napięciu ($1,5 \text{ V}$) zapewniając stabilną pracę superkondensatora dzięki ograniczeniu procesów degradacji materiału elektrody i elektrolitu. Najwyższą wartością retencji pojemności charakteryzuje się układ na bazie N,P-rGO PANI PhA HT (81 % C/C_0 po 11000 cyklach). Wpływ na to miała z pewnością najwyższa spośród wszystkich materiałów zawartość azotu (3,4 % at.), co sprzyja polepszeniu przewodnictwa

elektrycznego i większej gęstości centrów aktywnych [220]. Warto podkreślić, że układ ten utrzymał wysoką stabilność nawet przy pracy w szerokim oknie potencjału (0–2,0 V), co dodatkowo potwierdza wyjątkową odporność elektrochemiczną materiału aktywnego elektrody.



Rys. 46. Wykres Nyquista (a), wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w 1 M Na₂SO₄.

Tabela 14. Parametry urządzeń pracujących w 1 M Na₂SO₄ wyznaczone metodą EIS.

Układ	R _B Ω	R _{CT} Ω	Z _w Ω
rGO aero	0,69	0,93	5,05
N-rGO PANI aero	0,85	1,75	53
N,P-rGO PANI PhA aero	0,82	2,01	32
N,P-rGO PANI PhA HT	1,15	11	300
N,P-rGO PPy PhA aero	0,70	1,48	3,99

5.4 Aerożele grafenowe domieszkowane azotem i fosforem jako materiały elektrodowe superkondensatora

5.4.1 Synteza i charakterystyka fizykochemiczna modyfikowanych termicznie aerożeli grafenowych

Aerożele grafenowe, jak określono na podstawie badań elektrochemicznych w elektrolicie neutralnym, wydają się być obiecującymi materiałami aktywnymi elektrod superkondensatora. rGO aero posiada w swojej budowie 13,4 % at. tlenu, więc jest dobrym materiałem wyjściowym do wprowadzania w jego strukturę innych heteroatomów.

W tym celu rGO aero było mieszane z prekursorami heteroatomów, a następnie ogrzewane w piecu rurowym w temperaturze 700 °C przez 0,5 godziny. Próbkę rGO aero ogrzewaną w atmosferze azotu w temperaturze 700 °C przez 0,5 godz oznaczono symbolem rGO aero 700 N₂. Z mieszaniny TPP i rGO aero (3:1) otrzymano P-rGO TPP 700 N₂, natomiast produkt reakcji

rGO aero z H_3PO_4 w 10-krotnym nadmiarze względem rGO aero opisano jako P-rGO H_3PO_4 700 N_2 .

Zastosowano również gazowy amoniak (NH_3), który przepływał przez cały czas reakcji (N-rGO 700 NH_3) lub był wprowadzony do reaktora w końcowej temperaturze procesu (N-rGO 700 N_2/NH_3). N,P-rGO 700 N_2/NH_3 odnosi się do modyfikowanego rGO aero, który po wymieszaniu z TPP z ogrzewano do temperatury 700 °C w przepływie azotu, a następnie poddano reakcji z NH_3 przez 30 min. Dodatkowo, w celu rozwinięcia struktury porowatej aerożeli, dwa materiały otrzymano stosując aktywację fizyczną CO_2 w piecu rurowym mikrofalowym w 850 °C przez 45 min. Pierwszy z nich to mikrofalowo aktywowany rGO aero (rGO aero MV 850 CO_2), natomiast drugi to aerożel grafenowy domieszkowany azotem, otrzymany w procesie redukcji GO w obecności amoniaku (N-rGO aero MV 850 CO_2).

Zarówno procesy domieszkowania, jak i aktywacji fizycznej mogą znacząco poprawić właściwości fizykochemiczne materiału, szczególnie w kontekście jego zastosowania w symetrycznych superkondensatorach z 1 M Na_2SO_4 jako elektrolitem.

W Tabeli 15 zebrano informacje warunkach procesów syntezy termicznie modyfikowanych materiałów grafenowych.

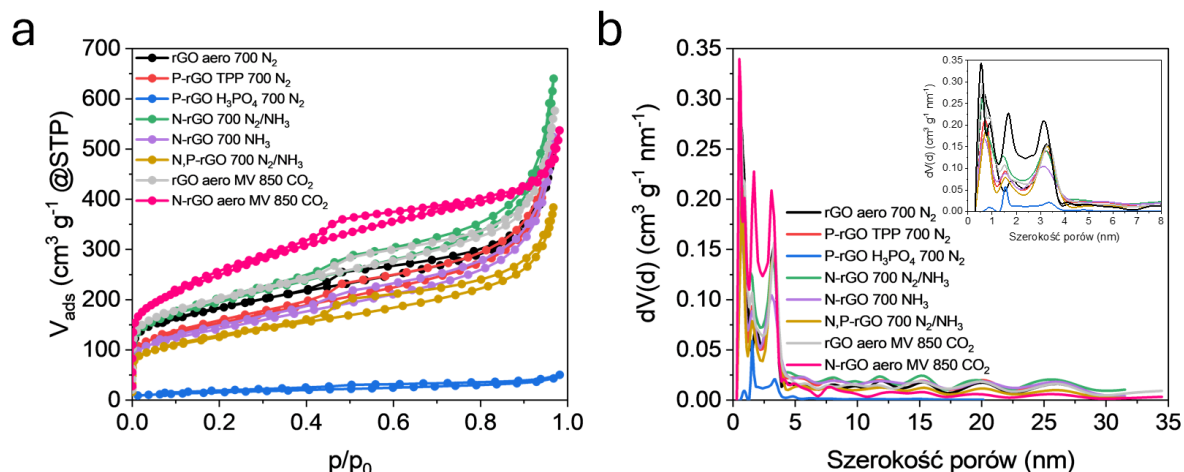
Tabela 15. Parametry syntezy aerożeli grafenowych domieszkowanych azotem i fosforem.

Material	Źródło heteroatomu	Stosunek masowy N:GO (lub P:GO)
rGO aero 700 N_2	-	-
P-rGO TPP 700 N_2	TPP	3:1 (P:GO)
P-rGO H_3PO_4 700 N_2	H_3PO_4	10:1
N-rGO 700 N_2/NH_3	NH_3	-
N-rGO 700 NH_3	NH_3	-
N,P-rGO 700 N_2/NH_3	TPP, NH_3	3:1 (P:GO)
rGO aero MV 850 CO_2	-	-
N-rGO aero MV 850 CO_2	NH_4OH	5:1

Rys. 47a przedstawia izotermy sorpcji N_2 w 77 K otrzymanych materiałów. Parametry struktury porowatej wyznaczone na podstawie izoterm zamieszczono w Tabeli 16. Spośród wszystkich materiałów, tylko izoterma dla P-rGO H_3PO_4 700 N_2 wskazuje na słabo rozwiniętą strukturę porowatą materiału. W wyniku reakcji rGO z H_3PO_4 nastąpiła blokada porów materiału grafenowego przez fosforanowe grupy przyłączone do struktury rGO i produkty rozkładu H_3PO_4 . Powierzchnia S_{BET} P-rGO H_3PO_4 700 N_2 wynosi 57 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, a całkowita objętość porów 0,067 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Izotermy typu IV z charakterystyczną pętlą histerezy dla materiałów o rozwiniętej mezoporowatości zarejestrowano dla pozostałych materiałów. Wygrzewanie

prekursora (rGO aero) w atmosferze inertyjnej w 700 °C spowodowało rozwinięcie struktury porowatej, w tym zwiększenie powierzchni S_{BET} (654 vs. 495 m² g⁻¹) i objętości całkowitej V_T (0,715 vs. 0,445 cm³ g⁻¹). Produkt reakcji rGO aero i TPP (P-rGO TPP 700 N₂) w temperaturze 700 °C charakteryzuje się większym stopniem rozwinięcia powierzchni i udziałem mezoporów niż wyjściowy materiał grafenowy (odpowiednio 542 vs. 495 m²g⁻¹ i 0,72 vs. 0,57). Kolejne dwa materiały otrzymano w reakcji rGO aero z amoniakiem. Gdy NH₃ wprowadzono do reaktora w temperaturze 700 °C (N-rGO 700 N₂/NH₃), uzyskano większą powierzchnię właściwą materiału (690 vs. 654 m² g⁻¹) i duży wzrost objętości całkowitej porów (0,878 vs. 0,715 cm³ g⁻¹), a w szczególności mezoporów (o 33 %). Nie zaobserwowano tak dużego rozwinięcia struktury porowatej, gdy rGO aero był ogrzewany w przepływie NH₃ w całym zakresie temperatur począwszy od temperatury pokojowej (N-rGO 700 NH₃). Połączenie dwóch procesów, a więc domieszkowania fosforem (TPP) i reakcji z NH₃ w 700 °C (N,P-rGO 700 N₂/NH₃) spowodowały spadek S_{BET} do wartości 446 m² g⁻¹ przy prawie niezmiennym V_T w stosunku do rGO aero. W celu zwiększenia powierzchni materiałów opartych na aerożelu grafenowym przeprowadzono procesy aktywacji fizycznej rGO aero w piecu mikrofalowym. Aktywacja CO₂ wspomaganą mikrofalami znacząco zwiększa powierzchnię właściwą i objętość porów. rGO aero MV 850 CO₂ wykazał jedną z najwyższych wartości S_{BET} (715 m² g⁻¹) i V_T (0,812 cm³ g⁻¹), a udział mezoporów wynosił 0,65. W tych samych warunkach w procesie aktywacji N-rGO aero otrzymano materiał grafenowy (N-rGO aero MV 850 CO₂) o największym stopniu rozwinięcia powierzchni porowatej (S_{BET} = 894 m² g⁻¹) i objętości mikroporów (V_{DR} =0,315 cm³ g⁻¹). Analiza dystrybucji szerokości porów domieszkowanych aerożeli grafenowych wykazała, że stosowane procesy termicznej obróbki rGO aero zachowały w dużym stopniu maksima przy szerokości porów 0,72 nm; 1,54 nm i 3,10 nm wyznaczone dla rGO aero (Rys. 47b).

Skład powierzchni i udział poszczególnych azotowych grup funkcyjnych w domieszkowanym aerożelu grafenowym przedstawiono odpowiednio w Tabeli 17 i 18. Wyniki analizy XPS potwierdziły, że można wprowadzić do struktury rGO grupy azotowe i fosforowe stosując obróbkę termiczną z prekursorem tych heteroatomów. Zawartość azotu wynosiła 2,3-5,1 % at., a fosforu 0,6-0,7 % at. Jak oczekiwano, po wzbogaceniu materiału w N lub N i P towarzyszył spadek zawartości O (z 13,4 w rGO aero do 1,3-5,9 % at.).

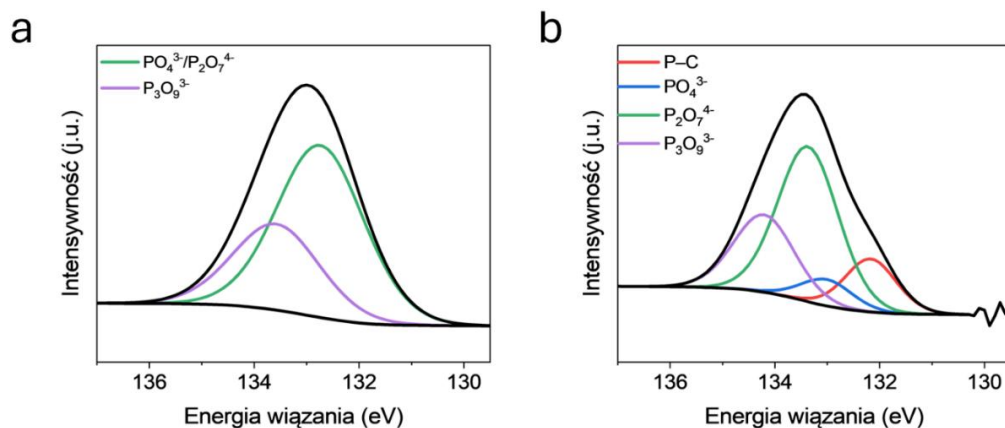


Rys. 47. Izotermy sorpcji N₂ w 77 K (a) i dystrybucja szerokości porów otrzymana metodą QSDFT (b) dla aerożeli grafenowych domieszkowanych azotem i fosforem.

Tabela 16. Parametry struktury porowatej wyznaczone za pomocą sorpcji N₂ w 77 K.

Material	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _T cm ³ g ⁻¹	V _{DR} cm ³ g ⁻¹	V _{mes} cm ³ g ⁻¹	V _{mes} /V _T
rGO aero 700 N ₂	654	0,715	0,255	0,460	0,64
P-rGO TPP 700 N ₂	542	0,769	0,218	0,551	0,72
P-rGO H ₃ PO ₄ 700 N ₂	57	0,067	0,019	0,048	0,72
N-rGO 700 N ₂ /NH ₃	690	0,878	0,264	0,614	0,70
N-rGO 700 NH ₃	501	0,739	0,191	0,548	0,74
N,P-rGO 700 N ₂ /NH ₃	446	0,531	0,173	0,358	0,67
rGO aero MV 850 CO ₂	715	0,812	0,287	0,525	0,65
N-rGO aero MV 850 CO ₂	894	0,723	0,315	0,413	0,57

Dekonwolucja pasma P2p wykazała, że w domieszkowanym fosforem i azotem materiale (N,P-rGO 700 N₂/NH₃) fosfor występuje w połączeniach z tlenem (PO₄³⁻/P₂O₇⁴⁻/P₃O₉³⁻) (Rys. 48a). W innym materiale domieszkowanym tylko fosforem (P-rGO TPP 700 N₂) oprócz fosforu w połączeniach z tlenem stwierdzono obecność wiązań P–C prawdopodobnie pochodzących od struktury TPP (Rys. 48b). W przypadku N-rGO 700 N₂/NH₃ zaszła silna redukcja zawartości tlenu (2,1 % at.), przy jednoczesnym wbudowaniu azotu w strukturę materiału (2,3 % at.). Ekspozycja rGO aero na przepływ amoniaku przez cały czas procesu spowodowała jeszcze silniejszą redukcję zawartości tlenu (1,3 % at.), jednak pozwoliła na domieszkowanie większą ilością azotu (5,1 % at.). Najwyższą zawartością heteroatomów (8,4 % at.) wyróżniał się N,P-rGO 700 N₂/NH₃, który charakteryzował się zawartością 2,7 % at. O, 5,0 % at. N i 0,7 % at. P.



Rys. 48. Dekonwolucja pasma P2p dla (a) N,P-rGO 700 N₂/NH₃ i (b) P-rGO TPP 700 N₂.

Tabela 17. Skład chemiczny termicznie modyfikowanych aerożeli grafenowych określony metodą XPS (% at.).

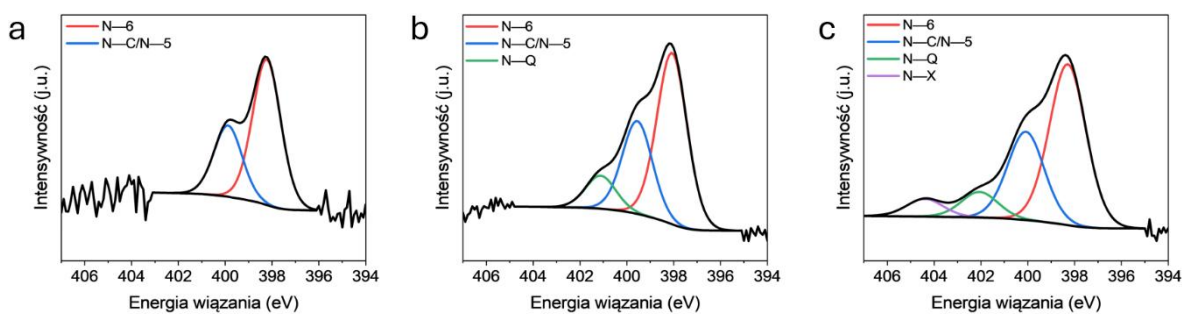
Material	C	O	N	P
rGO aero 700 N ₂	94,6	5,4	-	-
P-rGO TPP 700 N ₂	93,5	5,9	-	0,6
N-rGO 700 N ₂ /NH ₃	95,6	2,1	2,3	-
N-rGO 700 NH ₃	93,6	1,3	5,1	-
N,P-rGO 700 N ₂ /NH ₃	91,6	2,7	5,0	0,7

Dekonwolucja pasma XPS N1s (Rys. 49) ujawniła w materiałach obecność azotu pirydynowego (N-6, 398,2 ± 0,2 eV), aminowego/amidowego/pirolowego (N-5/N-C, 399,8 ± 0,2 eV), czwartorzędowego (N-Q, 401,5 ± 0,5 eV) oraz utlenionego pirydynowego (N-X, 403,9 ± 0,5 eV) [186]. Wyniki zestawiono w Tabeli 18.

Tabela 18. Dystrybucja azotowych grup funkcyjnych termicznie modyfikowanych aerożeli grafenowych określona za pomocą XPS (%).

Material	N-6	N-5/N-C	N-Q	N-X
N-rGO 700 N ₂ /NH ₃	65	35	-	-
N-rGO 700 NH ₃	56	31	12	-
N,P-rGO 700 N ₂ /NH ₃	55	30	9	6

W materiale N-rGO 700 N₂/NH₃, po półgodzinnej ekspozycji na NH₃, dominują grupy N-6 (65 %), co wskazuje na preferencyjne domieszkowanie krawędzi i defektów bez istotnej zmiany sieci π [234]. W N-rGO 700 NH₃ udział N-6 spada do 56 %, a pojawiają się formy N-Q (12 %), świadczące o większej stabilności połączeń azotowych w tym materiale. W N,P-rGO 700 N₂/NH₃ oprócz N-6, N-5/N-C i N-Q (55, 30, 9 %) obserwuje się także N-X (6 %), co sugeruje, że obecność fosforu sprzyja powstawaniu bardziej zróżnicowanych form azotu.

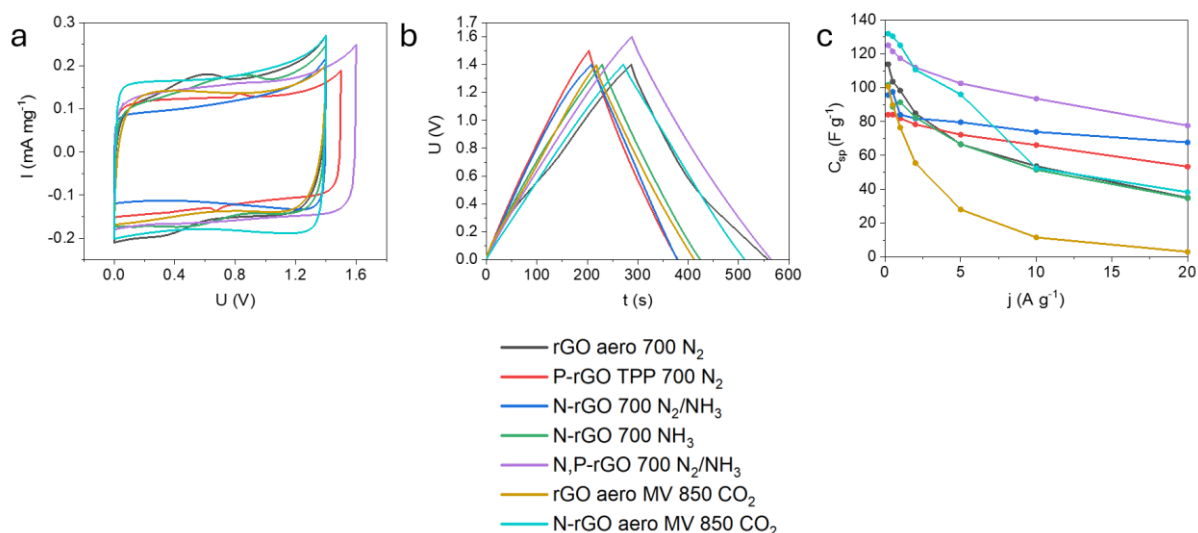


Rys. 49. Dekonwolucja pasma N1s dla (a) N-rGO 700 N₂/NH₃; (b) N-rGO 700 NH₃ i (c) N,P-rGO 700 N₂/NH₃.

5.4.2 Właściwości elektrochemiczne superkondensatorów z domieszkowanymi i termicznie modyfikowanymi aerożelami grafenowymi jako elektrody

Rys. 50a przedstawia krzywe CV symetrycznych superkondensatorów badanych w 1 M Na₂SO₄ przy szybkości skanowania. Przygotowane układy uzyskały maksymalne napięcie pracy przewyższające teoretyczny potencjał rozkładu wody (max. 1,6 vs. 1,23 V). Materiały domieszkowane fosforem pozwoliły na znaczne przekroczenie tej bariery: P-rGO TPP 700 N₂ osiągnął maksymalne napięcie 1,4 V, zaś N,P-rGO 700 N₂/NH₃ - 1,6 V. Wyniki wskazują, że obecność pierwiastka P poszerza okno pracy, co powinno pozytywnie wpłynąć na osiągane wartości gęstości energii urządzenia. Na krzywej CV układu z P-rGO TPP 700 N₂ obserwowane są wyraźne garby pseudopojemnościowe (przy 0,81 V dla krzywej ładowania i 0,67 V dla krzywej rozładowania). Można to powiązać z reakcjami redoks grup tlenowych pochodzących z rGO aero bądź fosforowych wprowadzonych do struktury rGO aero przez TPP. W przypadku układu z elektrod rGO aero 700 N₂ na krzywych CV widoczne są garby przy 0,60 V podczas ładowania oraz 0,30 V podczas rozładowania. Powodem ich pojawiania się na krzywej CV mogą być reakcje redoks grup tlenowych na powierzchni rGO aero [97,152]. W przypadku N-rGO 700 NH₃ wyraźne garby przy 0,85 V dla ładowania i 0,50 V dla rozładowania mogą być związane z kolei z odpowiedzią pseudopojemnościową azotowych grup funkcyjnych w rGO [105,171]. Rys. 50b przedstawia krzywe GCD zarejestrowane przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹. Obserwowane są różnice w kształtach przebiegu ładowania i rozładowania, które odpowiadają odpowiedzi elektrochemicznej badanych superkondensatorów metodą CV. Krzywa GCD rGO aero 700 N₂ wykazuje spadek omowy 2,27 mV i brak liniowości, co sugeruje znaczną rezystancję elektrody podczas pracy urządzenia. W przypadku rGO aero MV 850 CO₂ spadek omowy jest wyższy (4,57 mV), jednak zachowana liniowość świadczy o efektywnym magazynowaniu ładunku elektrycznego.

Podwyższona rezystancja wynika tutaj z aktywacji CO₂, która zwiększa porowatość i powierzchnię materiału, ale brak dodatkowych grup funkcyjnych sprzyja przewadze mechanizmu EDL. N-rGO 700 NH₃ charakteryzuje się nieliniową krzywą ładowania, wynikającą z reakcji redoks związanych z obecnością azotu, natomiast brak spadku oporu potwierdza dobrą przewodność i brak reakcji ubocznych. Pozostałe materiały cechują się liniowym przebiegiem krzywych GCD, co wskazuje na dominację mechanizmu EDL w procesie magazynowania ładunku. Przy obciążeniu prądowym 0,2 A g⁻¹ najwyższe wartości pojemności wyrażone na jedną elektrodę osiągnęły układy pracujące z N-rGO aero MV 850 CO₂ (132 F g⁻¹) i N,P-rGO 700 N₂/NH₃ (125 F g⁻¹), przewyższając ilość zgromadzonego ładunku przez niedomieszkowany i wygrzewany rGO aero 700 N₂ (114 F g⁻¹). W wyniku aktywacji z użyciem CO₂, materiał N-rGO aero MV 850 CO₂ uzyskał wysoką powierzchnię właściwą (894 m² g⁻¹) i objętość porów (0,723 cm³ g⁻¹), a tym samym większą ilość elektroaktywnych miejsc adsorpcji jonów sprzyjających efektywniejszemu magazynowaniu ładunku. Co więcej, wprowadzenie grup azotowych mogło poprawić przewodnictwo elektryczne i zwilżalność elektrod [89]. W przypadku N,P-rGO 700 N₂/NH₃ obecność zarówno azotu, jak i fosforu w strukturze materiału prowadzi do powstania wielu miejsc aktywnych dla adsorpcji jonów. N i P wprowadzają dodatkowe grupy funkcyjne, które poprawiają przewodnictwo i zmniejszają opór wewnętrzny, co skutkuje wyższą pojemnością. W przypadku niedomieszkowanego rGO aero zastosowanie aktywacji fizycznej wspomaganiej mikrofalami nie przyniosło oczekiwanej poprawy właściwości elektrochemicznych, czego potwierdzeniem jest stosunkowo niska pojemność 101 F g⁻¹ uzyskana dla rGO aero MV 850 CO₂, pomimo większego stopnia rozwinięcia struktury porowatej. Niewielką poprawę pojemności uzyskano po reakcji rGO aero z NH₃ (102 F g⁻¹ dla N-rGO 700 NH₃ i 96 F g⁻¹ dla N-rGO 700 N₂/NH₃). Najniższą pojemnością w warunkach stałego obciążenia prądowego odznacza się P-rGO TPP 700 N₂ (84 F g⁻¹). Analiza krzywych GCD (rys. 50c) wykazała, że przy zwiększeniu obciążenia prądowego do 20 A g⁻¹ materiały aktywowane w piecu mikrofalowym (rGO aero MV 850 CO₂ i N-rGO aero MV 850 CO₂) charakteryzują się bardzo dużym spadkiem pojemności. Zjawisko to można wiązać z osłabioną stabilnością mechaniczną struktury aerożelu, wynikającą z rozwinięcia powierzchni podczas procesu aktywacji. Najstabilniej zachowuje się superkondensator z elektrodami N,P-rGO 700 N₂/NH₃. Przy gęstości prądowej 20 A g⁻¹ uzyskano 77 F g⁻¹, co stanowi 62 % pojemności początkowej.



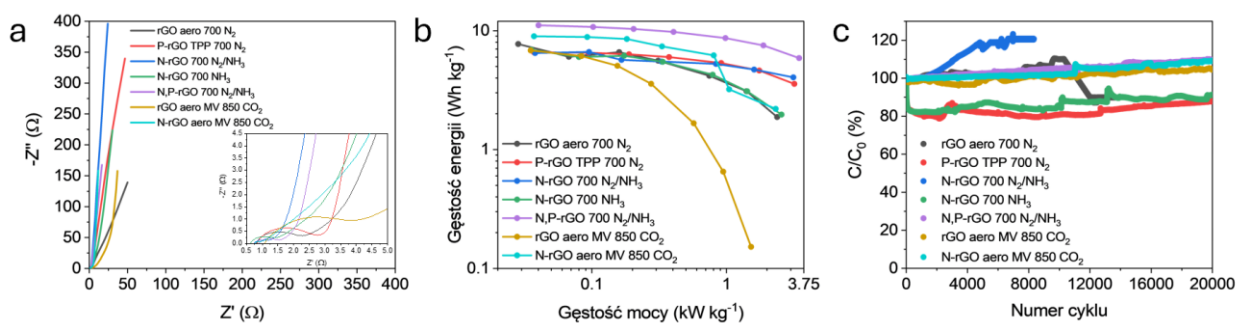
Rys. 50. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} (a), krzywe GCD przy gęstości prądu $0,2 \text{ A g}^{-1}$ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów z elektrodami termicznie modyfikowanymi pracujących w $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Układy symetryczne poddano badaniom EIS, a wyniki przedstawiono na Rys. 51 i w Tabeli 19. Rezystancja objętościowa (R_B) mieści się w dość wąskim zakresie $0,63\text{--}1,07 \Omega$ i nie wykazuje silnej korelacji ani z powierzchnią właściwą, ani z udziałem mezoporów i obecnością heteroatomów. Najniższą wartość R_B ($0,63 \Omega$) odnotowano dla urządzenia bazującego na N-rGO 700 NH_3 , co można wiązać z dobrą przewodnością materiału elektrodowego ze względu na azotowe grupy funkcyjne. Z kolei najwyższe wartości R_B ($1,07 \Omega$) stwierdzono dla układu rGO aero MV 850 CO_2 , co wskazuje, że mimo rozwiniętej porowatości, transport elektronów i zwilżalność elektrody mogą być w tym przypadku ograniczone. Znacznie wyraźniejsze różnice obserwuje się w przypadku oporu związanego z przeniesieniem ładunku (R_{CT}). Tutaj kluczową rolę odgrywa domieszkowanie azotem, które wyraźnie obniża R_{CT} – układy z N-rGO osiągają wartości $0,24\text{--}0,83 \Omega$, podczas gdy dla superkondensatorów bazujących na elektrodach nie domieszkowanych wynoszą $1,47\text{--}2,79 \Omega$ (Rys. 51a). Dodatkowo, większa powierzchnia właściwa S_{BET} sprzyja lepszemu dostępowi jonów do centrów aktywnych, co również obniża opór. Fosfor wprowadzony do struktury materiału grafenowego (P-rGO TPP 700 N_2) nie poprawia istotnie R_{CT} , ale w połączeniu z azotem daje już korzystny efekt synergii, co można zauważyć w przypadku urządzenia z N,P-rGO 700 N_2/NH_3 ($0,64 \Omega$) jako elektrody. Warto zauważyć, że układy zawierające materiały aktywowane mikrofalowo (MV) wykazują zróżnicowane wartości R_{CT} , jednak z uwagi na brak szczegółowych danych o ich jakościowym i ilościowym składzie pierwiastkowym powierzchni, interpretacja tych różnic jest utrudniona. W przypadku impedancji Warburga (Z_w) opisującej procesy dyfuzyjne decydujące znaczenie

ma rozwinięta sieć mezoporów. Wyższy udział V_{mes}/V_T sprzyja szybszej dyfuzji jonów i niższym wartościom Z_W [235]. Najlepszym przykładem jest superkondensator N-rGO 700 N₂/NH₃ ($V_{mes}/V_T = 0,70$), który osiągnął najniższą wartość Z_W (0,45 Ω).

Pomimo zastosowania modyfikacji aerożeli grafenowych, osiągnięte przez układy oparte na tych materiałach wartości gęstości energii są porównywalne, a nawet niższe od tych dostępnych komercyjnie (Rys. 51b). Jest to wypadkowa umiarkowanych wartości pojemności właściwej (84 - 132 F g⁻¹) i niezbyt szerokiego okna pracy (0-1,4 – 0-1,6 V) jak na elektrolit neutralny. Gęstość energii dla najlepszego układu (N,P-rGO 700 N₂/NH₃) wyniosła 11,1 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,04 kW kg⁻¹ osiągając wartość 5,9 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 3,46 kW kg⁻¹. Pozostałe układy nie były w stanie uzyskać gęstości energii na poziomie 10 Wh kg⁻¹.

Rys. 51c przedstawia stabilność cykliczną superkondensatorów przy gęstości prądu 1 A g⁻¹. rGO aero 700 N₂ po 13000 cyklach osiągnął 90 % C₀. Z kolei układ z N-rGO 700 N₂/NH₃ był w stanie pracować stabilnie w 1 M Na₂SO₄ jedynie przez 8300 cykli. Taki wzrost można wiązać z aktywowaniem pseudopojemnościowych centrów związanych z azotem, co początkowo sprzyjało poprawie parametrów pracy elektrody. Przerwanie pracy po 8300 cyklach nastąpiło, gdy zaczęły dominować mechanizmy degradacyjne, takie jak wyschnięcie elektrolitu i mechaniczne uszkodzenia separatora. Spośród testowanych superkondensatorów pięć urządzeń było w stanie pracować przez 20000 cykli ładowania/rozładowania. Najniższą stabilnością odznacza się układ z P-rGO TPP 700 N₂, który po 20000 cyklach wykazał pojemność o 12 % niższą od pojemności początkowej. Azot zawarty w strukturze N-rGO 700 NH₃ sprzyja uzyskaniu wysokiej stabilności elektrochemicznej (91 % C₀ po 20000 cyklach pracy), ale w tym przypadku zauważalny jest stopniowy spadek pojemności, co może sugerować częściową degradację struktury elektrody lub reakcje uboczne elektrolitu w trakcie pracy urządzenia. Interesującą obserwacją jest fakt, że trzy superkondensatory po 20000 cyklach pracy osiągnęły wartości pojemności wyższe od ich początkowych pojemności. rGO aero MV 850 CO₂ po zakończeniu testów osiągnął 105 % C₀, a jego azotowany odpowiednik (N-rGO aero MV 850 CO₂) 110 % C₀ po 20000 cyklach. Podobnie wysoki wzrost pojemności (110 % C₀ po 20000 cyklach) uzyskano dla N,P-rGO 700 N₂/NH₃. Powyższe wyniki wskazują, że podczas długotrwałej pracy cyklicznej stopniowo zwiększa się zwilżalność materiałów elektrodowych, a tym samym dostęp do dodatkowych miejsc aktywnych do magazynowania ładunku. Zarówno rozwinięta porowatość, jak i obecność azotu i fosforu sprzyjają lepszej zwilżalności i efektywniejszemu gromadzeniu ładunku.



Rys. 51. Wykres Nyquista (a), wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów z elektrodami termicznie modyfikowanymi pracujących w 1 M Na₂SO₄.

Tabela 19. Parametry układów pracujących w 1 M Na₂SO₄ wyznaczone za pomocą EIS.

Układ	R_B Ω	R_{CT} Ω	Z_w Ω
rGO aero 700 N ₂	0,81	1,47	1,48
P-rGO TPP 700 N ₂	0,83	1,89	0,60
N-rGO 700 N ₂ /NH ₃	0,74	0,54	0,45
N-rGO 700 NH ₃	0,63	0,83	1,94
N,P-rGO 700 N ₂ /NH ₃	0,89	0,64	0,65
rGO aero MV 850 CO ₂	1,07	2,79	7,23
N-rGO aero MV 850 CO ₂	0,75	0,24	3,33

Podsumowując, materiały z tej serii nie wykazują potencjału jako materiały elektrodowe superkondensatora, ponieważ uzyskane wartości pojemności i gęstości energii badanych urządzeń pozostają zbyt niskie. Dzieje się tak mimo zastosowania obojętnego wodnego elektrolitu, który umożliwia pracę w oknie potencjału szerszym niż teoretyczny potencjał rozkładu wody.

5.5 Aerożele ze zredukowanego tlenku grafenu domieszkowanego azotem (N-rGO aero)

Analiza właściwości elektrochemicznych materiałów węglowych omówionych w poprzednim rozdziale wykazała, że domieszkowanie fosforem nie przyniosło oczekiwanej poprawy ich pojemności i stabilności. W związku z tym, w kolejnych etapach badań zrezygnowano z jego wykorzystania, powrócono natomiast do syntez „self-assembly” w niższych temperaturach, aby uzyskać aerożele grafenowe o pożądanymi właściwościami elektrochemicznymi.

5.5.1 Właściwości fizykochemiczne

Wodną dyspersję GO o stężeniu $4,5 \text{ mg cm}^{-3}$ i prekursor azotu (10 % roztwór amoniaku, szczawian amonu (AO) i p-fenylenodiamina (PPD)) zmieszano, umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 30 min, a następnie przeniesiono do autoklawu wyposażonego w teflonowy wkład. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze $180 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 h bez mieszania, a następnie uzyskany hydrożel grafenowy chłodzono do temperatury pokojowej. W celu usunięcia pozostałości nieprzereagowanego czynnika domieszkującego hydrożel umieszczono w nadmiarze wody Milli-Q na 1 dzień, a po tym czasie materiał zamrożono ciekłym azotem i liofilizowano przez 48 h. Parametry syntezy N-rGO aero przedstawiono w Tabeli 20.

Tabela 20. Parametry syntezy aerożeli grafenowych domieszkowanych azotem (N-rGO aero).

Material	Źródło N	Stosunek masowy N:GO
N-rGO aero (NH ₄ OH:GO 5:1)	NH ₄ OH	5:1
N-rGO aero (NH ₄ OH:CA:GO 5:2:1)	NH ₄ OH	5:1
N-rGO aero (NH ₄ OH:GO 10:1)	NH ₄ OH	10:1
N-rGO aero (AO:GO 10:1)	AO	10:1
N-rGO aero (PPD:GO 2:1)	PPD	2:1

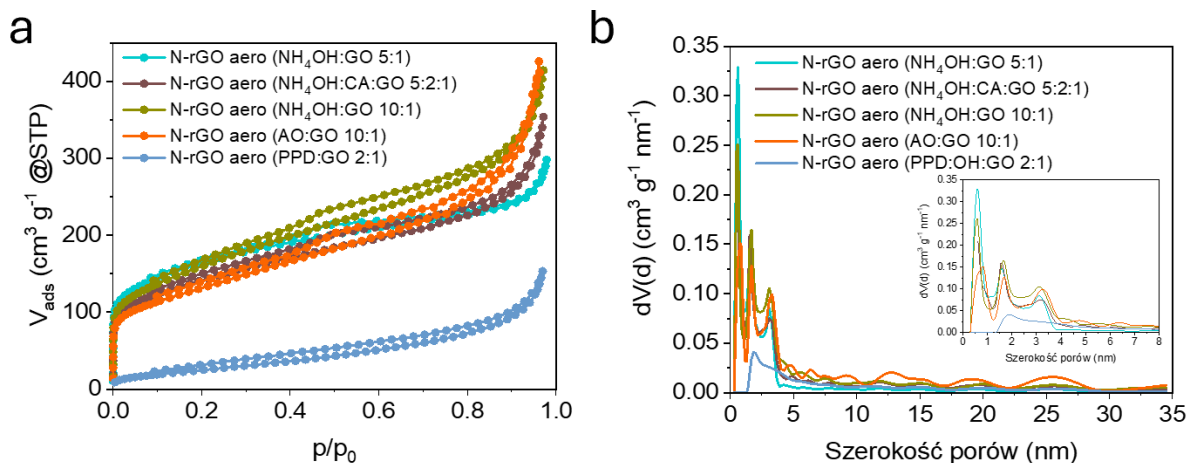
Wyniki pomiaru struktury porowatej syntezowanych materiałów przedstawiono na Rys. 52 i w Tabeli 21. Izotermy sorpcji N₂ w 77 K reprezentują typ IV wg IUPAC [199]. Synteza aerożelu w obecności NH₃, niezależnie od użytego stosunku masowego NH₄OH:GO, prowadzi do wzrostu powierzchni właściwej materiału grafenowego w porównaniu do rGO aero ($495 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). S_{BET} dla N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) jest najwyższa ($586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) z wszystkich badanych materiałów, a użycie 10-krotnego nadmiaru amoniaku w stosunku do GO nie skutkuje dalszym wzrostem powierzchni porów ($570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Spadek wartości powierzchni właściwej w porównaniu do rGO aero zaobserwowano dla aerożeli syntezowanych w obecności AO i PPD (S_{BET} odpowiednio 468 i $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Domieszkowanie amoniakiem w stosunku 5:1 zwiększa udział mikroporów w materiale ($0,215$ vs. $0,192 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) powodując jednocześnie zmniejszenie objętości mezoporów ($0,201$ vs. $0,253 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), co w rezultacie przełożyło się na najniższy stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}}$ ($0,48$). Dodatek kwasu cytrynowego (CA) do mieszaniny reakcyjnej w celu dodatkowej redukcji GO skutkuje materiałem grafenowym o wyższej całkowitej objętości porów ($0,491 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i wpływa na rozwój mezoporów ($0,310 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Dla materiału N-rGO aero (NH₄OH:GO 10:1) obserwuje się wzrost objętości mezoporów ($0,370 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) kosztem mikroporów ($0,220 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), co można wiązać z przebiegiem procesu samoorganizacji w silnie zasadowym środowisku. Przy $\text{pH} \approx 11$ pofałdowanie warstw GO ogranicza ich oddziaływania π - π , co hamuje ściśle upakowanie i sprzyja formowaniu makroporów [236]. N-rGO aero

(AO:GO 10:1) charakteryzuje się dużą objętością mezoporów ($0,626 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), najwyższą wśród prezentowanych w tej serii materiałów. Może to być wynikiem użytego dopanta-szczawianu amonu, który w warunkach syntezy ($180 \text{ }^\circ\text{C}$, podwyższone ciśnienie autogeniczne) rozkłada się do NH_3 , CO , CO_2 i H_2O [237]. Możliwe, że intensywne wydzielanie gazów (m.in. CO_2) podczas reakcji powoduje tworzenie większych porów [238]. Najbardziej widoczny spadek całkowitej objętości porów wykazuje N-rGO aero (PPD:GO 2:1) ($V_T = 0,206$, $V_{DR} = 0,028$, $V_{mes} = 0,178 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), co można wiązać ze wzmożoną agregacją warstw grafenowych w obecności PPD podczas reakcji hydrotermalnej. Obecność związku aromatycznego z dwoma grupami aminowymi sprzyja tworzeniu silniejszych oddziaływań między warstwami, co może prowadzić do ich agregacji i zmniejszenia porowatości materiału [239]. Dodatkowo aminowe grupy PPD mogą wpływać na zasadowy odczyn roztworu, modyfikując środowisko reakcyjne i potencjalnie hamując mechanizmy prowadzące do intensywnej generacji gazów (np. CO_2), które w innych warunkach mogłyby wspomagać tworzenie porów.

Analizując dystrybucję szerokości porów zauważalne jest podobieństwo do dystrybucji otrzymanej dla rGO aero, który posiadał maksima przy szerokości porów $0,7 \text{ nm}$, $1,5 \text{ nm}$ i $3,1 \text{ nm}$. Materiały domieszkowane NH_4OH i AO posiadają maksima w zakresie $0,6\text{-}0,8 \text{ nm}$, $1,5\text{-}1,7 \text{ nm}$ i $3,1\text{-}3,4 \text{ nm}$, co sugeruje, że domieszkowanie amoniakiem i szczawianem amonu nie narusza znacząco struktury porowatej aerożelu grafenowego. W przypadku materiału N-rGO aero (AO:GO 10:1) widoczny jest zwiększony udział szerszych mezoporów, w tym porów o szerokości powyżej kilku nanometrów, co przekłada się na najwyższą całkowitą objętość porów wśród analizowanych aerożeli N-rGO. Odmienny charakter dystrybucji szerokości porów obserwuje się natomiast dla materiału N-rGO aero (PPD:GO 2:1), dla którego występuje pojedynczy, słabo zaznaczony pik przy szerokości porów około $1,8 \text{ nm}$, przy jednoczesnym braku porów o mniejszych średnicach. Ograniczenie udziału porów poniżej $\sim 1,5\text{-}1,8 \text{ nm}$ skutkuje wysoką wartością stosunku objętości mezoporów do całkowitej objętości porów ($V_{mes}/V_T = 0,86$).

Tabela 21. Parametry struktury porowatej wyznaczone za pomocą sorpcji N_2 w 77 K .

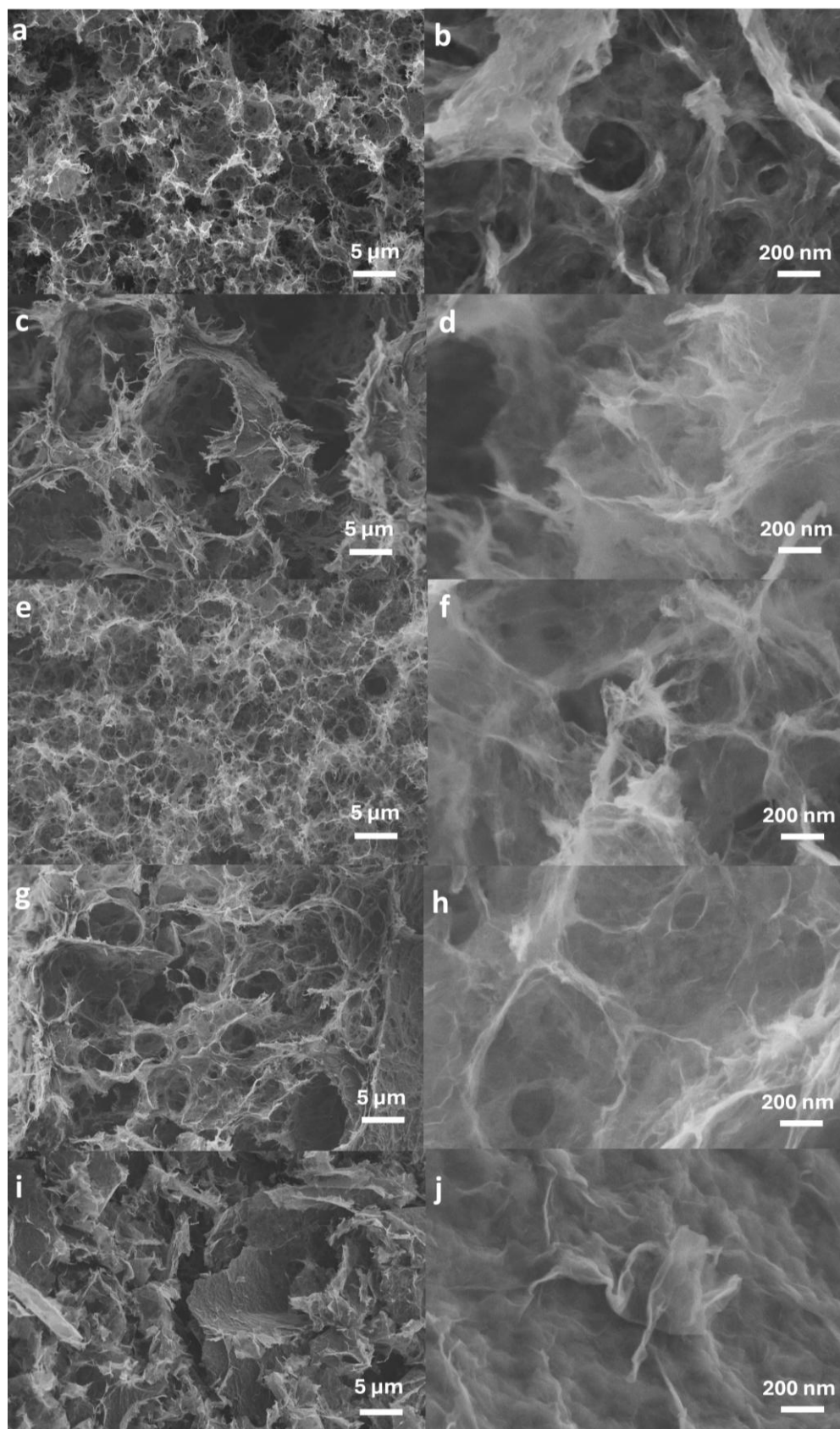
Material	S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	V_T $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	V_{DR} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	V_{mes} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	V_{mes}/V_T
N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO} 5:1$)	586	0,416	0,215	0,201	0,48
N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{CA}:\text{GO} 5:2:1$)	506	0,491	0,181	0,310	0,63
N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO} 10:1$)	570	0,590	0,220	0,370	0,63
N-rGO aero (AO:GO 10:1)	468	0,626	0,210	0,416	0,66
N-rGO aero (PPD:GO 2:1)	105	0,206	0,028	0,178	0,86



Rys 52. Izotermy sorpcji N₂ w 77 K (a) i dystrybucja szerokości porów otrzymana metodą QSDFT (b) dla N-rGO aero.

Rys. 53 przedstawia zdjęcia FESEM obrazujące powierzchnię N-rGO aero, wskazujące, że zarówno rodzaj zastosowanego dopanta i jego ilość istotnie wpływają na mechanizm samoorganizacji warstw grafenowych N-rGO aero. Morfologia N-rGO aero otrzymanych w reakcji z NH₄OH i AO jest podobna do aerożeli rGO i charakteryzuje się trójwymiarową, usieciowaną strukturą połączonych ze sobą warstw rGO [132,240,241] (Rys. 41a-h). Należy również podkreślić, że morfologia aerożelu jest wrażliwa na warunki syntezy, w szczególności na pH dyspersji, które wpływa na oddziaływania jonowe i wiązania wodorowe zachodzące podczas procesu hydrotermalnej redukcji. Synteza prowadzona w środowisku kwaśnym (pH ≈ 3–3,5) sprzyja agregacji arkuszy GO, co może prowadzić do zmniejszenia całkowitej powierzchni właściwej i ograniczenia udziału mikroporów w strukturze aerożelu. Natomiast obecność amoniaku (pH ~11) sprzyja efektywniejszemu usuwaniu grup tlenowych z GO, co wpływa na zmianę oddziaływań między warstwami i ułatwia tworzenie trójwymiarowej, porowatej sieci N-rGO [242]. Co więcej, dodatek amoniaku podczas syntezy hydrożeli grafenowych może prowadzić do powstawania defektów i otwartych porów w zewnętrznych obszarach struktury, co związane jest m.in. z wydzielaniem gazowych produktów reakcji, takich jak CO₂, w trakcie procesu hydrotermalnego [236,238].

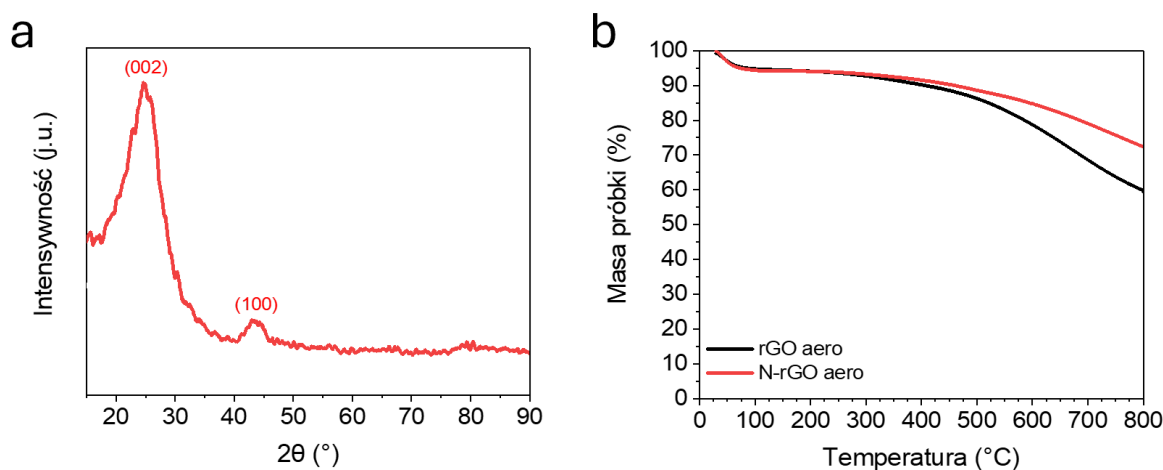
W kolejnym etapie charakteryzacji syntezowanych aerożeli określono metodą XRD strukturę N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) wykazującego największy stopień rozwinięcia struktury porowatej (Tabela 21). Na dyfraktogramie (Rys. 54a) tego materiału występują dwa intensywne piki: $2\theta = 24,8^\circ$ i $2\theta = 43,1^\circ$, które odpowiadają odpowiednio płaszczyznom (002) i (100) w strukturze grafitu.



Rys. 53. Zdjęcia FESEM materiałów N-rGO aero przy różnych powiększeniach: N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) (a,b), N-rGO aero (NH₄OH:CA:GO 5:2:1) (c,d), N-rGO aero (NH₄OH:GO 10:1) (e,f), N-rGO aero (AO:GO 10:1) (g,h) i N-rGO aero (PPD:GO 2:1) (i,j).

Przesunięcie maksimum pików odpowiadającym płaszczyźnie 002 względem rGO aero ($24,8^\circ$ vs. $23,3^\circ$) wskazuje na zwiększone uporządkowanie warstw grafenowych i częściowe przywrócenie struktury. O zwiększonym stopniu uporządkowania N-rGO aero świadczy również niższa wartość d_{002} w porównaniu z niedomieszkowanym rGO aero ($0,3589$ vs. $0,3650$ nm), co przypisywane jest oddziaływaniom π - π między grupami azotowymi i warstwami grafenowymi w sieci aerożelu 3D zmniejszającymi odległość międzywarstwową i wzmacniającymi strukturę materiału [243].

Zbadano również stabilność termiczną rGO aero i N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) w atmosferze inertyjnej (Rys. 54b). Początkowy ubytek masy na poziomie $\sim 6\%$ jest związany z usunięciem wody zaadsorbowanej na powierzchni. Oba aerożele wykazują nieznaczną utratę masy w zakresie temperatur od 100 do 300°C z powodu rozkładu mało stabilnych grup tlenowych, głównie karboksylowych [132]. Domieszkowanie azotem nie tylko wpływa na właściwości elektronowe materiału grafenowego, lecz także zmienia mechanizm jego degradacji termicznej. Analiza krzywych TGA pokazuje, że w temperaturze 800°C ubytek masy N-rGO aero jest znacznie mniejszy niż rGO aero ($27,7$ vs. $40,3\%$), co wskazuje na poprawę stabilności termicznej aerożelu grafenowego dzięki obecności azotu. Efekt ten można przypisać tworzeniu się funkcyjnych grup azotowych, które wzmacniają sieć grafenową i spowalniają proces rozkładu termicznego.



Rys. 54. Dyfraktogram dla N-rGO aero (a) i krzywe TGA dla rGO aero i N-rGO aero (b).

Dla serii N-rGO aerożeli wykonano analizę XPS, której celem była ocena składu pierwiastkowego powierzchni i rodzaju wiązań azotowych. Wyniki zebrano w Tabeli 22 i przedstawiono na Rys. 55. Wszystkie analizowane materiały charakteryzują się wysoką zawartością węgla, typową dla rGO, mieszczącą się w zakresie $79,9$ – $86,9\%$ at. Najwyższe

wartości udziału węgla (86,4–86,9 % at.) obserwuje się dla próbek domieszkowanych amoniakiem i szczawianem amonu, co wskazuje na skuteczną redukcję GO w warunkach hydrotermalnych. Niższa zawartość węgla w próbce N-rGO aero (PPD:GO 2:1) (79,9 % at.) jest związana z istotnie wyższym udziałem heteroatomów, przede wszystkim azotu (13,5 % at.), wynikającym z zastosowania aromatycznego prekursora azotowego.

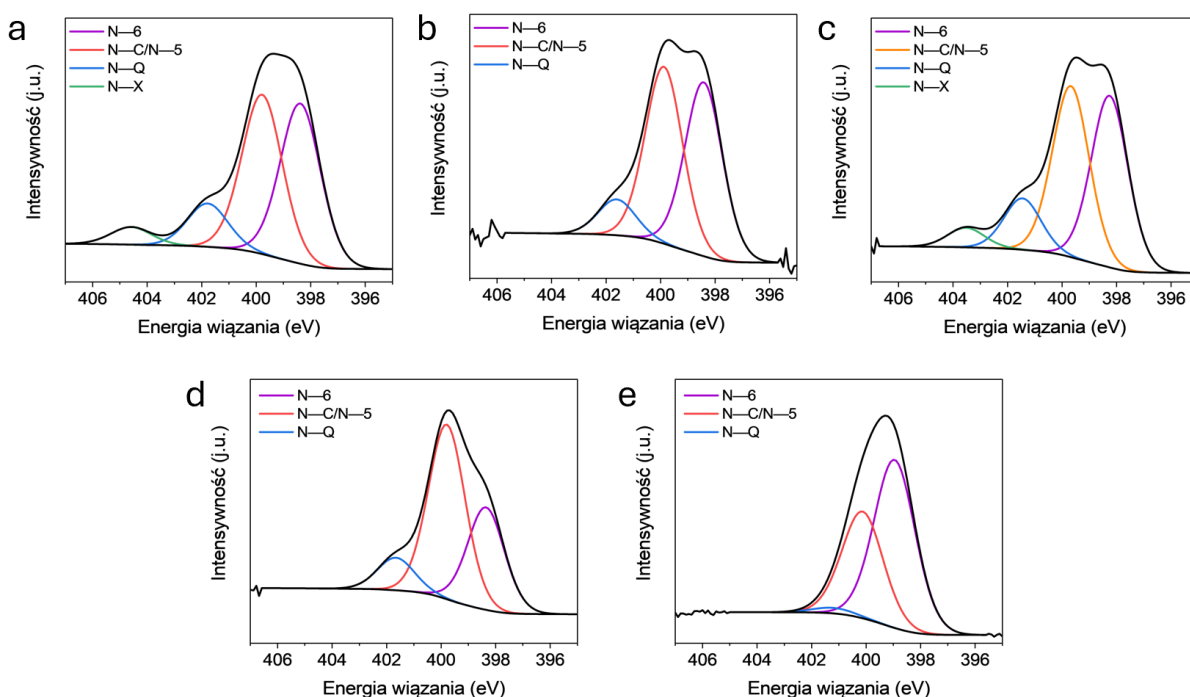
Zawartość tlenu w badanych materiałach mieści się w zakresie 5,7–9,3 % at. Najniższą zawartość tlenu wykazują próbki domieszkowane amoniakiem (5,7–5,9 % at.), co potwierdza najefektywniejszą redukcję grup tlenowych GO. Nieco wyższa zawartość tlenu w aerożelu N-rGO aero (NH₄OH:CA:GO 5:2:1) (6,7 % at.) może być związana z obecnością kwasu cytrynowego podczas redukcji hydrotermalnej GO, co mogło skutkować zachowaniem lub wprowadzeniem dodatkowych grup tlenowych pochodzących z CA do materiału grafenowego. Z kolei najwyższą zawartość tlenu stwierdzono w N-rGO aero (AO:GO 10:1) (9,3 % at.).

Całkowita zawartość azotu w badanych próbkach w dużym stopniu zależy od rodzaju zastosowanego prekursora. Dla materiałów domieszkowanych NH₄OH i NH₄OH w obecności CA uzyskano zbliżoną zawartość azotu, wynoszącą 6,9–7,5 % at. Znacznie niższą zawartość azotu (4,1 % at.) odnotowano dla próbki z AO, co świadczy o mniejszej efektywności wbudowania azotu do struktury aerożelu grafenowego. Najwyższy stopień domieszkowania azotem uzyskano dla materiału N-rGO aero (PPD:GO 2:1). Zawartość N osiąga 13,5 % at., co jest konsekwencją obecności aromatycznych grup aminowych zdolnych do trwałej integracji z siecią grafenową.

Na podstawie danych uzyskanych z dekonwolucji pasma N1s można stwierdzić, że zarówno warunki syntezy, jak i rodzaj prekursora azotowego istotnie wpływają na dystrybucję połączeń azotowych N-rGO aero. Dekonwolucja pasma N1s N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) (Rys. 55) wykonana została na cztery składowe, odpowiadające azotowi pirydynowemu (N-6, 398,4 eV) – 42 %, azotowi pirolowemu lub/i typu amidy/imidy/laktamy (N-5/N-C, 399,8 eV) – 42 %, azotowi czwartorzędowemu (N—Q, 401,8 eV) – 11 % i utlenionemu azotowi pirydynowemu (N—X, 404,6 eV) [186]. Analogiczny rozkład form azotu obserwuje się dla próbki N-rGO aero (NH₄OH:GO 10:1), dla którego udziały N-6 i N-5 są zbliżone i wynoszą około 41 %, natomiast udział N-Q wzrasta do 12 %, przy zachowaniu niewielkiej ilości N-X (5 %). Zmiana stosunku NH₄OH:GO prowadzi do modyfikacji środowiska reakcji hydrotermalnej, co może mieć wpływ na sposób wbudowania azotu do struktury materiału grafenowego i udział poszczególnych form azotu. W N-rGO aero (NH₄OH:CA:GO 5:2:1) udział azotu N-5 i N-6 pozostaje dominujący

(odpowiednio 45 i 46 %), natomiast udział azotu N-Q jest znacznie mniejszy (9 %), a forma utleniona azotu N-X nie występuje. Brak N-X można wiązać z obecnością kwasu cytrynowego, który pełni rolę łagodnego reduktora sprzyjającego stabilizacji mniej utlenionych form azotu i ograniczającego ich wtórne utlenianie. Dla próbki N-rGO aero (AO:GO 10:1) charakterystyczny jest zwiększony udział azotu pirolowego (56 %) przy jednocześnie mniejszym udziale N-6 (33 %) i obecności N-Q (11 %). Taki rozkład sugeruje, że szczawian amonu sprzyja powstawaniu pięcioczłonowych struktur zawierających azot, przy jednocześnie ograniczonym wbudowaniu azotu w połączeniach grafitowych.

Najbardziej odmienny profil połączeń azotowych obserwuje się dla N-rGO aero (PPD:GO 2:1). Dominującą formą azotu jest tu azot pirydynowy (60 %) i pirolowy (38 %), przy marginalnym udziale azotu czwartorzędowego (2 %) i braku form utlenionych. Wysoka zawartość N-6 i N-5 wskazuje, że PPD jako aromatyczny prekursor azotowy sprzyja wprowadzaniu atomów azotu głównie w pozycjach krawędziowych i miejscach defektów, zamiast ich substytucji w sieci grafitowej. Taki rozkład form azotu jest szczególnie korzystny dla procesów pseudopojemnościowych i aktywności elektrochemicznej materiału [220].



Rys. 55. Dekonwolucja pasma N1s dla (a) N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1); (b) N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{CA}:\text{GO}$ 5:2:1); (c) N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 10:1), (d) N-rGO aero (AO:GO 10:1) i (e) N-rGO aero (PPD:GO 2:1) .

Tabela 22. Skład chemiczny powierzchni materiałów określony za pomocą analizy XPS.

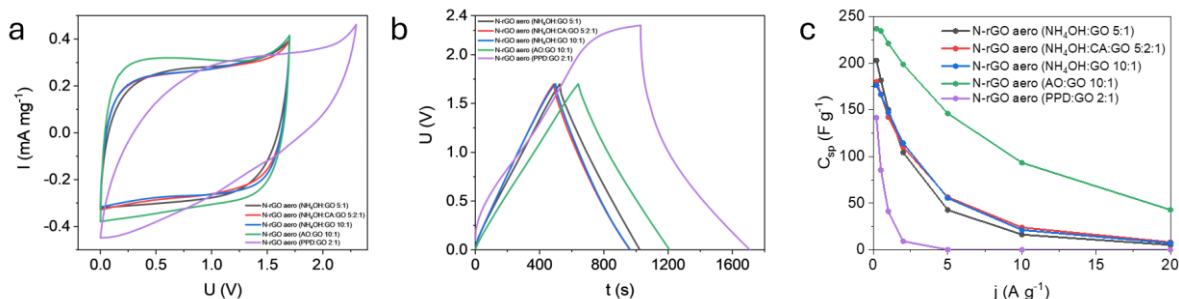
Material	C	O	N	N-6	N-C/ N-5	N-Q	N-X
	% at.						
N-rGO aero (NH ₄ OH:GO 5:1)	86,9	5,7	7,4	42	42	11	5
N-rGO aero (NH ₄ OH:CA:GO 5:2:1)	86,4	6,7	6,9	45	46	9	-
N-rGO aero (NH ₄ OH:GO 10:1)	86,6	5,9	7,5	41	41	12	5
N-rGO aero (AO:GO 10:1)	86,6	9,3	4,1	33	56	11	-
N-rGO aero (PPD:GO 2:1)	79,9	6,6	13,5	60	38	2	-

5.5.2 Charakterystyka elektrochemiczna superkondensatora zbudowanego z aerożeli grafenowych domieszkowanych azotem

Omówione wyżej aerożele grafenowe domieszkowane azotem zostały użyte jako materiał aktywny elektrod symetrycznych superkondensatorów pracujących w 1 M Na₂SO₄. Kształt krzywych CV zarejestrowanych przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ przedstawiono na Rys. 56a. Dla układów zbudowanych z elektrod rGO domieszkowanych amoniakiem lub szczawianem amonu widoczne jest zachowanie kształtu bliskiego prostokątowi. Odpowiedzi prądowe rejestrowane były w zakresie potencjału 0-1,7 V. Połączenie tych materiałów z elektrolitem neutralnym pozwala na bezpieczną pracę powyżej teoretycznego potencjału rozkładu wody. Odmienny profil CV przedstawia układ oparty na N-rGO aero (PPD:GO 2:1), który kształtem przypomina łzę, co sugeruje wysoką rezystancję wewnętrzną, co jest to wynikiem niskiej powierzchni właściwej i słabo rozwiniętej porowatości. Analiza krzywych GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (Rys. 56b) wskazuje, że istotny spadek omowy obserwowany jest wyłącznie dla urządzenia N-rGO aero (PPD:GO 2:1) pracującego w bardzo szerokim oknie potencjału (0-2,3 V). Wynika to z faktu, że ze wzrostem napięcia pracy ogniwa zwiększa się wartość spadku omowego, który szczególnie wyraźny jest przy potencjałach przewyższających teoretyczny potencjał rozkładu wody.

Najwyższą pojemność właściwą przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (237 F g⁻¹) uzyskał układ N-rGO aero (AO:GO 10:1). Dodatkowo, odznaczał się też najlepszą pracą przy wyższych gęstościach prądu osiągając pojemność 43 F g⁻¹ przy 20 A g⁻¹. Może to wiązać się z korzystnym połączeniem wysokiej objętości całkowitej porów (0,626 cm³ g⁻¹) i dużego udziału mezoporów ($V_{mes}/V_T = 0,66$). Taka struktura sprzyja efektywnemu transportowi jonów elektrolitu i ich dostępności do powierzchni aktywnej, co jest kluczowe w elektrolicie obojętnym. Dodatkowo

obecność azotu, głównie w formach N-5 i N-6, może zwiększać zwilżalność elektrody, a grupy N-Q mogą poprawiać przewodnictwo materiału. Urządzenie z N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) osiągnęło wysoką pojemność (203 F g⁻¹), co wynika z dużej powierzchni właściwej (586 m² g⁻¹) oraz zrównoważonego udziału mikro- i mezoporów ($V_{mes}/V_T = 0,48$). Stosunkowo wysoka zawartość azotu (~7,4 % at.) równomiernie rozłożonego pomiędzy formy N-6 i N-5 sprzyja dobrej dostępności powierzchni i stabilnej odpowiedzi elektrochemicznej. Niższe wartości pojemności dla superkondensatorów z N-rGO aero (NH₄OH:CA:GO 5:2:1) i N-rGO aero (NH₄OH:GO 10:1) (odpowiednio 180 i 176 F g⁻¹) można powiązać z obniżoną powierzchnią właściwą lub mniejszym udziałem mikroporów, które odpowiadają za akumulację ładunku w EDL. W przypadku aerożelu z CA, mimo wysokiego udziału mezoporów ($V_{mes}/V_T = 0,63$) i zbliżonej charakterystyki chemicznej powierzchni, niższy stopień rozwinięcia powierzchni właściwej ogranicza zdolność gromadzenia ładunku. Najgorsze właściwości elektrochemiczne wykazał układ z N-rGO aero (PPD:GO 2:1), co jest bezpośrednio związane z jego bardzo niską powierzchnią właściwą (105 m² g⁻¹) i znikomą objętością mikroporów ($V_{DR} = 0,028$ cm³ g⁻¹). Choć materiał ten charakteryzuje się wysoką zawartością azotu (13,5 % at.), bardzo słabo rozwinięta struktura porowata prowadzi do słabej przewodności jonowej i szybkiej degradacji pojemności wraz ze wzrostem gęstości prądu.



Rys. 56. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (a), krzywe GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w 1 M Na₂SO₄.

Wyniki pomiarów EIS dla symetrycznych urządzeń przedstawione są na Rys. 57a i w Tabeli 23. Najniższą wartość R_B wykazuje N-rGO aero (NH₄OH:GO 10:1) (0,58 Ω), co wynika z dobrze zredukowanej struktury rGO, wysokiej powierzchni właściwej i obecności azotu grafitowego, sprzyjających przewodnictwu elektronowemu. Najwyższą wartością R_B charakteryzuje się układ N-rGO aero (PPD:GO 2:1) ($R_B = 1,30$ Ω) z powodu słabo rozwiniętej struktury porowatej. Pomimo wysokiej zawartości azotu, brak azotu grafitowego (N-Q) i zwarta struktura materiału skutkują zwiększonym oporem transportu ładunku w objętości

elektrody. Określono również wartości R_{CT} , gdzie najniższą wartością cechuje się układ N-rGO aero (AO:GO 10:1) ($R_{CT} = 0,36 \Omega$), co wskazuje na najbardziej efektywny kontakt elektroda/elektrolit. Jest to zgodne z wynikami sorpcji N_2 , które pokazują najwyższą objętość całkowitą porów i wysoki udział mezoporów, ułatwiających dostęp jonów do powierzchni aktywnej. Dodatkowo obecność grup azotowych (N-5, N-6) poprawia zwilżalność elektrody. Najwyższą wartością R_{CT} cechuje się ponownie N-rGO aero (PPD:GO 2:1) (22Ω), co potwierdza, że wysoka zawartość azotu nie kompensuje braku dostępnej powierzchni i niekorzystnej architektury porów, prowadząc do utrudnionej kinetyki procesów elektrochemicznych.

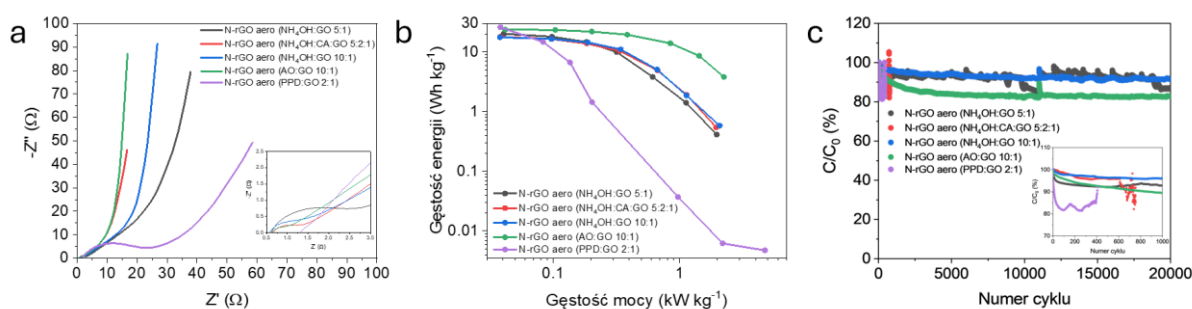
Najniższe wartości impedancji Warburga (Z_w) obserwowane dla N-rGO aero ($NH_4OH:CA:GO$ 5:2:1) ($7,83 \Omega$) i N-rGO aero (AO:GO 10:1) ($8,14 \Omega$), wskazują na najsprawniejszy transport jonów w porach elektrody. Jest to spójne z wysokim udziałem mezoporów ($V_{mes}/V_T \approx 0,63-0,66$), które pełnią rolę kanałów transportowych i minimalizują opory dyfuzyjne. Najwyższą wartość Z_w wykazuje N-rGO aero (PPD:GO 2:1) (19Ω).

Zestawiając dane na wykresie Ragona widać, iż najwyższą wartość gęstości energii osiągnął układ bazujący na N-rGO aero (PPD:GO 2:1) (Rys. 57b). Wynika to z szerokiego okna potencjału pracy od 0 do 2,3 V, co znacząco wpłynęło na uzyskaną wartość gęstości energii $26,0 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,04 \text{ kW kg}^{-1}$, nawet przy niższej pojemności urządzenia. Jednak przy wzroście gęstości mocy, zdolność do gromadzenia ładunku elektrycznego tego urządzenia drastycznie spada. Przy tej samej gęstości mocy N-rGO aero (AO:GO 10:1) 1 M Na_2SO_4 był w stanie zmagazynować $23,8 \text{ Wh kg}^{-1}$, a co więcej układ pracował wydajniej przy wyższych obciążeniach prądowych osiągając ponad $14,0 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy 855 W kg^{-1} . Pozostałe urządzenia pracujące w zakresie potencjałów 0-1,7 V (N-rGO aero ($NH_4OH:GO$ 5:1), N-rGO aero ($NH_4OH:CA:GO$ 5:2:1) i N-rGO aero ($NH_4OH:GO$ 10:1)) uzyskały odpowiednio 20,2, 17,8 i $17,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,04 \text{ kW kg}^{-1}$.

Zbadano również stabilność pracy cyklicznej serii superkondensatorów z elektrodami N-rGO aero przy gęstości prądu 1 A g^{-1} , a wyniki pokazano na Rys. 57c. Najsłabiej i najmniej stabilnie pracowały układy zbudowane z elektrod N-rGO aero ($NH_4OH:CA:GO$ 5:2:1) i N-rGO aero (PPD:GO 2:1) z odpowiednio wartościami C/C_0 wynoszącymi 85 i 88 % po 800 i 400 cyklach pracy. W przypadku N-rGO aero (PPD:GO 2:1) zwarta struktura i niska powierzchnia właściwa utrudniają transport jonów, co przy długotrwałej pracy prowadzi do szybkiego spadku pojemności. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na obniżoną stabilność układu z

elektrodami N-rGO aero (PPD:GO 2:1) mogła być praca w poszerzonym oknie potencjału (do 2,3 V), sprzyjająca procesom utleniania, których ograniczenie wymagałoby zawężenia okna potencjału kosztem pojemności i gęstości energii.

Z kolei układy oparte na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1), (NH₄OH:GO 10:1) i (AO:GO 10:1) charakteryzują się lepszą stabilnością (87–91 % po 20 000 cykli), co wynika z bardziej rozwiniętej i stabilnej struktury porowatej, umożliwiającej równomierny transport jonów, oraz umiarkowanego domieszkowania azotem, poprawiającego zwilżalność materiału elektrodowego bez istotnego pogorszenia przewodnictwa.



Rys. 57. Wykres Nyquista (a), wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów pracujących w 1 M Na₂SO₄.

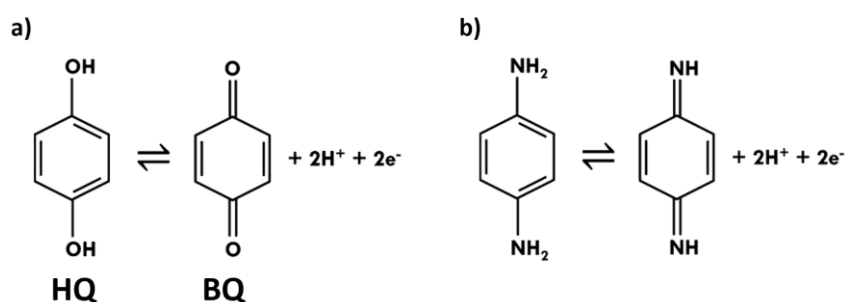
Tabela 23. Parametry superkondensatorów pracujących w 1 M Na₂SO₄ wyznaczone za pomocą EIS.

Układ	R _B Ω	R _{CT} Ω	Z _w Ω
N-rGO aero (NH ₄ OH:GO 5:1)	0,62	1,79	16
N-rGO aero (NH ₄ OH:CA:GO 5:2:1)	0,67	0,71	7,83
N-rGO aero (NH ₄ OH:GO 10:1)	0,58	0,79	14
N-rGO aero (AO:GO 10:1)	0,64	0,36	8,14
N-rGO aero (PPD:GO 2:1)	1,30	22	19

5.6 Hybrydowe superkondensatory zawierające elektrochemicznie aktywne elektrolity redoks

Przedstawione dotychczas w pracy doktorskiej rozdziały przedstawiają modyfikacje materiałów elektrodowych prowadzące do zwiększenia wartości pojemności właściwej materiałów, co ma bezpośredni wpływ na ogólną zdolność gromadzenia energii elektrycznej. W ramach prac eksperymentalnych zastosowano także podejście związane z modyfikacją wodnego elektrolitu tak, aby zwiększyć całkowitą pojemność urządzenia poprzez wprowadzenie dodatkowych efektów redoks (albo faradajowskich), oprócz istniejącej pojemności generowanej przez materiały grafenowe. Hydrochinon (HQ) i p-fenylendiamina (PPD) to tzw. *redox-active species* — związki, które ulegają odwracalnym reakcjom redoks w

określonym zakresie potencjałów. Związki redoks umożliwiają magazynowanie większej ilości ładunku w tym samym zakresie napięć, co przekłada się na wyższą gęstość energii. Z uwagi na charakter reakcji redoks $HQ \leftrightarrow BQ$ i analogicznych przemian zachodzących w przypadku PPD (Rys. 58), które wymagają udziału protonów, układy hybrydowe badano w środowisku kwaśnym. Zastosowano 1 M H_2SO_4 jako elektrolit ze względu na jego wysoką przewodność jonową i stabilność elektrochemiczną, co umożliwia ograniczenie strat omowych i wiarygodną ocenę właściwości elektrochemicznych badanych układów. Dodatkowo elektrolit ten jest powszechnie stosowany w badaniach superkondensatorów z udziałem redox-aktywnych związków organicznych, ponieważ zapewnia odpowiednią dostępność protonów niezbędnych do odwracalnego przebiegu ich reakcji [106]. Zastosowanie kwaśnego elektrolitu jest również uzasadnione w przypadku azotowanych materiałów grafenowych, dla których protonacja powierzchniowych form azotu (m.in. pirydynowych i aminowych) może sprzyjać poprawie zwilżalności elektrody, ułatwionemu transportowi jonów oraz efektywniejszemu wykorzystaniu zarówno pojemności podwójnej warstwy, jak i procesów pseudopojemnościowych [244].



Rys. 58. Reakcje redoks dla a) HQ i b) PPD w H_2SO_4 [244].

W Tabeli 24. przedstawiono zestawienie układów hybrydowych zbudowanych z materiałów w formie aerożeli i elektrolitów modyfikowanych związkami redoks.

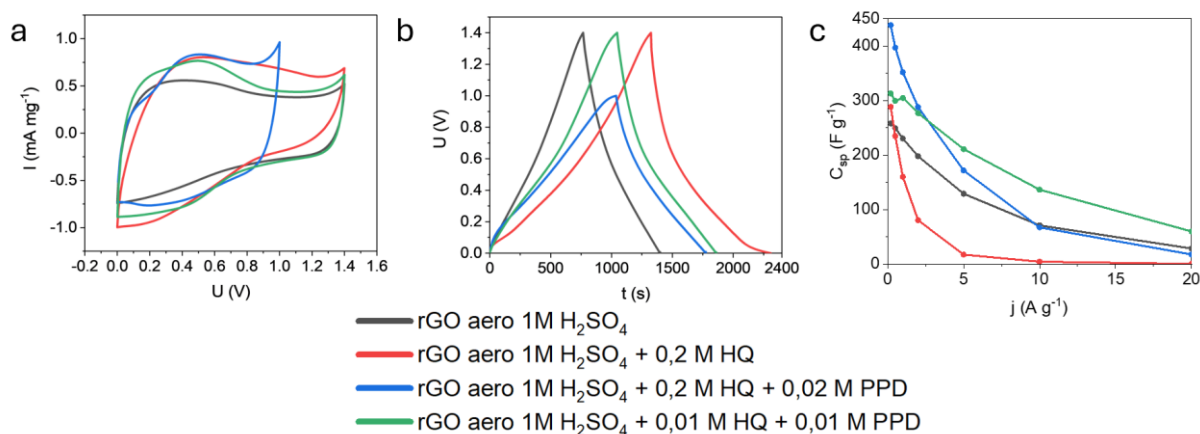
Tabela 24. Zestawienie układów hybrydowych pracujących w elektrolitach redoks.

Material	Elektrolit
rGO aero	1 M H_2SO_4
	1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ
	1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ + 0,02 M PPD
	1 M H_2SO_4 + 0,01 M HQ + 0,01 M PPD
N-rGO aero (PPD:GO 2:1)	1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ
N-rGO PANI aero	
N-rGO 700 NH_3	
N-rGO aero MV 850 CO_2	
N-rGO aero (NH_4OH :GO 5:1)	1 M H_2SO_4
	1 M H_2SO_4 + 0,1 M HQ
	1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ

Pierwsze badania układów hybrydowych rozpoczęto od zastosowania jako materiał elektrody rGO aero. Okno potencjału superkondensatora rGO aero w 1 M H₂SO₄ ustalono na 0-1,4 V. Krzywa CV (Rys. 59a) jest zniekształcona, odbiega od kształtu prostokąta, co wynika z obecności grup tlenowych (13,4 % at. O), które biorą udział w reakcjach pseudopojemnościowych zakłócających prostokątny kształt CV. Dodanie do elektrolitu 0,2 M HQ spowodowało pojawienie się intensywniejszej odpowiedzi prądowej (garbów) na krzywej CV, wskazującej na dodatkową wymianę elektronów wskutek zachodzącej reakcji redoks HQ/BQ. Obserwowany wzrost pola powierzchni pod krzywą odpowiadający ilości zmagazynowanego ładunku elektrycznego wynika zarówno z klasycznych efektów pseudopojemnościowych związanych z obecnością grup funkcyjnych w strukturze rGO aero, jak i z udziału procesów faradajowskich związanych z reakcją redoks HQ/BQ. Zaobserwowano wyraźną poprawę właściwości elektrochemicznych badanego układu, przejawiającą się wzrostem pojemności w porównaniu do elektrolitu 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ, a także poprawą stabilności cyklicznej. Uzyskane wyniki stanowiły punkt wyjścia do dalszych badań z wykorzystaniem N-rGO i kolejnych modyfikacji składu elektrolitu, które zostały szczegółowo omówione w następnym rozdziale. Zwiększona ilość dodatku odczynnika redoks (o 0,02 M PPD), spowodowała intensywniejszą odpowiedź prądową, jednocześnie zawężając stabilny zakres potencjału pracy układu do 1,0 V. PPD, podobnie jak HQ, również działa jako związek redoks, lecz uczestniczy w bardziej złożonych reakcjach wieloelektronowych, działając przy tym w węższym zakresie potencjałów. Ponadto, zwiększona ilość aktywnych związków redoks w elektrolicie może zwiększać ryzyko niepożądanych reakcji (np. rozkład elektrolitu, utlenianie PPD przy wyższych potencjałach). Zmiana składu elektrolitu na 0,01 M HQ + 0,01 M PPD dała najbardziej wyraźną odpowiedź elektrochemiczną (garby związane z reakcjami redoks przy 0,52 V przy ładowaniu i 0,48 V przy rozładowaniu) i pozwoliła na pracę superkondensatora do maksymalnego napięcia 1,4 V. Przy niższych stężeniach HQ i PPD reakcje redoks pozostają aktywne, jednak ograniczenie ilości PPD zapobiega jego elektrodegradacji, umożliwiając utrzymanie bezpiecznego okna pracy do 1,4 V. Stanowi to kompromis między aktywnością redoks a stabilnością elektrody.

Rys. 59b przedstawia krzywe GCD superkondensatorów z rGO aero pracujących w różnych elektrolitach. Przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ najwyższą wartość pojemności uzyskał układ rGO aero z 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ + 0,02 M PPD (438 F g⁻¹). Zmniejszenie stężenia składników redoks do 0,01 M HQ i 0,01 M PPD skutkowało obniżeniem pojemności do 313 F g⁻¹. rGO aero w 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ uzyskał 288 F g⁻¹, a zastosowanie tylko H₂SO₄

dało pojemność na poziomie 258 F g⁻¹. Spośród badanych urządzeń rGO aero 1 M H₂SO₄ + 0,01 M HQ + 0,01 M PPD wyróżniał się najbardziej stabilną pracą w całym zakresie obciążenia prądowego. Przy gęstości prądu 20 A g⁻¹ uzyskał 60 F g⁻¹, zaś pozostałe układy nie wykazywały zdolności do magazynowania ładunku elektrycznego [245]. Wysokie stężenie HQ i obecność PPD jednocześnie przyczyniają się do słabej stabilności urządzenia podczas postępujących po sobie cyklach pracy. Może to być spowodowane tworzeniem produktów ubocznych, które zanieczyszczają elektrodę i/lub blokują pory [225,245]. W konsekwencji następuje szybka degradacja aktywnych miejsc i spadek pojemności. Pojemność przy niskim prądzie (0,2 A g⁻¹) uwzględnia pełny dostęp jonów do porów i reakcji redoks, więc HQ i PPD mogą w pełni uczestniczyć w procesach magazynowania ładunku. Przy wyższych gęstościach prądu zjawiska dyfuzyjne ograniczają dostęp elektrolitu do porów (szczególnie mikro- i mezoporów). Dodatkowo, reakcje redoks nie nadążają z transferem elektronów i jonów, co zmniejsza udział pseudopojemności. Proces staje się bardziej powierzchniowy i o charakterze elektrostatycznym, co zmniejsza całkowitą pojemność.



Rys. 59. Wyniki badań elektrochemicznych symetrycznych superkondensatorów opartych na rGO aero pracujących w czterech różnych elektrolitach: krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (a), profile GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c).

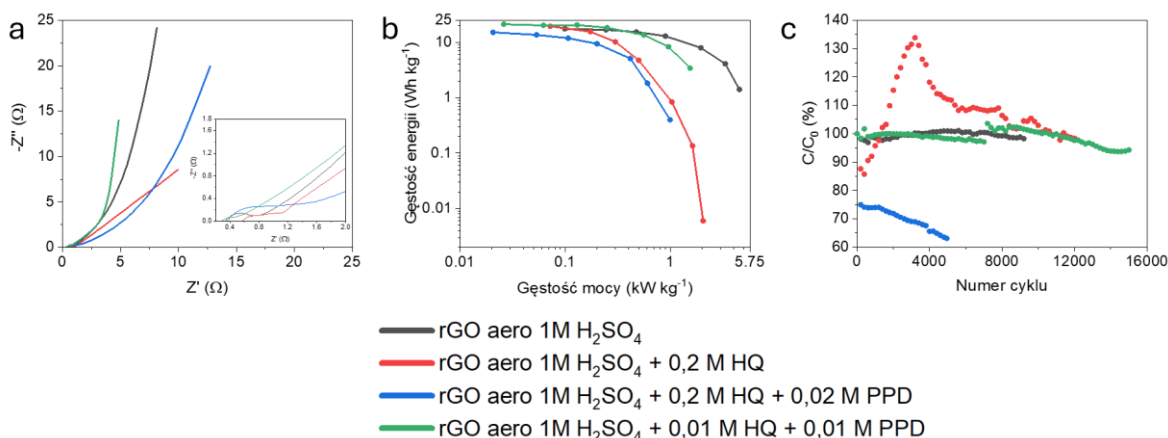
Wyniki analizy EIS przedstawione zostały w formie wykresu Nyquista (Rys. 60a) i zestawione w Tabeli 25. Rezystancja objętościowa R_B osiągnęła najniższą wartość dla układu 1 M H₂SO₄ + 0,01 M HQ + 0,01 M PPD (0,28 Ω), co może wynikać z faktu, że niewielkie stężenia związków redoks nie zaburzają dyfuzji jonów w porach i sprzyjają bardziej jednorodnemu rozkładowi ładunku w objętości elektrolitu [116,246]. Najwyższą wartość R_B odnotowano dla 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ (0,57 Ω), prawdopodobnie z powodu utrudnionego transportu masy

związanego z dużą liczbą cząsteczek HQ częściowo wypełniających pory rGO. Rezystancja przeniesienia ładunku R_{CT} osiągnęła najniższą wartość również dla układu z niskimi stężeniami HQ i PPD ($0,15 \Omega$), co wskazuje na efektywny udział związków redoks w wymianie elektronów, natomiast wyższe R_{CT} przy dużym stężeniu HQ i niewielkim PPD ($0,60 \Omega$) może wynikać z częściowego blokowania powierzchni aktywnej lub konkurencji wielu procesów redoks [126]. Impedancja Warburga Z_w , odzwierciedlająca ograniczenia dyfuzyjne jonów w porach, była najwyższa dla układu $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ M HQ}$ ($8,85 \Omega$) i najniższa dla $0,01 \text{ M HQ} + 0,01 \text{ M PPD}$ ($2,89 \Omega$), co potwierdza, że przy odpowiednio dobranym składzie elektrolitu struktura porowata rGO aero jest efektywnie wykorzystywana do szybkiego transportu jonów [116,246].

Układ zawierający $0,01 \text{ M HQ} + 0,01 \text{ M PPD}$, który uzyskał podczas pomiarów GCD wysoką wartość pojemności (313 F g^{-1}) i najlepsze parametry EIS, osiągnął gęstość energii $21,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,03 \text{ kW kg}^{-1}$ (Rys. 60b). Opisywana wcześniej możliwość wydajnej pracy przy wysokich obciążeniach prądowych pozwoliła na zmagazynowanie $13,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy 560 W kg^{-1} . Urządzenie z $0,2 \text{ M HQ} + 0,02 \text{ M PPD}$ uzyskało najwyższą pojemność przy niskich obciążeniach prądowych (438 F g^{-1}), lecz wąskie okno pracy ($0-1,0 \text{ V}$) przełożyło się na niższą wartość gęstości energii. Zastosowanie samego $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ skutkowało uzyskaniem maksymalnej gęstości energii $17,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,100 \text{ kW kg}^{-1}$. Dodanie $0,2 \text{ M HQ}$ spowodowało wzrost gęstości energii do $19,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,072 \text{ kW kg}^{-1}$. Niestety ze względu na znaczący udział procesów redoks zależnych od dyfuzji elektrolitu, układ hybrydowy traci swoje właściwości pojemnościowe przy zwiększaniu gęstości prądu.

Analizując możliwość zastosowania superkondensatorów nie można pominąć kwestii stabilnej pracy cyklicznej, którą przedstawia Rys. 60c. Superkondensator pracujący w $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ zachował 98 % początkowej pojemności po 9200 cyklach. Urządzenie zbudowane z elektrod rGO aero i elektrolitu $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ M HQ}$ wykazało bardzo dobrą stabilność, zachowując 98 % początkowej pojemności po 12 000 cyklach ładowania-rozładowania. Co godne uwagi, niewielki spadek wartości pojemności właściwej wystąpił jedynie w początkowych cyklach, po którym nastąpił wzrost pojemności elektrochemicznej i stabilizacja. Utrata pojemności obserwowana podczas pierwszych 1000 cykli może być związana z procesem tzw. „graftingu”, czyli chemoselektywnego przyłączenia aktywnych związków redoks do powierzchni elektrody. Mechanizm ten polega na tworzeniu trwałych wiązań π pomiędzy aromatycznymi grupami redoksoowymi a delokalizowaną strukturą węgla w rGO aero lub centrami aromatycznymi

znajdującymi się w defektach strukturalnych. W efekcie molekuly te zostają zakotwiczone na powierzchni elektrody, co stabilizuje ich udział w magazynowaniu ładunku i ogranicza dyfuzję do elektrolitu [247,248]. Odwracalny układ $HQ \leftrightarrow BQ$ w obecnym elektrolicie umożliwia krótkotrwałe utlenienie hydrochinonu do formy BQ, która łatwiej przyłącza się do powierzchni materiału aktywnego. Dzięki temu molekuly związku redoks pozostają aktywne na elektrodzie, co tłumaczy obserwowaną początkową utratę pojemności charakterystyczną dla etapu „szczepienia”, a następnie stabilizację wartości pojemności przy dalszych cyklach pracy [113,247,249]. Podobny spadek pojemności pojawił się dla układu z 1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ + 0,02 M PPD, jednak w tym przypadku, z każdym cyklem ilość zmagazynowanego ładunku się zmniejszała, by po 5000 cyklach osiągnąć jedynie 63 % C_0 . Zbyt wysokie stężenie HQ (0,2 M) pomimo korzyści w postaci wysokiej pojemności ($438 F g^{-1}$ przy $0,2 A g^{-1}$) prowadzi do dominacji reakcji redoks, które są wolniejsze. Dodatkowo przyspiesza degradację chemiczną – HQ może się nieodwracalnie utleniać, tworząc niestabilne produkty. Obecność PPD w wysokim stężeniu (0,02 M) może prowadzić do reakcji ubocznych z HQ lub samą elektrodą. W trakcie pracy superkondensatora, produkty degradacji mogą blokować pory, utrudniając dyfuzję jonów i zanieczyszczać powierzchnię elektrody, ograniczając liczbę aktywnych miejsc. Również wysokie wartości oporów R_{CT} i R_D tłumaczą słabą pracę cykliczną. Najlepszą stabilnością cykliczną charakteryzował się superkondensator oparty na rGO, pracujący w elektrolicie 1 M H_2SO_4 z dodatkiem 0,01 M HQ i 0,01 M PPD, który po 15 000 cyklach ładowania–rozładowania zachował około 94 % początkowej pojemności. Uzyskany efekt przypisano synergicznemu oddziaływaniu obu dodatków redoksowych, które przy niskich stężeniach pełnią rolę dodatkowych, odwracalnych magazynów ładunku, nie prowadząc jednocześnie do degradacji struktury elektrody. W układzie z 1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ intensywny grafting zwiększał pojemność, ale jednocześnie prowadził do foulingu i częściowego blokowania porów elektrody. Zastosowanie niższych stężeń HQ i PPD ograniczało blokowanie powierzchni aktywnej. W konsekwencji umożliwiło to zachowanie wysokiej stabilności cyklicznej przy jednoczesnym udziale pseudopojemności pochodzącej od dodatków redoks [244].



Rys. 60. Wykres Nyquista (a), Wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów opartych na rGO aero pracujących w czterech elektrolitach.

Tabela 25. Parametry superkondensatorów bazujących na rGO aero pracujące w różnych elektrolitach wyznaczone za pomocą EIS.

Elektrolit	R_B Ω	R_{CT} Ω	Z_w Ω
1 M H ₂ SO ₄	0,32	0,44	4,44
1 M H ₂ SO ₄ + 0,2 M HQ	0,57	0,52	8,85
1 M H ₂ SO ₄ + 0,2 M HQ + 0,02 M PPD	0,37	0,60	6,21
1 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M HQ + 0,01 M PPD	0,28	0,15	2,89

Przedstawione powyżej wyniki wykazały, że rGO aero w połączeniu z elektrolitami redoks stanowi obiecującą konfigurację do uzyskania superkondensatorów o wysokiej gęstości energii i długim okresie eksploatacji. Wprowadzenie azotowanych pochodnych rGO aero może dodatkowo przynieść szereg korzystnych efektów elektrochemicznych, m.in. zwiększenie całkowitej pojemności, szczególnie przy niskich gęstościach prądu, dzięki połączeniu mechanizmu podwójnej warstwy elektrycznej i reakcji redoks. Obecność grup azotowych może także tworzyć punkty zakotwiczenia dla związków redoks poprzez oddziaływania $\pi-\pi$ lub wiązania wodorowe, co sprzyja stabilności pracy cyklicznej urządzeń.

Do dalszych badań wybrano elektrolit 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ pomimo, że superkondensator z 1 M H₂SO₄ + 0,01 M HQ + 0,01 M PPD wykazywał wyższą gęstość energii i lepszą stabilność cykliczną. Decyzja ta była podyktowana chęcią lepszego zrozumienia oddziaływań związków redoks w kwaśnym elektrolicie z materiałem grafenowym, w szczególności domieszkowanym azotem aerozelem grafenowymi. Przy zwiększonym stężeniu HQ (0,2 M) efekt graftingu był wyraźniejszy i łatwiejszy do jednoznacznej identyfikacji, co umożliwiło szczegółową analizę jego wpływu na mechanizm magazynowania ładunku i stabilność układu. W kolejnym

rozdziale przedstawiono wyniki badań hybrydowych kondensatorów z elektrodami N-rGO aero i elektrolitem 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ. Na Rys. 61a przedstawiono odpowiedzi elektrochemiczne zarejestrowane metodą CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ dla tych urządzeń. Kształt krzywych CV i zakres stabilnego okna potencjału różniły się w zależności od zastosowanego materiału elektrodowego, co wskazuje na zróżnicowany udział mechanizmów pojemnościowych i pseudopojemnościowych, typowy dla układów zawierających elektrolit ze związkiem redoks [58,68,250].

Dla superkondensatora opartego na N-rGO aero (PPD:GO 2:1) obserwuje się obecność dwóch par wyraźnych garbów anodowych i katodowych, zlokalizowanych odpowiednio przy około 0,49 i 0,76 V podczas ładowania oraz 0,53 i 0,17 V podczas rozładowania. Takie zachowanie można wiązać z obecnością para-fenylendiaminy, której cząsteczka zawiera dwie grupy aminowe (-NH₂) połączone z pierścieniem benzenowym w pozycjach para. Struktura ta umożliwia zachodzenie wieloetapowych procesów redoks, w których poszczególne grupy aminowe mogą ulegać utlenieniu i redukcji przy zbliżonych, lecz rozróżnialnych potencjałach, co jest charakterystyczne dla aromatycznych związków aminowych i ich pochodnych [251,252]. Jednocześnie zastosowanie tego materiału prowadziło do zawężenia stabilnego okna pracy superkondensatora do zakresu 0–1,0 V, co wskazuje na ograniczoną stabilność elektrochemiczną układu w silnie kwaśnym elektrolicie redoks.

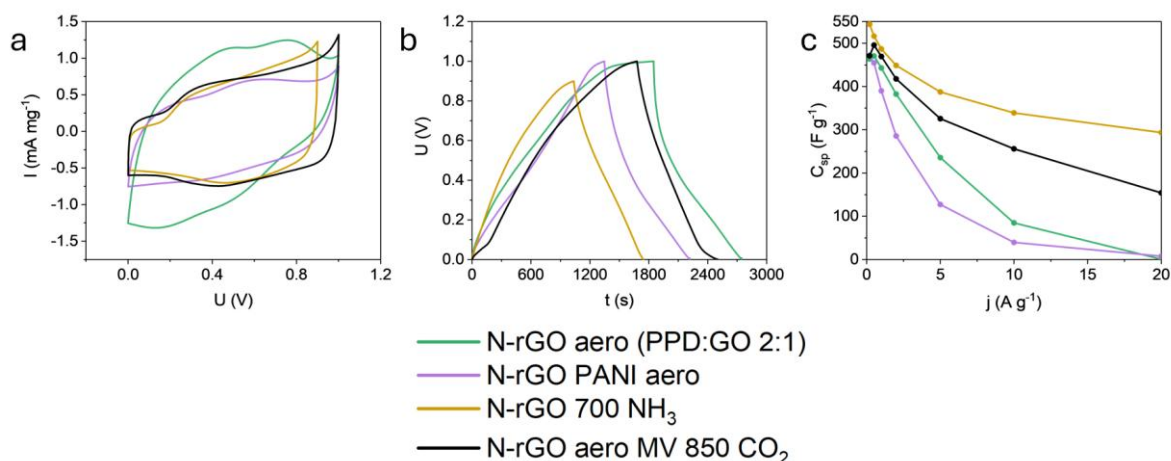
Analogicznym zakresem pracy (0–1,0 V), lecz słabszą odpowiedzią prądową, charakteryzował się układ z N-rGO PANI aero. Obecność garbów redoksowych jest w tym przypadku związana z przejściami redoks polianiliny, typowymi dla środowiska kwaśnego, jednak ich mniejsza intensywność sugeruje ograniczony udział pseudopojemności lub utrudniony transport jonów w strukturze hybrydowej [253].

Układ z N-rGO aero MV 850 CO₂ umożliwiał pracę superkondensatora w zakresie 0–1,0 V, przy czym na krzywej CV widoczne były słabo zaznaczone garby w okolicach 0,57 i 0,41 V. Największym oknem pracy (0–0,9 V) charakteryzował się natomiast układ oparty na N-rGO 700 NH₃, dla którego obserwowano garby redoksowe przy około 0,31 i 0,46 V. W obu przypadkach krzywe CV zachowały w dużej mierze kształt zbliżony do prostokątnego i były w przybliżeniu równoległe do osi natężenia prądu, co sugeruje dominujący mechanizm pojemnościowy, typowy dla materiałów węglowych o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej i wysokiej powierzchni właściwej [58].

Analiza krzywych GCD zarejestrowanych przy gęstości prądu $0,2 \text{ A g}^{-1}$ (Rys. 61b) potwierdza powyższe obserwacje. Dla urządzeń opartych na N-rGO aero MV 850 CO_2 i N-rGO 700 NH_3 krzywe GCD są zbliżone do trójkąta równoramiennego, z niewielkimi odchyleniami od liniowości, co jest charakterystyczne dla dominującego mechanizmu pojemnościowego [68]. Układy te, pracujące odpowiednio w oknach $0-1,0 \text{ V}$ i $0-0,9 \text{ V}$, osiągały pojemności 471 i 544 F g^{-1} . Dla superkondensatorów opartych na N-rGO PANI i N-rGO aero (PPD:GO 2:1), pracujących przy napięciu maksymalnym $1,0 \text{ V}$, uzyskano pojemności odpowiednio 464 i 471 F g^{-1} . W przypadku materiału zawierającego PPD obserwuje się jednak wyraźną asymetrię pomiędzy czasem ładowania i rozładowania oraz tendencję krzywej GCD do tworzenia plateau w pobliżu napięcia maksymalnego. Zjawiska te można wiązać z kinetycznie wolniejszymi procesami redokсовymi, charakteryzującymi się większymi oporami transferu elektronów [251,252].

Badając wpływ obciążenia prądowego na parametry pojemnościowe układu, obserwowano dobrą wytrzymałość prądową dla superkondensatora z N-rGO 700 NH_3 , który przy 20 A g^{-1} osiągnął 293 F g^{-1} , co odpowiada 54% pojemności przy najniższej gęstości prądu (Rys. 61c). Składa się na to kilka czynników, m.in. wysoka objętość mezoporów ($0,548 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), co sprzyja szybkiemu transportowi jonów oraz duży udział azotu pirydynowego (54%) korzystnie wpływającego na przewodnictwo i stabilność elektrochemiczną. Nie można zapomnieć o niskim napięciu pracy ($0-0,9 \text{ V}$), co ogranicza degradację elektrolitu, poprawia odwracalność procesów i minimalizuje opory. Układ N-rGO aero MV 850 CO_2 osiągając 154 F g^{-1} utrzymał 33% maksymalnej pojemności, co sugeruje, że oba materiały są odpowiednie do pracy przy szerokich zakresach obciążeń prądowych, lecz przy dość wąskich oknach potencjału. rGO PANI aero pomimo podobnych warunków ($U = 1,0 \text{ V}$) ze względu na słabą odporność PANI na zwiększone obciążenia prądowe, uzyskał tylko 2% pojemności osiągniętej przy $0,2 \text{ A g}^{-1}$.

Rys. 62a i Tabela 27 przedstawiają wyniki uzyskane metodą EIS. Najniższą wartością R_B ($0,27 \Omega$) charakteryzował się układ z N-rGO PANI aero, co wynika z obecności przewodzącej fazy polimerowej, skutecznie obniżającej opory transportu elektronów w elektrodzie. Pośrednie wartości R_B ($0,48-0,63 \Omega$) obserwowane były dla materiałów termicznie modyfikowanych lub aktywowanych. Najwyższą wartość R_B ($1,05 \Omega$) odnotowano dla układu opartego na N-rGO aero (PPD:GO 2:1) prawdopodobnie z powodu słabo rozwiniętej powierzchni właściwej ($105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).



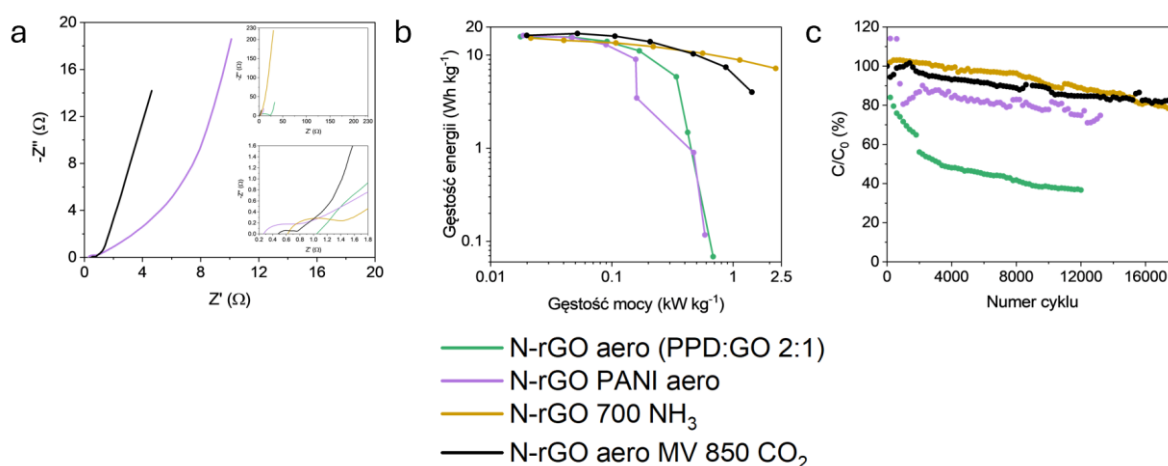
Rys. 61. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} (a), krzywe GCD przy gęstości prądu $0,2 \text{ A g}^{-1}$ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów opartych na wybranych N-rGO aero pracujące w elektrolicie $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ M HQ}$.

Wartości R_{CT} wykazują znacznie większe zróżnicowanie i zmieniają się w szerokim zakresie od $0,18$ do 22Ω , co wskazuje na istotny wpływ struktury chemicznej powierzchni na kinetykę procesów elektrochemicznych. Najniższą wartość R_{CT} ($0,18 \Omega$) uzyskano dla układu N-rGO aero MV 850 CO_2 , co świadczy o bardzo efektywnym przenoszeniu ładunku na granicy elektroda/elektrolit. Jest to konsekwencja połączenia wysokiej powierzchni właściwej ($894 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i porowatości [$68,250$]. Najwyższą wartość R_{CT} (22Ω) zaobserwowano dla N-rGO aero (PPD:GO 2:1), co można przypisać obecności dużej liczby centrów pseudopojemnościowych związanych z grupami aminowymi i aromatycznymi. Choć centra te są elektrochemicznie aktywne, charakteryzują się jednocześnie wolniejszą kinetyką reakcji redoks, co prowadzi do wzrostu R_{CT} [252]. Analogicznie, impedancja dyfuzyjna Warburga Z_w przyjmuje wartości w zakresie od $0,64$ do 10Ω , przy czym najniższe wartości są charakterystyczne dla materiałów o wysokiej powierzchni właściwej i dobrze zrównoważonym udziale mikro- i mezoporów, natomiast najwyższe dla struktur o ograniczonej dostępności porów, co prowadzi do spowolnienia dyfuzji jonów i cząsteczek HQ [68].

Wykres Ragona na Rys.62b przedstawia charakterystykę symetrycznych urządzeń pracujących w elektrolicie z dodatkiem $0,2 \text{ M HQ}$. Wąskie okna pracy układów, ograniczające wysokie wartości gęstości energii, zostały częściowo zrekomensowane przez wysokie wartości pojemności ($464\text{-}544 \text{ F g}^{-1}$), co przełożyło się na maksymalne gęstości prądu w zakresie $15,2\text{-}16,3 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstościach mocy $0,018\text{-}0,021 \text{ kW kg}^{-1}$. Przeprowadzone badania wykazały, że domieszkowanie azotem rGO aero nie zapewnia poprawy charakterystyki elektrochemicznej układu. Superkondensator z niedomieszkowanym rGO aero pracujący

w 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ przy napięciu 1,4 V rGO osiągnął wyższe wartości gęstości energii (19,5 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,072 kW kg⁻¹).

Rys. 62c przedstawia stabilność różnych układów N-rGO aero z elektrolitem 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ pod obciążeniem prądowym 1 A g⁻¹. Zauważalna jest stabilna praca dwóch urządzeń: N-rGO 700 NH₃ i N-rGO aero MV 850 CO₂, które po 18000 cykli zachowały odpowiednio 77 i 81 % pojemności początkowej. Efekt trwałości urządzeń podczas pracy cyklicznej wynika z wąskiego okna potencjału, znacznie niższego niż teoretyczny potencjał rozkładu wody. Układ oparty na N-rGO PANI aero pomimo pracy przy U = 1,0 V, ze względu na obecność podatnego na degradację polimeru przewodzącego, z każdym cyklem tracił swoje właściwości. Już po 1000 cykli stracił 20 % C₀, by po 13200 cyklach zakończyć pracę z 75 % C/C₀. Najgorzej wśród badanych superkondensatorów wypadł N-rGO aero (PPD:GO 2:1) 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ, który systematycznie tracił swoje właściwości pojemnościowe (30 % straty C₀ po 1000 cykli, 45 % straty C₀ po 6000 cykli, by ostatecznie zakończyć pracę po 12000 cyklach z 37 % C/C₀).



Rys. 62. Wykres Nyquista (a), wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów opartych na wybranych N-rGO aero pracujących w 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ.

Tabela 27. Parametry superkondensatorów z elektrolitem redoks wyznaczone za pomocą EIS.

Układ	R _B Ω	R _{CT} Ω	Z _w Ω
N-rGO aero (PPD:GO 2:1)	1,05	22	10
N-rGO PANI aero	0,27	0,53	6,62
N-rGO 700 NH ₃	0,63	0,80	2,11
N-rGO aero MV 850 CO ₂	0,48	0,18	0,64

Na tle przedstawionych wcześniej materiałów szczególną uwagę zwraca aerożel N-rGO otrzymany przy stosunku $\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ wynoszącym 5:1, który nie charakteryzuje się skrajnymi wartościami żadnego z pojedynczych parametrów, lecz wykazuje najbardziej korzystny kompromis pomiędzy właściwościami strukturalnymi, składem chemicznym powierzchni i stabilnością elektrochemiczną. Materiał ten łączy umiarkowanie wysoką powierzchnię właściwą z dobrze rozwiniętą mezoporowatością, zapewniającą dobrą dostępność powierzchni aktywnej, z relatywnie wysoką zawartością azotu, głównie w postaci pirydynowej i azotu czwartorzędowego, uznawanych za szczególnie stabilne i elektrochemicznie aktywne w środowisku kwaśnym. Już w elektrolicie obojętnym (1 M Na_2SO_4) N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) wykazywał korzystne i stabilne parametry elektrochemiczne, osiągając szerokie okno potencjału równe 1,7 V i pojemność 203 F g^{-1} , co przekładało się na gęstość energii $20,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,041 \text{ kW kg}^{-1}$. Wyniki te wskazują, że materiał ten stanowi efektywną elektrodę pojemnościową, w której mechanizm magazynowania ładunku w elektrolicie neutralnym jest zdominowany przez procesy tworzenia EDL, przy niewielkim udziale procesów pseudopojemnościowych związanych z obecnością heteroatomów.

Zastosowanie elektrolitu redoks z dodatkiem HQ prowadzi do wyraźnego zwiększenia zdolności tego materiału do magazynowania ładunku, przy jednoczesnym zachowaniu stabilnej pracy elektrochemicznej. Zaobserwowano ponad 2-krotny wzrost pojemności po zmianie elektrolitu neutralnego na elektrolit redoks ($203 \text{ vs. } 432 \text{ F g}^{-1}$). Jednocześnie brak gwałtownej degradacji elektrochemicznej wskazuje, że zastosowana metoda domieszkowania azotem prowadzi do powstania chemicznie trwałej struktury powierzchni, odpornej na działanie silnie kwaśnego środowiska.

Z powyższych względów N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) został wybrany do pogłębionej analizy, obejmującej szczegółowe badania wpływu elektrolitu redoks na mechanizm magazynowania ładunku, stabilność pracy cyklicznej i charakter procesów elektrochemicznych zachodzących na granicy faz elektroda/elektrolit. Materiał ten stanowi reprezentatywny przykład układu, w którym odpowiednie zbalansowanie porowatości i chemii powierzchni pozwala nie tylko na uzyskanie dobrych parametrów pracy superkondensatora w elektrolicie obojętnym, lecz przede wszystkim na pełne wykorzystanie potencjału redoks-aktywnego elektrolitu, co czyni go kluczowym elementem podsumowującym przeprowadzone w pracy badania.

Rys. 63a przedstawia krzywe CV symetrycznych superkondensatorów na bazie N-rGO aero przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} w zakresie napięcia ogniwa 0 – 1,4 V w elektrolitach

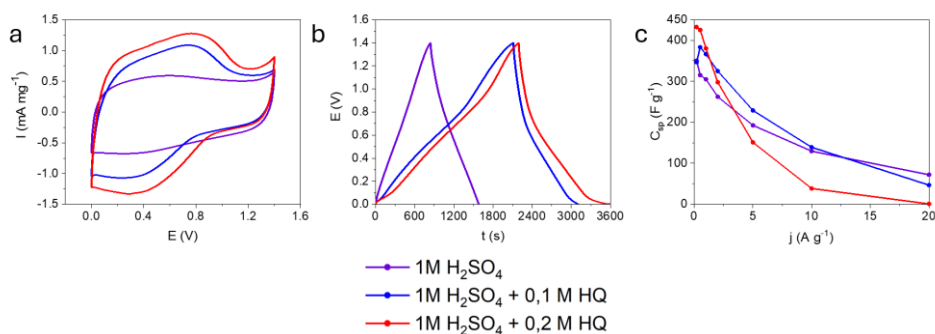
1 M H₂SO₄, 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HQ i 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ. Z porównania krzywych CV wynika, że N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) odznacza się, niezależnie od zastosowanego elektrolitu, znacznie lepszą charakterystyką elektrochemiczną w porównaniu do rGO aero (Rys. 63a vs. Rys. 59a). Dodatkowo, superkondensator oparty na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) pracujący w 1 M H₂SO₄ z dodatkiem 0,1 M HQ, wykazuje wyraźny wzrost pojemności w porównaniu z układem wykorzystującym wyłącznie 1 M H₂SO₄. Przy stężeniu HQ równym 0,1 M na krzywych CV pojawiają się dwa charakterystyczne garby przy potencjale około 0,4 V i 0,8 V, co jednoznacznie wskazuje na reakcje redoks układu HQ/BQ [254,255].

Poprawa charakterystyki elektrochemicznej układu z N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) względem rGO aero pracujących w 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ wynika z synergii kilku efektów: z większej przewodności elektrycznej elektrody, poprawionej zwilżalności, bardziej rozwiniętej powierzchni materiału aktywnego i efektów pseudopojemnościowych związanych z grupami azotowymi [256]. Domieszkowanie grafenu azotem, szczególnie w formie azotu pirydynowego i czwartorzędowego, modyfikuje jego strukturę elektronową, zwiększając gęstość nośników ładunku i ich mobilność w płaszczyznach grafenowych [186,241]. Sprzyja to szybszemu transportowi jonów, co odzwierciedla bardziej prostokątny kształt krzywych CV, charakterystyczny dla idealnego zachowania pojemnościowego [256,257]. Dodatkowo reakcje redoks grup azotowych zwiększają magazynowanie ładunku, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, gdzie dostępność protonów jest wysoka [105,258]. Grupy tlenowe obecne w rGO nie zapewniają równie korzystnego efektu elektrochemicznego. Zastosowanie HQ jako dodatku do elektrolitu prowadzi do dalszego wzrostu zdolności magazynowania ładunku w urządzeniu. HQ oddziałuje z płaszczyzną grafenową poprzez grupy –OH, a obecność azotu w strukturze grafenu wzmacnia te interakcje. Szczególnie istotną rolę odgrywają wiązania wodorowe i oddziaływania π – π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi HQ a powierzchnią grafenu, co sprzyja adsorpcji cząsteczek HQ na elektrodzie i zwiększa dostępność powierzchni aktywnej dla procesów elektrochemicznych [259]. Azot w konfiguracjach pirydynowej, pirolowej i czwartorzędowej dodatkowo intensyfikuje te oddziaływania [179,234]. Co istotne, azot pirydynowy obniża barierę energetyczną reakcji HQ/BQ, usprawniając transfer protonów i elektronów, co potwierdzono obliczeniami DFT [260].

Analiza kinetyki procesów elektrochemicznych, przeprowadzona metodą CV na podstawie zależności prądu szczytowego od szybkości skanowania, wskazuje, że w N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) 1 M H₂SO₄ dominującym mechanizmem magazynowania ładunku jest mechanizm pojemnościowy [261]. Po wprowadzeniu HQ do elektrolitu obserwowana jest

zmiana na mieszany mechanizmi magazynowania ładunku, z wyraźnym udziałem procesów dyfuzyjnych związanych z reakcjami redoks HQ. Co istotne, zmniejszanie udziału prądu pojemnościowego na rzecz procesów dyfuzyjnych zależy liniowo od stężenia HQ w elektrolicie, co potwierdza istotny wpływ reakcji faradajowskich związków redoks na mechanizm magazynowania ładunku w superkondensatorze [261]. W celu oceny właściwości pojemnościowych wszystkich superkondensatorów zarejestrowano profile GCD przy gęstościach prądu od 1 do 20 A g⁻¹ (Rys. 63b). Profil GCD superkondensatora na bazie N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) pracującego w 1 M H₂SO₄ przy 0,2 A g⁻¹ charakteryzuje się niewielkim spadkiem omowym oraz niemal idealnie symetrycznym i liniowym przebiegiem ładowania i rozładowania. Dodatek HQ do elektrolitu zwiększa ilość gromadzonego ładunku w superkondensatorze zaburzając jednocześnie liniową odpowiedź profilu GCD. W efekcie, przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ i w oknie potencjałów 0–1,4 V, superkondensator oparty na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) w 1 M H₂SO₄ osiąga pojemność właściwą rzędu 350 F g⁻¹, wyraźnie przewyższając wartość uzyskaną dla rGO aero (258 F g⁻¹). Przy tym samym obciążeniu prądowym układ N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ osiągnął pojemność 432 F g⁻¹, podczas gdy rGO aero był w stanie uzyskać pojemność 288 F g⁻¹. Wraz ze wzrostem gęstości prądu do 20 A g⁻¹ pojemność N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) w 1 M H₂SO₄ i 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ spada do 72 i 1 F g⁻¹, co odpowiada odpowiednio 21 i 0,2 % pojemności osiągniętej przy najniższej gęstości prądu. Pomiedzy tymi dwoma skrajnymi przypadkami znajduje się superkondensator N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) 1 M H₂SO₄ z dodatkiem 0,1 M HQ, który zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami z pomiarów CV wykazuje pojemność 347 F g⁻¹ przy 0,2 A g⁻¹, a przy 20 A g⁻¹ zachowuje 14 % pojemności początkowej (47 F g⁻¹). Symetryczne superkondensatory N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) z dodatkiem elektrolitu redoks zostały zaprojektowane z myślą o pracy przy niższych gęstościach prądu (0,2–1 A g⁻¹), gdzie kluczowe znaczenie ma maksymalizacja pojemności właściwej i gęstości energii. Zwiększenie stężenia składnika redoks do 0,2 M HQ prowadzi do wzrostu lepkości elektrolitu, co może ograniczać mobilność jonów i pogarszać kinetykę transferu ładunku na granicy elektroda/elektrolit [262–264]. W konsekwencji, przy wysokich gęstościach prądu może to skutkować obniżeniem efektywnej pojemności, pomimo zwiększonego udziału procesów redoks. Natomiast układ N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) 1 M H₂SO₄ stabilniej pracujący przy wysokich gęstościach prądu przekraczających 10 A g⁻¹, lepiej sprawdza się w zastosowaniach wymagających wysokiej mocy i szybkich cykli ładowania–rozładowania. Potwierdza to, że grupy azotowe, korzystna struktura porowata i odporność chemiczna w warunkach kwaśnych zapewniają N-rGO aero

(NH₄OH:GO 5:1) efektywny i stabilny mechanizm magazynowania ładunku nawet przy wysokich obciążeniach prądowych.

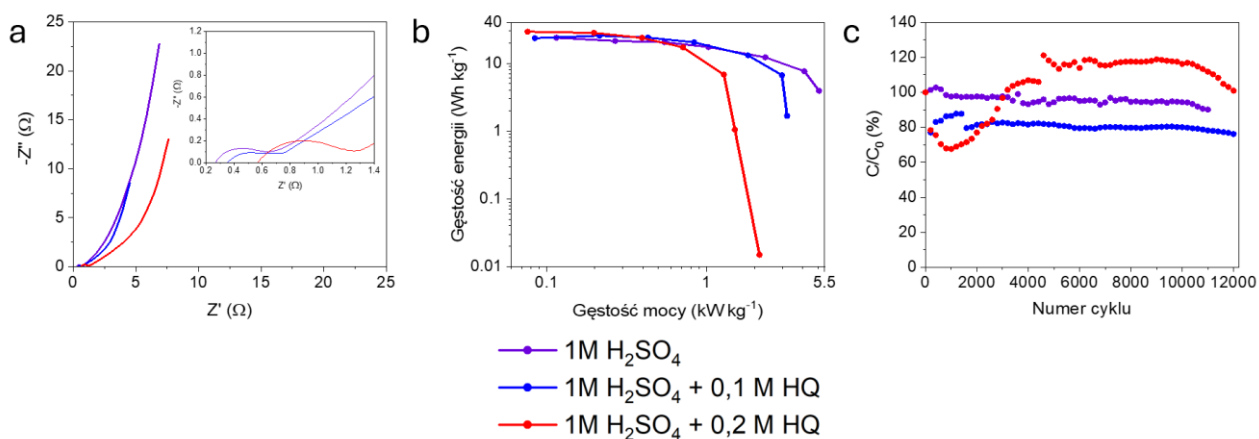


Rys. 63. Krzywe CV przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ (a), krzywe GCD przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ (b) i zależność pojemności od gęstości prądu (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów opartych na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) pracujących w trzech elektrolitach.

Wyniki pomiarów EIS przedstawiono w postaci wykresu Nyquista (Rys. 64a) i zebrano w Tabeli 28. Najniższa wartość rezystancji objętościowej R_B (0,27 Ω) charakteryzuje układ pracujący w 1 M H₂SO₄, natomiast najwyższe odnotowano dla superkondensatorów z elektrolitem 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ (0,57 Ω). Wzrost rezystancji objętościowej symetrycznych superkondensatorów wraz ze zwiększeniem stężenia HQ w 1 M H₂SO₄ można przypisać obniżeniu przewodnictwa jonowego wynikającemu ze wzrostu lepkości roztworu, tworzenia agregatów utrudniających transport jonów, zmian składu elektrolitu na skutek oddziaływań HQ i innych jonów w układzie [263]. Wartości wyznaczonych R_{CT} dla układów mieszczą się w zakresie od 0,39 do 0,70 Ω . Niskie wartości parametrów R_B i R_{CT} tłumaczą, dlaczego superkondensator z N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) pracujący w 1 M H₂SO₄ wykazuje najwyższą pojemność przy gęstości prądu 20 A g⁻¹, podczas gdy znacznie niższe wartości zgromadzonego ładunku obserwuje się dla układów z HQ. Najmniejsza średnica półokręgu w zakresie wysokich częstotliwości, odpowiadająca rezystancji R_{CT} , świadczy o szybkiej kinetyce reakcji i wysokiej aktywności elektrochemicznej układu [262]. Obecność prostej o nachyleniu zbliżonym do 45° wskazuje na występowanie impedancji Warburga (Z_W), charakterystycznej dla ograniczonej dyfuzji jonów w porowatej strukturze elektrody. Wyznaczone wartości impedancji Warburga (2,12-3,87 Ω) ujawniają wyraźne różnice w zjawiskach dyfuzyjnych zachodzących w układach. Wyższe wartości poszczególnych rezystancji w superkondensatorach zawierających elektrolit redoks sugerują, że mimo iż wprowadzenie hydrochinonu przyczynia się do zwiększenia ilości zgromadzonego ładunku poprzez dodatkowe reakcje faradajowskie, jednocześnie ogranicza

transport jonów i spowalnia propagację ładunku w obrębie granicy faz elektroda/elektrolit [265,266].

Wykresy Ragona (rys. 64b) ilustrują gęstość energii i mocy urządzeń symetrycznych w różnych elektrolitach. Gęstość energii urządzenia z elektrodami N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) w 1 M H_2SO_4 osiąga $23,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,115 \text{ kW kg}^{-1}$. Pozytywny wpływ dodatku HQ do elektrolitu, prowadzący do zwiększenia zdolności magazynowania ładunku, jest wyraźnie widoczny w przypadku zastosowania elektrod N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1). Dla układu pracującego w elektrolicie 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HQ gęstość energii wynosi $23,4 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy $0,084 \text{ kW kg}^{-1}$, natomiast przy stężeniu HQ równym 0,2 M hybrydowy superkondensator osiąga gęstość energii $29,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy $0,076 \text{ kW kg}^{-1}$. Niemniej dla układu z elektrolitem 1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ zauważalny jest drastyczny spadek wydajność elektrochemicznej przy zwiększaniu obciążenia prądowego. Ponadto, zastosowanie N-rGO aero w 1 M H_2SO_4 jak i 1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ pozwoliło na osiągnięcie dużo wyższych wartości gęstości energii w porównaniu do rGO aero (odpowiednio $17,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,100 \text{ kW kg}^{-1}$ i $19,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $0,072 \text{ kW kg}^{-1}$). Dalsze badania obejmujące testy stabilności cyklicznej również wykazały znakomite właściwości elektrochemiczne układów opartych na elektrodzie N-rGO (rys. 64c). Superkondensator N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) w 1 M H_2SO_4 zachował 98 % swojej początkowej pojemności po 10 400 cyklach ładowania i rozładowania. Urządzenie N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) 1 M H_2SO_4 + 0,2 M HQ wykazuje doskonałą stabilność, zachowując 101 % swojej początkowej pojemności po 12 000 cykli ładowania i rozładowania. Dla porównania, w tym samym elektrolicie urządzenie oparte na rGO aero zachowuje 98 % swojej początkowej pojemności po 12 000 cyklach GCD. Profil pracy cyklicznej układu N-rGO aero ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{GO}$ 5:1) 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HQ bardziej przypomina układ bez związku redoks, traci aż 24 % swojej początkowej pojemności po 12 000 cykli ładowania i rozładowania. Utrata pojemności jest prawdopodobnie spowodowana niewystarczającą ilością cząsteczek HQ w elektrolicie, co ogranicza utrzymanie stabilnego udziału reakcji redoks HQ w magazynowaniu ładunku w kolejnych cyklach [267].



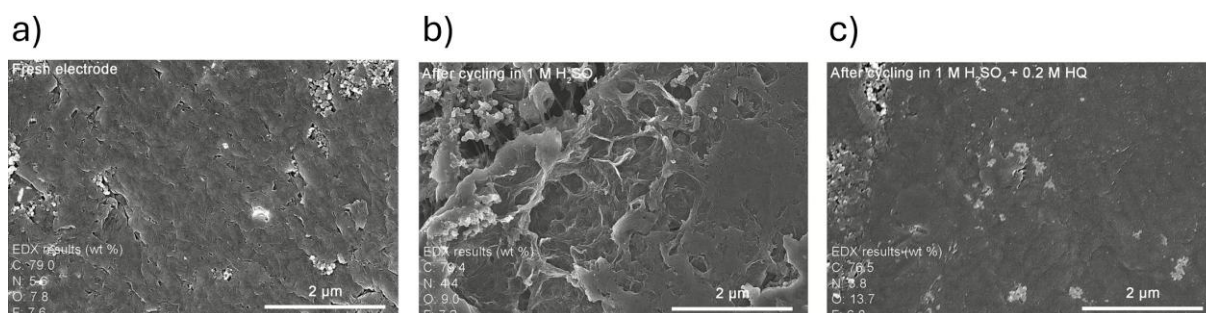
Rys. 64. Wykres Nyquista (a), wykres Ragona (b) i stabilność pracy cyklicznej (c) otrzymane dla symetrycznych superkondensatorów opartych na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) pracujących w trzech elektrolitach.

Tabela 28. Parametry superkondensatorów bazujących na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) w różnych elektrolitach wyznaczone za pomocą EIS.

Elektrolit	R _B Ω	R _{CT} Ω	Z _w Ω
1 M H ₂ SO ₄	0,27	0,41	2,39
1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HQ	0,36	0,39	2,12
1 M H ₂ SO ₄ + 0,2 M HQ	0,57	0,70	3,87

Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiednie stężenie HQ poprawia stabilność cykliczną układów, a domieszkowanie azotem działa synergicznie z tą substancją redoks. Dla układów z HQ obserwuje się początkowy spadek pojemności, a następnie znaczny wzrost pojemności. Wynikać to może z zachodzących procesów adsorpcji/szczepienia dodatku redoks na materiale elektrody, co zmienia stosunek HQ/BQ na granicy faz elektroda/elektrolit [113,249]. W celu dalszej analizy wykonano również badania post mortem SEM wraz z analizą EDAX/EDS elektrod N-rGO (NH₄OH:GO 5:1) (przed i po pracy), a ich wyniki przedstawiono na Rys. 65a-c. Obie elektrody N-rGO (NH₄OH:GO 5:1) po testach stabilności cyklicznej w 1 M H₂SO₄ i 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ nie wykazują istotnych zmian w morfologii potwierdzając długoterminową stabilność elektrody. Ponadto analiza pierwiastkowa dużego obszaru elektrody (0,9 mm²) wykazała, że podczas pracy cyklicznej w elektrolicie z HQ stężenie tlenu wzrasta o 75 % w porównaniu ze świeżą elektrodą, podczas gdy w 1 M H₂SO₄ wzrost ten wynosi zaledwie 15 %. Taka różnica w składzie chemicznym przepracowanych elektrod może potwierdzać procesy szczepienia (graftingu)/adsorpcji na elektrodzie N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1).

Teoretyczne rozważania metodą DFT adsorpcji HQ na polipirolu wykazały, że atomy tlenu grupy hydroksylowej HQ, charakteryzujące się podwyższoną gęstością elektronową, oddziałują z elektrofilowymi atomami azotu pierścienia pirolowego, co prowadzi do redystrybucji ładunku i stabilizacji układu [268].



Rys. 65. Obrazy FESEM z zawartym składem pierwiastkowym elektrod N-rGO (NH₄OH:GO 5:1) przed (a) i po pracy cyklicznej w 1 M H₂SO₄ (b) i 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ (c).

6 Podsumowanie

W niniejszej pracy omówiono wyniki badań dotyczących syntezy i charakterystyki fizykochemicznej materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem, fosforem i azotem oraz azotem, a także zastosowania tych materiałów jako elektrod w symetrycznym superkondensatorze pracującym w elektrocie wodnym. Określono także wpływ różnych elektrolitów wodnych (2 M NaClO₄, 1 M Na₂SO₄, 1 M H₂SO₄, 1 M H₂SO₄ + HQ/PPD) na właściwości elektrochemiczne urządzenia.

W ostatnich latach zredukowany tlenek grafenu (rGO) zyskał miano jednego z najbardziej obiecujących materiałów węglowych, co zawdzięcza swojej specyficznej strukturze oraz doskonałym parametrom, takim jak rozwinięta powierzchnia właściwa i wysoka wytrzymałość mechaniczna. Skuteczną metodą poprawy wydajności superkondensatorów opartych na grafenie jest wprowadzenie heteroatomów (N, S, B, P). Szczególne zainteresowanie budzi domieszkowanie fosforem, który ze względu na większy promień atomowy i niższą elektroujemność względem węgla, może przyczynić się do powstania korzystnych zmian strukturalnych, prowadzących do wzrostu pojemności materiału. Kluczową rolę odgrywają tu ugrupowania fosforowe (m.in. wiązania P–C i P–O), które poprzez udział w odwracalnych reakcjach redoks zwiększają gęstość energii, podczas gdy stabilne wiązania P–C zapewniają wysoką trwałość cykliczną.

W niniejszej pracy jako prekursor fosforu zastosowano kwas fitowy (PhA). Związek ten, zawierający sześć grup fosforanowych, umożliwia efektywną funkcjonalizację materiału. Istotnym atutem PhA jest jego naturalne, roślinne pochodzenie i rozpuszczalność w wodzie, co czyni proponowaną metodę syntezy rozwiązaniem zgodnym z zasadami zielonej chemii.

W literaturze przeważają badania dotyczące grafenów domieszkowanych fosforem z elektrolitami organicznymi. Elektrolity wodne, choć rzadziej stosowane, także stanowią interesujący obszar badań, zwłaszcza te na bazie KOH i H₂SO₄. W pracy doktorskiej skoncentrowano się na syntezowaniu i badaniu materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem, pracujących w elektrolitach neutralnych. Niezależnie od użytego stosunku masowego PhA:GO zauważalny był spadek powierzchni właściwej z 453 m² g⁻¹ dla rGO do około 200 m² g⁻¹ dla domieszkowanych fosforem materiałów. Połączenie P-rGO z 2 M NaClO₄ jako elektrolitem pozwoliło na pracę urządzenia w szerokim oknie potencjału (0-2,0 V), jednak nie wpłynęło to na osiągnięcie wyższych wartości gęstości energii. Układy z P-rGO 1:1 i P-rGO 10:1 również osiągały wysokie, choć niższe w porównaniu z rGO, wartości gęstości energii,

wynoszące odpowiednio 20,0 i 19,0 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,04 kW kg⁻¹. Dla porównania, symetryczny wodny superkondensator oparty na rGO osiągnął maksymalną gęstość energii równą 23,9 Wh kg⁻¹ przy tej samej gęstości mocy (0,04 kW kg⁻¹). Dla badanych układów zauważalny jest jednak drastyczny spadek magazynowanej ilości energii przy zwiększaniu gęstości mocy. Mimo że nie osiągnięto poprawy właściwości pojemnościowych, obserwowany jest jednak pozytywny wpływ domieszkowania fosforem na stabilność układu. Po 2000 cykli ładowania i rozładowania, urządzenia oparte na rGO, P-rGO 1:1 i P-rGO a 10:1 zachowały odpowiednio 3, 13 i 59 % swojej początkowej pojemności. Niemniej jednak ze względu na problemy z zachodzącą korozją pod wpływem działania 2 M roztworu NaClO₄, zaniechano badań w tym elektrolicie, wybierając w jego miejsce inny elektrolit neutralny zawierający kation sodu (1 M Na₂SO₄).

W dalszym etapie badań, w oparciu o analizę danych literaturowych, zdecydowano się na zmianę prekursora na fosfor elementarny wybierając, ze względów bezpieczeństwa, odmianę czerwoną (RP). Materiał ten łączy w sobie wysoką teoretyczną pojemność właściwą (analogiczną do fosforu czarnego) ze stabilnością chemiczną, mało szkodliwym wpływem na środowisko i łatwością przetwarzania.

Początkowo wykorzystywano komercyjny RP, jednak analiza właściwości strukturalnych i elektrochemicznych kompozytów wskazała na konieczność redukcji wymiarów cząstek prekursora. W tym celu zastosowano obróbkę hydrotermalną, a w kolejnych krokach także sonifikację w łaźni ultradźwiękowej. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, proces ten prowadzi do powstania fosforu o rozmiarach nanometrycznych i umożliwia efektywne rozproszenie cząstek fosforu na arkuszach grafenowych. Homogeniczna dyspersja w rGO ma na celu zniwelowanie głównych wad fosforu czerwonego, takich jak zmiany objętościowe i niskie przewodnictwo podczas cykli ładowania.

rGO osiągnął maksymalną gęstość energii 17,8 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,04 kW kg⁻¹ w 1 M Na₂SO₄, a najlepszy z materiałów z RP - 13,2 Wh kg⁻¹ przy tej samej gęstości mocy. Pozostałe urządzenia nie były w stanie przekroczyć bariery 10 Wh kg⁻¹ zmagazynowanej energii, która już teraz jest osiągalna dla konwencjonalnych superkondensatorów.

Ze względu na mechanizm tworzenia się podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/elektrolit, kluczowym warunkiem efektywnego działania układu, obok doboru właściwego elektrolitu, jest zastosowanie materiału elektrodowego o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej. Taka struktura zapewnia jonom swobodną dyfuzję do miejsc

aktywnych. Istotnymi czynnikami determinującymi parametry elektrochemiczne są również: rozkład wielkości porów, morfologia i przewodnictwo elektryczne materiału, a także charakterystyka chemiczna powierzchni (obecność grup funkcyjnych).

Wobec wyzwań związanych z wprowadzaniem fosforu do struktury grafenowej i niesatysfakcjonujących wyników badań dla tych układów, podjęto decyzję o rozszerzeniu zakresu prac. Dalsze etapy badań ukierunkowano na syntezę materiałów grafenowych poddanych jednoczesnemu domieszkowaniu fosforem i azotem.

Wykonano szereg syntez wykorzystujących uprzednio wymienione substraty, jak i nowe prekursorzy (amitrol, fosfoseryna, fosforan pirydoksalu, polianilina, polipirol). Spośród pierwszej grupy domieszkowanych materiałów grafenowych, wykorzystując dwa związki chemiczne (jeden jest źródłem fosforu - kwas fitowy, drugi azotu - amitrol) lub poprzez domieszkowanie związkiem zawierającym w cząsteczce oba pierwiastki (fosfoseryna), otrzymano materiały o umiarkowanie rozwiniętej strukturze porowatej. Materiały te uzyskały powierzchnie właściwe S_{BET} odpowiednio 315 i 203 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Urządzenie bazujące na N,P-rGO AM:PhA:GO 10:10:1 i pracujące w oknie potencjału 0-1,7 V zmagazynowało energię na poziomie 11,6 Wh kg^{-1} . Z kolei stosując co-doping udało się otrzymać najbardziej stabilną charakterystykę, a układ z materiałem N,P-rGO PS:GO 3:1 pracował w zakresie potencjału 0-1,8 V. Maksymalna gęstość energii dla tego układu wynosiła 16,7 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy 0,04 kW kg^{-1} , a spadek magazynowanej energii przebiegał w tym urządzeniu najbardziej łagodnie ze wszystkich badanych superkondensatorów z N,P-rGO. Najwyższa wartość zmagazynowanego ładunku odnotowano dla superkondensatora pracującego na elektrodzie z materiałem domieszkowanym tylko azotem (N-rGO PPD:GO 10:1). Urządzenie to pracowało w bardzo szerokim oknie potencjału (0-2,3 V), co pozwoliło na osiągnięcie gęstości energii 28,9 Wh kg^{-1} przy gęstości mocy 0,04 kW kg^{-1} . Niestety układ ten nie był w stanie zachować tak dobrej charakterystyki elektrochemicznej w szerokim zakresie przykładanych obciążeń prądowych.

Zachęcające wyniki uzyskane uprzednio dla materiałów domieszkowanych kwasem fitowym w obecności źródeł azotu stały się przesłanką do syntezy kompozytów wykorzystujących polimery przewodzące. Materiały te, dzięki właściwościom pseudopojemnościowym, magazynują ładunek poprzez szybkie reakcje redoks, co pozwala na osiągnięcie wyższych gęstości energii w porównaniu do układów opartych wyłącznie na mechanizmie podwójnej warstwy elektrycznej. Istotnym ograniczeniem polimerów przewodzących jest jednak ich

niższa stabilność cykliczna, wynikająca ze znacznych zmian strukturalnych (pęcznienie i pękanie łańcuchów polimerowych) zachodzących podczas procesów ładowania i rozładowania.

W ramach prac eksperymentalnych zastosowano podejście oparte na metodzie samoorganizacji (*self-assembly*), a następnie liofilizacji otrzymanego hydrożelu. Proces ten ma przewagę nad tradycyjnym suszeniem próżniowym, umożliwiając efektywniejsze usunięcie wodnego rozpuszczalnika przy jednoczesnym zachowaniu trójwymiarowej struktury materiału. Sublimacja wody prowadzi do powstania rozwiniętej porowatości, skutkując otrzymaniem ultralekkich materiałów. Zastosowanie kwasu fitowego (PhA) pozwoliło na wykorzystanie jego podwójnej roli: prekursora fosforu i skutecznego czynnika sieciującego (stabilizatora hydrożelu). Umożliwiło to preparatykę elektrod bez użycia lepiszcza (typu *binder-free*), co eliminuje wpływ dodatków na charakterystykę elektrochemiczną i jest korzystne z punktu widzenia ekonomii i ekologii procesu. Należy jednak odnotować, że mimo wprowadzonej modyfikacji, najwyższe wartości gęstości energii w tej serii superkondensatorów osiągnięto stosując niedomieszkowany aerożel rGO (rGO aero) jako materiał elektrodowy. Urządzenie to pracowało w bardzo szerokim oknie potencjału (0-2,0 V w 1 M Na₂SO₄), co pozwoliło na uzyskanie dużo wyższej maksymalnej gęstości energii niż konwencjonalny układ rGO (po suszeniu próżniowym), odpowiednio 28,5 i 17,8 Wh kg⁻¹. Niewiele niższą wartość maksymalnej gęstości energii osiągnęło urządzenie z N-rGO PANI aero (0-2 V, 24,0 Wh kg⁻¹). Najniższe wartości gęstości energii odnotowano dla superkondensatorów złożonych z elektrod z dodatkiem PhA po liofilizacji, niezależnie od stosowanego polimeru przewodzącego. Superkondensatory z N,P-rGO PANI PhA aero i N,P-rGO PANI PPy aero osiągnęły zbliżoną gęstość energii (około 11,0 Wh kg⁻¹). Jeśli chodzi o stabilność długoterminowej pracy, najdłużej pracował superkondensator zbudowany z niedomieszkowanego rGO aero, który po 12000 cykli utrzymał 68 % początkowej wartości pojemności. Zauważono jednak, tak jak w przypadku wcześniej badanej grupy materiałów, że dodatek PhA wpłynął pozytywnie na retencję początkowo uzyskiwanej pojemności.

rGO aero otrzymane w procesie liofilizacji posiada w swojej budowie 13 % at. tlenu, m.in. w postaci grup epoksydowych, hydroksylowych i karboksylowych, więc jest dobrym materiałem wyjściowym do wprowadzania w jego strukturę innych heteroatomów. W tym celu wybrano termiczną modyfikację połączoną z domieszkowaniem azotem, fosforem i obydwoma pierwiastkami jednocześnie. Otrzymane materiały w większości cechowały się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą z wyraźną przewagą mezoporów. Analiza uzyskanych wyników zgodnie z doniesieniami naukowymi, potwierdziła, że obecność azotu pozytywnie wpływa na

pracę superkondensatorów. Jednak fosfor, bazując na poprzednich eksperymentach, w większości przypadków uniemożliwia poszerzenie okna potencjału i osiągnięcia wyższej gęstości energii. Zastosowanie domieszkowania z obróbką termiczną materiału skutkowało pogorszeniem właściwości elektrochemicznych. Układy pracowały w dość wąskich oknach potencjału w elektrolicie neutralnym (max. 0-1,6 V), a gęstość energii dla najlepszego układu (N,P-rGO 700 N₂/NH₃) wyniosła 11,1 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,04 kW kg⁻¹ i utrzymała się na poziomie 5,9 Wh kg⁻¹ przy zwiększaniu obciążenia prądowego. Pozostałe układy nie były w stanie osiągnąć gęstości energii na poziomie 10 Wh kg⁻¹.

Postanowiono więc powrócić do syntez self-assembly, które wykorzystują dużo niższe temperatury (180 °C). Takie podejście pozwala na zachowanie form azotu korzystnie wpływających na właściwości powierzchniowe materiału, w tym jego zwilżalność, co jest istotne z punktu widzenia zastosowań elektrochemicznych.

W warunkach hydrotermalnych zachodzi reakcja pomiędzy tlenowymi grupami funkcyjnymi tlenku grafenu (GO) a amoniakiem prowadząca do połączeń amidowych, aminowych, pirolowych i pirydynowych oraz azotu czwartorzędowego w strukturze produktu. Z tego względu jako podstawowe źródło azotu w syntezach *self-assembly* wybrano roztwór amoniaku. Związek ten w warunkach hydrotermalnych łatwo generuje jony NH₄⁺, które oprócz pełnienia roli prekursora azotu wspomagają również proces redukcji GO. Najlepszy materiał otrzymany tą metodą, N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1), charakteryzował się powierzchnią właściwą S_{BET} równą 586 m² g⁻¹, natomiast pozostałe materiały grafenowe wykazywały powierzchnie porównywalne lub wyższe niż referencyjny rGO aero.

Poza wykorzystaniem amoniaku jako prekursora, zastosowano również inne związki modyfikujące, takie jak p-fenylenodiamina (PPD) i szczawian amonu (AO) w celu dalszego projektowania składu chemicznego i właściwości elektrochemicznych materiałów. Podobnie jak w serii materiałów N,P-rGO, najwyższą gęstość energii uzyskano dla układu modyfikowanego PPD (N-rGO aero (PPD:GO 2:1)). Urządzenie oparte na tym materiale pracowało w bardzo szerokim oknie potencjału (0-2,3 V), co mimo najniższej pojemności spośród analizowanych materiałów (142 F g⁻¹) umożliwiło osiągnięcie maksymalnej gęstości energii równej 26,0 Wh kg⁻¹. Niemniej jednak układ ten drastycznie tracił swoje dobre właściwości elektrochemiczne w trakcie pracy. Przy tej samej gęstości mocy N-rGO aero (AO:GO 10:1) w 1 M Na₂SO₄ był w stanie zmagazynować 23,8 Wh kg⁻¹, a co więcej, układ był w stanie pracować wydajnie przy wyższych obciążeniach prądowych i utrzymał

14,0 Wh kg⁻¹ przy wysokiej gęstości mocy 855 W kg⁻¹. Pozostałe urządzenia pracujące w zakresie potencjałów 0-1,7 V (N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1), N-rGO aero (NH₄OH:CA:GO 5:2:1) i N-rGO aero (NH₄OH:GO 10:1)) uzyskały odpowiednio maksymalnie 20,2, 17,8 i 17,6 Wh kg⁻¹. Pośród badanych układów w 1 M Na₂SO₄, N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1), (NH₄OH:GO 10:1) i (AO:GO 10:1) po 20 tys. cykli ładowania-rozładowania zachowały między 87 a 91 % początkowej pojemności.

Aby w pełni wykorzystać potencjał pseudopojemnościowy materiałów, oprócz stosowanego neutralnego 1 M Na₂SO₄, do badań włączono 1 M H₂SO₄ oraz dwie substancje redoks – hydrochinon i używany wcześniej związek, p-fenylenodiaminę, lecz zastosowanej jako dodatek do elektrolitu. Dzięki istnieniu dodatkowych odwracalnych reakcji faradajowskich możliwa była poprawa zdolności magazynowania ładunku zaprojektowanych superkondensatorów. rGO aero zbadano w czterech elektrolitach. Zastosowanie samego 1 M H₂SO₄ skutkowało uzyskaniem maksymalnej gęstości energii 17,5 Wh kg⁻¹, a dodanie jedynie 0,2 M HQ pozwoliło na wzrost gęstości energii do 19,5 Wh kg⁻¹. Układ zawierający 1 M H₂SO₄ + 0,01 M HQ + 0,01 M PPD, przy oknie pracy 0-1,4 V, był w stanie osiągnąć maksymalną gęstość energii 21,2 Wh kg⁻¹. Dodanie do 1 M H₂SO₄ 0,2 M HQ + 0,02 M PPD zawężyło okno pracy do 0-1,0 V i przełożyło się na spadek gęstości energii do 15,2 Wh kg⁻¹. Co ważne, jedynie układ ze zbyt wysokim stężeniem związków redoks (0,2 M HQ + 0,02 M PPD) nie był w stanie pracować stabilnie podczas cyklicznych ładowań i rozładowań, pozostałe superkondensatory cechowały się bardzo dobrą stabilnością.

W ostatniej części pracy doktorskiej przeprowadzono kompleksową analizę połączenia trzech kluczowych modyfikacji układów elektrochemicznych: zastosowania aerożelu ze zredukowanego tlenku grafenu (rGO aero) jako materiału aktywnego, domieszkowania azotem materiałów elektrodowych i pracy w elektrolicie redoks, składającym się z 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ. Badania objęły różne warianty prekursorów azotu oraz stosunki masowe N:GO, co pozwoliło na ocenę wpływu składu chemicznego i struktury materiałów na właściwości elektrochemiczne superkondensatorów. W szczególności skoncentrowano się na najlepszym materiale spośród otrzymanych — N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1), aby ocenić wpływ stężenia hydrochinonu w elektrolicie redoks na charakterystykę elektrochemiczną urządzeń. Przeprowadzone badania wykazały, że hybrydowy superkondensator oparty na N-rGO aero (NH₄OH:GO 5:1) i elektrolicie redoks (1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ) odznaczał się najwyższą wartością gęstości energii równą 29,2 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,08 kW kg⁻¹. Układ ten charakteryzował się znakomitą stabilnością cykliczną, zachowując praktycznie

niezmienioną pojemność po ponad 12 000 cykli pracy przy maksymalnym napięciu 1,4 V. Ponadto badania elektrod post-mortem pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały brak znaczących zmian w ich morfologii, co podkreśla stabilność materiałów elektrodowych.

Zrealizowane badania stanowią inspirację do kontynuacji prac badawczych przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej i wskazują na szeroki obszar możliwości w zakresie projektowania nowych materiałów elektrodowych oraz hybrydowych układów do elektrochemicznego magazynowania energii. Pomimo faktu, że wyniki w zakresie pojemności, gęstości energii i stabilności cyklicznej są obiecujące, dalsze prace powinny skupić się na optymalizacji parametrów syntezy, składu elektrolitów redoks i dokładniejszego zrozumienia mechanizmów zachodzących podczas pracy superkondensatora.

7 Wnioski

- Domieszkowanie rGO fosforem stosując jako źródło fosforu kwas fitowy (PhA) zapewniło stabilną pracę superkondensatora w 2 M NaClO₄ w szerokim zakresie potencjału (0–2,0 V). Choć domieszkowanie kwasem PhA skutkuje obniżeniem wartości osiągniętej pojemności właściwej i gęstości energii, to wpłynęło korzystnie na retencję pojemności w warunkach długotrwałej pracy cyklicznej. Obecność fosforu w strukturze materiału elektrody może opóźniać procesy utleniania, co stanowi uzasadnienie dla obserwowanej poprawy stabilności długoterminowej. Zawartość fosforu w P-rGO 10:1 wynosiła 1,4 % at.
- Modyfikacja rGO związkami fosforu (PhA, fosfor czerwony) spowodowała niekorzystne zmiany teksturalne, w tym obniżenie powierzchni właściwej materiału, szczególnie znacząco w przypadku stosowania fosforu czerwonego.
- Funkcjonalizacja rGO polegająca na wprowadzeniu do struktury połączeń fosforowych i azotowych nie przyniosła znaczącej poprawy parametrów pracy superkondensatora w 1 M Na₂SO₄.
- Metoda suszenia materiału ma istotny wpływ na stopień rozwinięcia struktury porowatej i właściwości elektrochemiczne rGO. Stosując liofilizację otrzymano materiał o wyższej powierzchni właściwej i większej objętości porów w porównaniu do rGO suszonego próżniowo (495 vs. 453 m² g⁻¹, 0,445 vs. 0,324 cm³ g⁻¹), przy zachowaniu porównywalnego składu chemicznego. rGO aero wykazywał zdolność stabilnej pracy w 1 M Na₂SO₄ w szerszym oknie potencjału (0–2,0 V) niż rGO (0–1,8 V), co bezpośrednio przekłada się na dużo wyższą gęstość energii (28,5 vs. 17,8 Wh kg⁻¹).
- Termiczna modyfikacja domieszkowanych materiałów grafenowych w zakresie temperatur 700–850 °C prowadzi do redukcji zawartości heteroatomów. W efekcie obniża się zwilżalność powierzchni elektrod, co niekorzystnie wpłynęło na pojemność i napięcie pracy superkondensatora zawierającego wodny elektrolit.
- Hydrotermalna redukcja GO w roztworze zawierającym NH₄OH (w stosunku masowym 1:5) połączona z procesem liofilizacji rGO okazała się efektywną metodą syntezy materiału elektrodowego do pracy w elektrolitach neutralnych i typu redoks. Otrzymany aerożel grafenowy N-rGO (NH₄OH:GO 5:1) charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą (586 m² g⁻¹) i wysoką zawartością azotu (7,4 % at.), który występuje głównie w postaci azotu N–6 i N–5/N–C. Superkondensator N-rGO aero

(NH₄OH:GO 5:1) w układzie z neutralnym elektrolitem 1 M Na₂SO₄, pracującym w zakresie potencjałów 0–1,7 V, osiągnął gęstość energii równą 20,2 Wh kg⁻¹, zachowując 90 % początkowej pojemności po 20 000 cykli ładowania i rozładowania. Zastosowanie tego samego materiału elektrodowego w superkondensatorze hybrydowym z elektrolitem redoks (1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ), pracującym w zakresie potencjałów 0–1,4 V, umożliwiło uzyskanie najwyższej gęstości energii wynoszącej 29,2 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,076 kW kg⁻¹, przy jednoczesnym zachowaniu bardzo dobrej stabilności cyklicznej. Po 12 000 cyklach pracy pojemność urządzenia była równa pojemności początkowej.

- Podsumowując, odpowiednie zaprojektowanie superkondensatora, uwzględniając kompatybilność elektrody z zastosowanym elektrolitem jest kluczowa dla uzyskania pożądaných właściwości elektrochemicznych. Ponadto, konstrukcja hybrydowych kondensatorów zawierających elektrolity z substancjami typu redoks (np. HQ), może skutecznie zwiększać pojemność urządzenia bez konieczności zawężania okna potencjału, poprawiając tym samym ich zdolność do magazynowania energii.

8 Bibliografía

- [1] Skeleton website, (n.d.). <https://www.skeletontech.com/skelcap-ultracapacitor-cells> (accessed September 16, 2025).
- [2] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>.
- [3] I. Suarez-Martinez, N. Grobert, C.P. Ewels, Nomenclature of sp carbon nanoforms, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 741–747. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.002>.
- [4] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. Joseph Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, M. Masukume, S. Sinha Ray, Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review, *FlatChem* 27 (2021) 100224. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100224>.
- [5] M.P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J.L. Valverde, A. Romero, Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide, *Advanced Powder Technology* 28 (2017) 3195–3203. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.09.032>.
- [6] A.T. Smith, A.M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun, Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites, *Nano Materials Science* 1 (2019) 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>.
- [7] A. Gutiérrez-Cruz, A.R. Ruiz-Hernández, J.F. Vega-Clemente, D.G. Luna-Gazcón, J. Campos-Delgado, A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 14543–14578. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07514-z>.
- [8] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* (1979). 324 (2009) 1312–1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>.
- [9] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E.L.G. Samuel, M.J. Yacaman, B.I. Yakobson, J.M. Tour, Laser-induced porous graphene films from commercial polymers, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>.
- [10] P.N. First, W.A. de Heer, T. Seyller, C. Berger, J.A. Stroscio, J.-S. Moon, Epitaxial graphenes on silicon carbide, *MRS Bull.* 35 (2010) 296–305. <https://doi.org/10.1557/mrs2010.552>.
- [11] S.Y. Sawant, R.S. Somani, M.H. Cho, H.C. Bajaj, A low temperature bottom-up approach for the synthesis of few layered graphene nanosheets via C–C bond formation using a modified Ullmann reaction, *RSC Adv.* 5 (2015) 46589–46597. <https://doi.org/10.1039/C5RA07196H>.
- [12] S. Minisha, C. Vedhi, P. Rajakani, Review—Methods of graphene synthesis and graphene-based electrode material for supercapacitor applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 11 (2022) 111002. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac9edc>.
- [13] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>.

- [14] D.R. Dreyer, A.D. Todd, C.W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5288. <https://doi.org/10.1039/C4CS00060A>.
- [15] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 422–434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>.
- [16] C. Hong An Wong, M. Pumera, Stripping voltammetry at chemically modified graphenes, *RSC Adv.* 2 (2012) 6068. <https://doi.org/10.1039/c2ra20431b>.
- [17] J. Feng, Y. Ye, M. Xiao, G. Wu, Y. Ke, Synthetic routes of the reduced graphene oxide, *Chemical Papers* 74 (2020) 3767–3783. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01196-0>.
- [18] N.G. de Barros, A.C. Gonzaga Neto, K.B. Vaccioli, H.R.V. Angulo, L.G. de Andrade e Silva, S.M. Toffoli, T.S. Valera, Graphene Oxide: A Comparison of Reduction Methods, *C (Basel)*. 9 (2023) 73. <https://doi.org/10.3390/c9030073>.
- [19] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [20] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3019–3023. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>.
- [21] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499–3503. <https://doi.org/10.1021/nl072090c>.
- [22] C. Gómez-Navarro, J.C. Meyer, R.S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide, *Nano Lett.* 10 (2010) 1144–1148. <https://doi.org/10.1021/nl9031617>.
- [23] M. Wei, L. Qiao, H. Zhang, S. Karakalos, K. Ma, Z. Fu, M.T. Swihart, G. Wu, Engineering reduced graphene oxides with enhanced electrochemical properties through multiple-step reductions, *Electrochim. Acta* 258 (2017) 735–743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.120>.
- [24] R. Krishna, D.M. Fernandes, E. Venkataramana, C. Dias, J. Ventura, C. Freire, E. Titus, Improved Reduction of Graphene Oxide, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.049>.
- [25] D. Chen, L. Li, L. Guo, An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid, *Nanotechnology* 22 (2011) 325601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/32/325601>.
- [26] A.O.E. Abdelhalim, V. V. Sharoyko, A.A. Meshcheriakov, S.D. Martynova, S. V. Ageev, G.O. Iurev, H. Al Mulla, A. V. Petrov, I.L. Solovtsova, L. V. Vasina, I. V. Murin, K.N. Semenov, Reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine: Synthesis, characterization and biocompatibility, *Nanomedicine* 29 (2020) 102284. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102284>.
- [27] J. Wang, E.C. Salihi, L. Šiller, Green reduction of graphene oxide using alanine, *Materials Science and Engineering: C* 72 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017>.

- [28] Y. Hu, H. Gao, Chemical synthesis of reduced graphene oxide: a review, *Minerals and Mineral Materials* 2 (2023). <https://doi.org/10.20517/mmm.2023.07>.
- [29] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [30] M. Gao, Y. Xu, X. Wang, Y. Sang, S. Wang, Analysis of Electrochemical Reduction Process of Graphene Oxide and its Electrochemical Behavior, *Electroanalysis* 28 (2016) 1377–1382. <https://doi.org/10.1002/elan.201501063>.
- [31] Y. Matsuo, J. Taninaka, K. Hashiguchi, T. Sasaki, Q. Cheng, Y. Okamoto, N. Tamura, Effect of oxygen contents in graphene like graphite anodes on their capacity for lithium ion battery, *J. Power Sources* 396 (2018) 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.022>.
- [32] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh, Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2950–2956. <https://doi.org/10.1021/cm9006603>.
- [33] S. Mikhailov, ed., *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/590>.
- [34] H. Wang, J.T. Robinson, X. Li, H. Dai, Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9910–9911. <https://doi.org/10.1021/ja904251p>.
- [35] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Supercapacitors based on self-assembled graphene organogel, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 17249. <https://doi.org/10.1039/c1cp22409c>.
- [36] J. Ma, Y.-S. He, W. Zhang, J. Wang, X. Yang, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, An experimental insight into the advantages of in situ solvothermal route to construct 3D graphene-based anode materials for lithium-ion batteries, *Nano Energy* 16 (2015) 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.06.026>.
- [37] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V.C. Tung, K. Cha, A.S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R.B. Kaner, A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, *ACS Nano* 4 (2010) 3845–3852. <https://doi.org/10.1021/nn100511a>.
- [38] N. Díez, A. Śliwak, S. Gryglewicz, B. Grzyb, G. Gryglewicz, Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment, *RSC Adv.* 5 (2015) 81831–81837. <https://doi.org/10.1039/C5RA14461B>.
- [39] H.P. Mungse, O.P. Sharma, H. Sugimura, O.P. Khatri, Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide in sub- and supercritical water, *RSC Adv.* 4 (2014) 22589. <https://doi.org/10.1039/c4ra01085j>.
- [40] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, Self-Assembled Graphene Hydrogel *via* a One-Step Hydrothermal Process, *ACS Nano* 4 (2010) 4324–4330. <https://doi.org/10.1021/nn101187z>.
- [41] W. Ge, Q. Ma, W. Wang, F. Jia, S. Song, Synthesis of three-dimensional reduced graphene oxide aerogels as electrode material for supercapacitor application, *Chem. Phys.* 543 (2021) 111096. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111096>.
- [42] R. Singh, S. Ullah, N. Rao, M. Singh, I. Patra, D.A. Darko, C.P.J. Issac, K. Esmacilzadeh-Salestani, R. Kanaoujiya, V. Vijayan, Synthesis of Three-Dimensional Reduced-Graphene

- Oxide from Graphene Oxide, *J. Nanomater.* 2022 (2022) 1–18.
<https://doi.org/10.1155/2022/8731429>.
- [43] Y.B. Pottathara, H.R. Tiyyagura, Z. Ahmad, K.K. Sadasivuni, Graphene Based Aerogels: Fundamentals and Applications as Supercapacitors, *J. Energy Storage* 30 (2020) 101549.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101549>.
- [44] S. Korkmaz, İ.A. Kariper, Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications, *J. Energy Storage* 27 (2020) 101038.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>.
- [45] S.M. Jung, D.L. Mafra, C.-T. Lin, H.Y. Jung, J. Kong, Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance, *Nanoscale* 7 (2015) 4386–4393.
<https://doi.org/10.1039/C4NR07564A>.
- [46] M.B. Lim, M. Hu, S. Manandhar, A. Sakshaug, A. Strong, L. Riley, P.J. Pauzauskie, Ultrafast sol–gel synthesis of graphene aerogel materials, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 616–624.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.037>.
- [47] S.P. Lee, G.A.M. Ali, H.H. Hegazy, H.N. Lim, K.F. Chong, Optimizing Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Supercapacitor, *Energy & Fuels* 35 (2021) 4559–4569.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04126>.
- [48] M. Plata-Gryl, R. Castro-Muñoz, G. Boczkaj, Chemically reduced graphene oxide based aerogels - Insight on the surface and textural functionalities dependent on handling the synthesis factors, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 675 (2023) 132005.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132005>.
- [49] X. Zhang, Z. Sui, B. Xu, S. Yue, Y. Luo, W. Zhan, B. Liu, Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6494. <https://doi.org/10.1039/c1jm10239g>.
- [50] M.A. Worsley, S.O. Kucheyev, H.E. Mason, M.D. Merrill, B.P. Mayer, J. Lewicki, C.A. Valdez, M.E. Suss, M. Stadermann, P.J. Pauzauskie, J.H. Satcher, J. Biener, T.F. Baumann, Mechanically robust 3D graphene macroassembly with high surface area, *Chemical Communications* 48 (2012) 8428. <https://doi.org/10.1039/c2cc33979j>.
- [51] X. Wu, J. Zhou, W. Xing, G. Wang, H. Cui, S. Zhuo, Q. Xue, Z. Yan, S.Z. Qiao, High-rate capacitive performance of graphene aerogel with a superhigh C/O molar ratio, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23186. <https://doi.org/10.1039/c2jm35278h>.
- [52] W. Chen, L. Yan, In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures, *Nanoscale* 3 (2011) 3132. <https://doi.org/10.1039/c1nr10355e>.
- [53] J. Sun, B. Luo, H. Li, A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future, *Advanced Energy and Sustainability Research* 3 (2022). <https://doi.org/10.1002/aesr.202100191>.
- [54] W. Liu, X. Sun, X. Yan, Y. Gao, X. Zhang, K. Wang, Y. Ma, Review of Energy Storage Capacitor Technology, *Batteries* 10 (2024) 271. <https://doi.org/10.3390/batteries10080271>.
- [55] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 1189–1206.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.

- [56] K.C.S. Lakshmi, B. Vedhanarayanan, High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices, *Batteries* 9 (2023) 202. <https://doi.org/10.3390/batteries9040202>.
- [57] F. Béguin, E. Frackowiak, eds., *Supercapacitors*, Wiley, 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527646661>.
- [58] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Springer US, Boston, MA, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>.
- [59] S. Sharma, P. Chand, Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review, *Results Chem.* 5 (2023) 100885. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>.
- [60] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S.C. Pillai, Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances, *Catalysts* 10 (2020) 969. <https://doi.org/10.3390/catal10090969>.
- [61] Q.A. Sial, U. Safder, S. Iqbal, R.B. Ali, Advancement in Supercapacitors for IoT Applications by Using Machine Learning: Current Trends and Future Technology, *Sustainability* 16 (2024) 1516. <https://doi.org/10.3390/su16041516>.
- [62] S. Balasubramaniam, A. Mohanty, S.K. Balasingam, S.J. Kim, A. Ramadoss, Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapacitors, *Nanomicro Lett.* 12 (2020) 85. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0413-7>.
- [63] P. Naskar, D. Kundu, A. Maiti, P. Chakraborty, B. Biswas, A. Banerjee, Frontiers in Hybrid Ion Capacitors: A Review on Advanced Materials and Emerging Devices, *ChemElectroChem* 8 (2021) 1393–1429. <https://doi.org/10.1002/celec.202100029>.
- [64] O.S. Adedoja, E.R. Sadiku, Y. Hamam, An Overview of the Emerging Technologies and Composite Materials for Supercapacitors in Energy Storage Applications, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 2272. <https://doi.org/10.3390/polym15102272>.
- [65] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520. <https://doi.org/10.1039/b813846j>.
- [66] C.-M. Wang, C.-Y. Wen, Y.-C. Chen, J.-Y. Chang, C.-W. Ho, K.-S. Kao, W.-C. Shih, C.-M. Chiu, Y.-A. Shen, The Influence of Specific Surface Area on the Capacitance of the Carbon Electrodes Supercapacitor, in: *The Proceedings of the 2nd International Conference on Industrial Application Engineering 2015*, The Institute of Industrial Applications Engineers, 2015: pp. 439–442. <https://doi.org/10.12792/iciae2015.077>.
- [67] L. Zhang, X. Yang, F. Zhang, G. Long, T. Zhang, K. Leng, Y. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, M. Zhang, Y. Chen, Controlling the Effective Surface Area and Pore Size Distribution of sp^2 Carbon Materials and Their Impact on the Capacitance Performance of These Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5921–5929. <https://doi.org/10.1021/ja402552h>.
- [68] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- [69] E.P. Yambou, B. Gorska, F. Béguin, Electrical Double-Layer Capacitors Based on a Ternary Ionic Liquid Electrolyte Operating at Low Temperature with Realistic Gravimetric and Volumetric Energy Outputs, *ChemSusChem* 14 (2021) 1196–1208. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002809>.
- [70] L. Hu, D. Guo, G. Feng, H. Li, T. Zhai, Asymmetric Behavior of Positive and Negative Electrodes in Carbon/Carbon Supercapacitors and Its Underlying Mechanism, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 24675–24681. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09898>.

- [71] M. Gouy, Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9 (1910) 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>.
- [72] D.L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25 (1913) 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>.
- [73] J. Lyklema, Electric Double Layers, in: *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, 1995: pp. 3-1-3–232. [https://doi.org/10.1016/S1874-5679\(06\)80006-1](https://doi.org/10.1016/S1874-5679(06)80006-1).
- [74] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. 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>.
- [75] S.J. Panchu, K. Raju, H.C. Swart, Emerging Two-Dimensional Intercalation Pseudocapacitive Electrodes for Supercapacitors, *ChemElectroChem* 11 (2024). <https://doi.org/10.1002/celec.202300810>.
- [76] Y. Liu, S.P. Jiang, Z. Shao, Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development, *Mater. Today Adv.* 7 (2020) 100072. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>.
- [77] O.E. Eleri, F. Lou, Z. Yu, Lithium-Ion Capacitors: A Review of Strategies toward Enhancing the Performance of the Activated Carbon Cathode, *Batteries* 9 (2023) 533. <https://doi.org/10.3390/batteries9110533>.
- [78] Y. Liu, D. Yan, R. Zhuo, S. Li, Z. Wu, J. Wang, P. Ren, P. Yan, Z. Geng, Design, hydrothermal synthesis and electrochemical properties of porous birnessite-type manganese dioxide nanosheets on graphene as a hybrid material for supercapacitors, *J. Power Sources* 242 (2013) 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.062>.
- [79] Y. Liu, D. He, H. Wu, J. Duan, Y. Zhang, Hydrothermal Self-assembly of Manganese Dioxide/Manganese Carbonate/Reduced Graphene Oxide Aerogel for Asymmetric Supercapacitors, *Electrochim. Acta* 164 (2015) 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.223>.
- [80] L. Kang, C. Huang, J. Zhang, M. Zhang, N. Zhang, Y. He, C. Luo, C. Wang, X. Zhou, X. Wu, A new strategy for synthesis of hierarchical MnO₂–Mn₃O₄ nanocomposite via reduction-induced exfoliation of MnO₂ nanowires and its application in high-performance asymmetric supercapacitor, *Compos. B Eng.* 178 (2019) 107501. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107501>.
- [81] Janardhanan.R. Rani, R. Thangavel, M. Kim, Y.S. Lee, J.-H. Jang, Ultra-High Energy Density Hybrid Supercapacitors Using MnO₂/Reduced Graphene Oxide Hybrid Nanoscrolls, *Nanomaterials* 10 (2020) 2049. <https://doi.org/10.3390/nano10102049>.
- [82] E. Miniach, A. Śliwak, A. Moyseowicz, L. Fernández-García, Z. González, M. Granda, R. Menendez, G. Gryglewicz, MnO₂/thermally reduced graphene oxide composites for high-voltage asymmetric supercapacitors, *Electrochim. Acta* 240 (2017) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.056>.
- [83] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, S. Ratso, M. Kook, M.T. Sougrati, M. Käärik, M. Merisalu, J. Aruväli, P. Paiste, A. Treshchalov, J. Leis, V. Kisand, V. Sammelselg, S. Holdcroft, F. Jaouen, K. Tammeveski, Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications, *ChemElectroChem* 7 (2020) 1739–1747. <https://doi.org/10.1002/celec.202000011>.

- [84] C. Zhao, X. Shao, Y. Zhang, X. Qian, Fe₂O₃/Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄ Composite in Situ Grown on Fe Foil for High-Performance Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 30133–30142. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09594>.
- [85] S. Mallick, P.P. Jana, C.R. Raj, Asymmetric Supercapacitor Based on Chemically Coupled Hybrid Material of Fe₂O₃-Fe₃O₄ Heterostructure and Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide, *ChemElectroChem* 5 (2018) 2348–2356. <https://doi.org/10.1002/celec.201800521>.
- [86] A.G. Bagde, D.B. Malavekar, A.C. Lokhande, S.D. Khot, C.D. Lokhande, Flexible solid-state asymmetric supercapacitor based on reduced graphene oxide (rGO)/ruthenium oxide (RuO₂) composite electrode, *J. Alloys Compd.* 980 (2024) 173591. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173591>.
- [87] V. Uma Shankar, P. Senthil Kumar, D. Govindarajan, P. Nethaji, G. Bharath Balji, Ruthenium dioxide anchored on reduced graphene oxide nanocomposite for 1.2 V symmetric supercapacitor devices, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 53 (2022) 102444. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102444>.
- [88] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4452. <https://doi.org/10.1038/srep04452>.
- [89] M. Yang, Z. Zhou, Recent Breakthroughs in Supercapacitors Boosted by Nitrogen-Rich Porous Carbon Materials, *Advanced Science* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201600408>.
- [90] S.Y. Lee, C.H. Choi, M.W. Chung, J.H. Chung, S.I. Woo, Dimensional tailoring of nitrogen-doped graphene for high performance supercapacitors, *RSC Adv.* 6 (2016) 55577–55583. <https://doi.org/10.1039/C6RA07825G>.
- [91] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandoz, Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 438–447. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801236>.
- [92] M.K. Ubhi, M. Kaur, J.K. Grewal, V.K. Sharma, Phosphorous- and Boron-Doped Graphene-Based Nanomaterials for Energy-Related Applications, *Materials* 16 (2023) 1155. <https://doi.org/10.3390/ma16031155>.
- [93] G. Moreno-Fernández, J.L. Gómez-Urbano, M. Enterría, R. Cid, J.M. López del Amo, R. Mysyk, D. Carriazo, Understanding enhanced charge storage of phosphorus-functionalized graphene in aqueous acidic electrolytes, *Electrochim. Acta* 361 (2020) 136985. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136985>.
- [94] P. Karthika, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Phosphorus-Doped Exfoliated Graphene for Supercapacitor Electrodes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 1746–1751. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7112>.
- [95] T. Akhter, Md.M. Islam, S.N. Faisal, E. Haque, A.I. Minett, H.K. Liu, K. Konstantinov, S.X. Dou, Self-Assembled N/S Codoped Flexible Graphene Paper for High Performance Energy Storage and Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 2078–2087. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10545>.
- [96] C.N.R. Rao, K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements, *Nano Today* 9 (2014) 324–343. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.04.010>.

- [97] Y.J. Oh, J.J. Yoo, Y. Il Kim, J.K. Yoon, H.N. Yoon, J.-H. Kim, S. Bin Park, Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.040>.
- [98] J. Yan, A. Sumboja, X. Wang, C. Fu, V. Kumar, P.S. Lee, Insights on the Fundamental Capacitive Behavior: A Case Study of MnO₂, *Small* 10 (2014) 3568–3578. <https://doi.org/10.1002/smll.201303553>.
- [99] Z. Li, M. Yao, L. Zhang, S. Gou, Z. Zhang, Y. Yang, Z. Hu, Preparation of flexible and free-standing polypyrrole/graphene film electrodes for supercapacitors, *New Journal of Chemistry* 46 (2022) 17776–17784. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03173F>.
- [100] E.T. Mombeshora, E. Muchuweni, M.L. Davies, B.S. Martincigh, V.O. Nyamori, Nitrogen-doped reduced graphene oxide-polyaniline composite materials: hydrothermal treatment, characterisation and supercapacitive properties, *New Journal of Chemistry* 47 (2023) 3502–3515. <https://doi.org/10.1039/D2NJ05112E>.
- [101] A. Moyseowicz, G. Gryglewicz, Hydrothermal-assisted synthesis of a porous polyaniline/reduced graphene oxide composite as a high-performance electrode material for supercapacitors, *Compos. B Eng.* 159 (2019) 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.069>.
- [102] S.J. Lee, J. Theerthagiri, P. Nithyadharseni, P. Arunachalam, D. Balaji, A. Madan Kumar, J. Madhavan, V. Mittal, M.Y. Choi, Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 143 (2021) 110849. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110849>.
- [103] K. Jitapunkul, K. Deshsorn, K. Payakkachon, T. Chairsithong, L. Lawtrakul, P. Iamprasertkun, Insights into Heteroatom-Doped Graphene Supercapacitor Data through Manual Data Separation and Statistical Analysis, *The Journal of Physical Chemistry C* 127 (2023) 18316–18326. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04956>.
- [104] H.L. Poh, M. Pumera, p-Element-Doped Graphene: Heteroatoms for Electrochemical Enhancement, *ChemElectroChem* 2 (2015) 190–199. <https://doi.org/10.1002/celec.201402307>.
- [105] A. Chenwittayakhachon, K. Jitapunkul, B. Nakpalad, P. Worrayotkovit, S. Namuangruk, P. Sirisinudomkit, P. Iamprasertkun, Machine learning approach to understanding the ‘synergistic’ pseudocapacitive effects of heteroatom doped graphene, *2d Mater.* 10 (2023) 025003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/acaf8d>.
- [106] H. Schranger, F. Barzegar, Q. Abbas, Hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolytes: Challenges and prospects, *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.010>.
- [107] M.Z. Iqbal, M.M. Faisal, S.R. Ali, Integration of supercapacitors and batteries towards high-performance hybrid energy storage devices, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 1449–1479. <https://doi.org/10.1002/er.5954>.
- [108] H. Chauhan, M.K. Singh, P. Kumar, S.A. Hashmi, S. Deka, Development of SnS₂/RGO nanosheet composite for cost-effective aqueous hybrid supercapacitors, *Nanotechnology* 28 (2017) 025401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/2/025401>.
- [109] Y. Ma, H. Chang, M. Zhang, Y. Chen, Graphene-Based Materials for Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors, *Advanced Materials* 27 (2015) 5296–5308. <https://doi.org/10.1002/adma.201501622>.

- [110] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu, Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects, *Advanced Science* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201600539>.
- [111] K. Nasrin, S. Gokulnath, M. Karnan, K. Subramani, M. Sathish, Redox-Additives in Aqueous, Non-Aqueous, and All-Solid-State Electrolytes for Carbon-Based Supercapacitor: A Mini-Review, *Energy & Fuels* 35 (2021) 6465–6482. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00341>.
- [112] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 17606–17611. <https://doi.org/10.1021/jp205100v>.
- [113] E. Frackowiak, M. Meller, J. Menzel, D. Gastol, K. Fic, Redox-active electrolyte for supercapacitor application, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 179–198. <https://doi.org/10.1039/C4FD00052H>.
- [114] B. Akinwolemiwa, C. Peng, G.Z. Chen, Redox Electrolytes in Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5054–A5059. <https://doi.org/10.1149/2.0111505jes>.
- [115] K. Fic, S. Morimoto, E. Frackowiak, M. Ishikawa, Redox Activity of Bromides in Carbon-Based Electrochemical Capacitors, *Batter. Supercaps* 3 (2020) 1080–1090. <https://doi.org/10.1002/batt.202000061>.
- [116] W. Qin, N. Zhou, C. Wu, M. Xie, H. Sun, Y. Guo, L. Pan, Mini-Review on the Redox Additives in Aqueous Electrolyte for High Performance Supercapacitors, *ACS Omega* 5 (2020) 3801–3808. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04063>.
- [117] D. Vijayan, T.K. Kumaresan, R. Subashchandrabose, R. Gnanamuthu, K. VEDIAPPAN, S.S. Gunasekaran, Highly porous carbonaceous aerogel for symmetric supercapacitor with dual-redox active electrolyte revealing high performance pseudo-capacitance, (2024). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4357023/v1>.
- [118] M. Sandhiya, S. Suresh Balaji, M. Sathish, Boosting the Energy Density of Flexible Supercapacitors by Redox-Additive Hydrogels, *Energy & Fuels* 34 (2020) 11536–11546. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02199>.
- [119] C. Singh, A. Paul, Physisorbed Hydroquinone on Activated Charcoal as a Supercapacitor: An Application of Proton-Coupled Electron Transfer, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 11382–11390. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01322>.
- [120] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, M. Sedlaříková, Supercapacitors: Properties and applications, *J. Energy Storage* 17 (2018) 224–227. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.012>.
- [121] E. Pameté, L. Köps, F.A. Kreth, S. Pohlmann, A. Varzi, T. Brousse, A. Balducci, V. Presser, The Many Deaths of Supercapacitors: Degradation, Aging, and Performance Fading, *Adv. Energy Mater.* 13 (2023). <https://doi.org/10.1002/aenm.202301008>.
- [122] D.-D. Li, E.-C. Li, Y.-R. Yang, X.-D. Wang, G. Feng, Structure and Capacitance of Electrical Double Layers in Tricationic Ionic Liquids with Organic Solvents, *J. Phys. Chem. B* 125 (2021) 12753–12762. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04978>.
- [123] K. Breitsprecher, K. Szuttor, C. Holm, Electrode Models for Ionic Liquid-Based Capacitors, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 22445–22451. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06046>.

- [124] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5842–5850. <https://doi.org/10.1039/C1EE02262H>.
- [125] P. Simon, Y. Gogotsi, Perspectives for electrochemical capacitors and related devices, *Nat. Mater.* 19 (2020) 1151–1163. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.
- [126] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3807–3835. <https://doi.org/10.1039/C9NA00374F>.
- [127] X. Wang, Y. Li, F. Lou, M.E. Melandsø Buan, E. Sheridan, D. Chen, Enhancing capacitance of supercapacitor with both organic electrolyte and ionic liquid electrolyte on a biomass-derived carbon, *RSC Adv.* 7 (2017) 23859–23865. <https://doi.org/10.1039/C7RA01630A>.
- [128] M.F. Mohammad Yaacob, Z. Ahmad Noorden, M.N. Abdul Razak, Z. Adzis, J.J. Jamian, Electrochemical performance of supercapacitor with glass wool separator under TEABF4 electrolyte, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics* 9 (2020) 2162–2169. <https://doi.org/10.11591/eei.v9i5.2189>.
- [129] A. Laheäär, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, LiPF6 based ethylene carbonate–dimethyl carbonate electrolyte for high power density electrical double layer capacitor, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4587–4594. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.059>.
- [130] S. Wu, C. Zhang, X. Cui, S. Zhang, Q. Yang, T. Shao, Facile synthesis of nitrogen-doped and boron-doped reduced graphene oxide using radio-frequency plasma for supercapacitors, *J. Phys. D Appl. Phys.* 54 (2021) 265501. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf78c>.
- [131] Y. Wen, B. Wang, C. Huang, L. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Wide Potential Window in Aqueous Supercapacitors, *Chemistry – A European Journal* 21 (2015) 80–85. <https://doi.org/10.1002/chem.201404779>.
- [132] Z.-Y. Sui, Y.-N. Meng, P.-W. Xiao, Z.-Q. Zhao, Z.-X. Wei, B.-H. Han, Nitrogen-Doped Graphene Aerogels as Efficient Supercapacitor Electrodes and Gas Adsorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 1431–1438. <https://doi.org/10.1021/am5042065>.
- [133] J. Jiang, B. Liu, G. Liu, D. Qian, C. Yang, J. Li, A systematically comparative study on LiNO3 and Li2SO4 aqueous electrolytes for electrochemical double-layer capacitors, *Electrochim. Acta* 274 (2018) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.097>.
- [134] W. Zaidi, L. Timperman, M. Anouti, Deep eutectic solvent based on sodium cations as an electrolyte for supercapacitor application, *RSC Adv.* 4 (2014) 45647–45652. <https://doi.org/10.1039/C4RA08178A>.
- [135] L.H. Xu, D. Wu, Y.W. Zhu, X.Y. Chen, Z.J. Zhang, Deep eutectic solvents as effective electrolyte from potassium iodide and ethylene glycol exhibiting redox behavior for supercapacitor application, *J. Energy Storage* 48 (2022) 103955. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.103955>.
- [136] D. Julião, M. Xavier, X. Mascarenhas, Deep eutectic solvents: viable sustainable electrolytes for supercapacitors, *Mater. Today Energy* 42 (2024) 101432. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101432>.
- [137] E. Kalkan, M.B. Arvas, S. Yazar, Y. Sahin, Investigation of supercapacitor electrode performances of phosphorus-doped graphene oxide electrodes in various deep eutectic solvents

- and symmetric supercapacitor application, *J. Energy Storage* 73 (2023) 109184. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109184>.
- [138] P.K. Jha, S. Kochrekar, A. Jadhav, R. Lassfolk, M. Salomäki, E. Mäkilä, C. Kvarnström, Wide electrochemical stability window of NaClO₄ water-in-salt electrolyte elevates the supercapacitive performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Energy Storage Mater.* 72 (2024) 103758. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103758>.
- [139] J. Park, J. Lee, W. Kim, Water-in-Salt Electrolyte Enables Ultrafast Supercapacitors for AC Line Filtering, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 769–777. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02442>.
- [140] S. Thareja, A. Kumar, “Water-In-Salt” Electrolyte-Based High-Voltage (2.7 V) Sustainable Symmetric Supercapacitor with Superb Electrochemical Performance—An Analysis of the Role of Electrolytic Ions in Extending the Cell Voltage, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 2338–2347. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08604>.
- [141] I. Hwang, M. Leketas, K. Griffiths, R. Bragg, J.M. Griffin, R.A.W. Dryfe, Effect of Salt Concentration in Water-In-Salt Electrolyte on Supercapacitor Applications, *ChemElectroChem* 11 (2024). <https://doi.org/10.1002/celec.202400099>.
- [142] Q. Shao, J. Tang, Y. Lin, J. Li, F. Qin, J. Yuan, L.-C. Qin, Carbon nanotube spaced graphene aerogels with enhanced capacitance in aqueous and ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources* 278 (2015) 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.052>.
- [143] R. Dubey, V. Guruviah, Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 1419–1445. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02874-0>.
- [144] H. Fei, N. Saha, N. Kazantseva, R. Moucka, Q. Cheng, P. Saha, A Highly Flexible Supercapacitor Based on MnO₂/RGO Nanosheets and Bacterial Cellulose-Filled Gel Electrolyte, *Materials* 10 (2017) 1251. <https://doi.org/10.3390/ma10111251>.
- [145] H. Dai, G. Zhang, D. Rawach, C. Fu, C. Wang, X. Liu, M. Dubois, C. Lai, S. Sun, Polymer gel electrolytes for flexible supercapacitors: Recent progress, challenges, and perspectives, *Energy Storage Mater.* 34 (2021) 320–355. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.018>.
- [146] X. Chen, R. Holze, Polymer Electrolytes for Supercapacitors, *Polymers (Basel)*. 16 (2024) 3164. <https://doi.org/10.3390/polym16223164>.
- [147] M. Coros, C. Varodi, F. Pogacean, E. Gal, S.M. Pruneanu, Nitrogen-Doped Graphene: The Influence of Doping Level on the Charge-Transfer Resistance and Apparent Heterogeneous Electron Transfer Rate, *Sensors* 20 (2020) 1815. <https://doi.org/10.3390/s20071815>.
- [148] M.K. Ubhi, M. Kaur, J.K. Grewal, V.K. Sharma, Phosphorous- and Boron-Doped Graphene-Based Nanomaterials for Energy-Related Applications, *Materials* 16 (2023) 1155. <https://doi.org/10.3390/ma16031155>.
- [149] J. Wu, Y. Deng, Y. Wu, L. Yan, Preparation of rGO/PEDOT:PSS composite with high photothermal conversion efficiency for light enhanced quasi-solid-state supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 960 (2023) 170463. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170463>.
- [150] X. Xiang, Z. Deng, H. Zhang, C. Gao, S. Feng, Z. Liu, Q. Liang, Y. Fu, Y. Liu, K. Liu, Polyaniline/Polydopamine-Regulated Nitrogen-Doped Graphene Aerogel with Well-developed Mesoporous Structure for Supercapacitor Electrode, *Chemical Engineering Journal* 477 (2023) 147211. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147211>.

- [151] T.H. Nguyen, D. Yang, B. Zhu, H. Lin, T. Ma, B. Jia, Doping mechanism directed graphene applications for energy conversion and storage, *J. Mater. Chem. A Mater.* 9 (2021) 7366–7395. <https://doi.org/10.1039/D0TA11939C>.
- [152] S.B. Srinivasan, S. Devendiran, K.V. Savunthari, P. Arumugam, S. Mukerjee, Insights into multifarious heteroatom-doped/enriched carbon-based materials and their composites: Synthesis and Supercapacitor applications – A crucial review, *Prog. Mater. Sci.* 153 (2025) 101470. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2025.101470>.
- [153] S. Ullah, Q. Shi, J. Zhou, X. Yang, H.Q. Ta, M. Hasan, N.M. Ahmad, L. Fu, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, Advances and Trends in Chemically Doped Graphene, *Adv. Mater. Interfaces* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/admi.202000999>.
- [154] B. Mandal, S. Saha, D. Das, J. Panda, S. Das, R. Sarkar, B. Tudu, Supercapacitor performance of nitrogen doped graphene synthesized via DMF assisted single-step solvothermal method, *FlatChem* 34 (2022) 100400. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2022.100400>.
- [155] Z. Hu, Y. Zhao, W. Zou, Q. Lu, J. Liao, F. Li, M. Shang, L. Lin, Z. Liu, Doping of Graphene Films: Open the way to Applications in Electronics and Optoelectronics, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202203179>.
- [156] X. Fan, H. Xu, S. Zuo, Z. Liang, S. Yang, Y. Chen, Preparation and supercapacitive properties of phosphorus-doped reduced graphene oxide hydrogel, *Electrochim. Acta* 330 (2020) 135207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135207>.
- [157] N. Nazari, M. Dehghani Mohammad Abadi, A. Malek Khachatourian, M. Golmohammad, A. Nemati, The effect of phosphorus and nitrogen dopants on structural, microstructural, and electrochemical characteristics of 3D reduced graphene oxide as an efficient supercapacitor electrode material, *Diam. Relat. Mater.* 137 (2023) 110144. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110144>.
- [158] X. Yu, Y. Kang, H.S. Park, Sulfur and phosphorus co-doping of hierarchically porous graphene aerogels for enhancing supercapacitor performance, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.073>.
- [159] H. Lee, K. Paeng, I.S. Kim, A review of doping modulation in graphene, *Synth. Met.* 244 (2018) 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.001>.
- [160] M.A. Patel, F. Luo, M.R. Khoshi, E. Rabie, Q. Zhang, C.R. Flach, R. Mendelsohn, E. Garfunkel, M. Szostak, H. He, P-Doped Porous Carbon as Metal Free Catalysts for Selective Aerobic Oxidation with an Unexpected Mechanism, *ACS Nano* 10 (2016) 2305–2315. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07054>.
- [161] P. Chen, Y. Liu, W. Zhang, J. Shang, Z. Li, Preparation of P-reduced graphene oxide composites by one-step hydrothermal method as stable electrode materials, *Chem. Phys. Lett.* 754 (2020) 137605. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137605>.
- [162] G. Nie, H. Deng, J. Huang, C. Wang, Phytic Acid Assisted Formation of Phosphorus-Doped Graphene Aerogel as Electrode Material for High-Performance Supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 12578–12586. <https://doi.org/10.20964/2020.12.32>.
- [163] X. Yu, Y. Kang, H.S. Park, Sulfur and phosphorus co-doping of hierarchically porous graphene aerogels for enhancing supercapacitor performance, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.073>.

- [164] N.A. Kumar, J.-B. Baek, Doped graphene supercapacitors, *Nanotechnology* 26 (2015) 492001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/49/492001>.
- [165] Z. Hu, Y. Zhao, W. Zou, Q. Lu, J. Liao, F. Li, M. Shang, L. Lin, Z. Liu, Doping of Graphene Films: Open the way to Applications in Electronics and Optoelectronics, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202203179>.
- [166] K. Ajravat, O.P. Pandey, L.K. Brar, Significance of N bonding configurations in N-doped graphene for enhanced supercapacitive performance: A comparative study in aqueous electrolytes, *FlatChem* 43 (2024) 100588. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100588>.
- [167] N. Nazari, M. Dehghani Mohammad Abadi, A. Malek Khachatourian, M. Golmohammad, A. Nemati, The effect of phosphorus and nitrogen dopants on structural, microstructural, and electrochemical characteristics of 3D reduced graphene oxide as an efficient supercapacitor electrode material, *Diam. Relat. Mater.* 137 (2023) 110144. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110144>.
- [168] S.-I. Fujita, H. Yoshida, M. Arai, Nitrogen-Doped Activated Carbon as Metal-Free Catalysts Having Various Functions, *C (Basel)*. 3 (2017) 31. <https://doi.org/10.3390/c3040031>.
- [169] N. Zhou, N. Wang, Z. Wu, L. Li, Probing Active Sites on Metal-Free, Nitrogen-Doped Carbons for Oxygen Electroreduction: A Review, *Catalysts* 8 (2018) 509. <https://doi.org/10.3390/catal8110509>.
- [170] S.M. Mousavi-Khoshdel, E. Targholi, Exploring the effect of functionalization of graphene on the quantum capacitance by first principle study, *Carbon N. Y.* 89 (2015) 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.013>.
- [171] Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *J. Power Sources* 227 (2013) 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.026>.
- [172] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita, Nitrogen-doped carbon materials, *Carbon N. Y.* 132 (2018) 104–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>.
- [173] H. Xu, L. Ma, Z. Jin, Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 146–160. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.006>.
- [174] Y. Xue, B. Wu, L. Jiang, Y. Guo, L. Huang, J. Chen, J. Tan, D. Geng, B. Luo, W. Hu, G. Yu, Y. Liu, Low Temperature Growth of Highly Nitrogen-Doped Single Crystal Graphene Arrays by Chemical Vapor Deposition, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11060–11063. <https://doi.org/10.1021/ja302483t>.
- [175] Y. Ito, C. Christodoulou, M.V. Nardi, N. Koch, H. Sachdev, K. Müllen, Chemical Vapor Deposition of N-Doped Graphene and Carbon Films: The Role of Precursors and Gas Phase, *ACS Nano* 8 (2014) 3337–3346. <https://doi.org/10.1021/nn405661b>.
- [176] K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Extraordinary supercapacitor performance of heavily nitrogenated graphene oxide obtained by microwave synthesis, *J. Mater. Chem. A Mater.* 1 (2013) 7563. <https://doi.org/10.1039/c3ta11385j>.
- [177] E.N. Gorenskaia, B.Ch. Kholkhoev, V.G. Makotchenko, M.N. Ivanova, V.E. Fedorov, V.F. Burdukovskii, Hydrothermal Synthesis of N-Doped Graphene for Supercapacitor Electrodes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20 (2020) 3258–3264. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17388>.

- [178] H.-J. Lee, A. Abdellah, F.M. Ismail, C. Gumeci, N. Dale, J. Parrondo, D.C. Higgins, Understanding the impact of nitrogen doping and/or amine functionalization of reduced graphene oxide via hydrothermal routes for supercapacitor applications, *Electrochim. Acta* 397 (2021) 139241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139241>.
- [179] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 4498. <https://doi.org/10.1039/c2ra01367c>.
- [180] X. Li, H. Wang, J.T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15939–15944. <https://doi.org/10.1021/ja907098f>.
- [181] G. Imamura, K. Saiki, Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene on Pt(111) by Chemical Vapor Deposition, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 10000–10005. <https://doi.org/10.1021/jp202128f>.
- [182] E. Haque, Md.M. Islam, E. Pourazadi, M. Hassan, S.N. Faisal, A.K. Roy, K. Konstantinov, A.T. Harris, A.I. Minett, V.G. Gomes, Nitrogen doped graphene via thermal treatment of composite solid precursors as a high performance supercapacitor, *RSC Adv.* 5 (2015) 30679–30686. <https://doi.org/10.1039/C4RA17262K>.
- [183] B. Xie, Y. Chen, M. Yu, X. Shen, H. Lei, T. Xie, Y. Zhang, Y. Wu, Carboxyl-Assisted Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Sheets for Supercapacitor Applications, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 332. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1031-z>.
- [184] P. Bharathidasan, M.B. Idris, D.-W. Kim, S.R. Sivakkumar, S. Devaraj, Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping, *FlatChem* 11 (2018) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.10.001>.
- [185] B. Grzyb, S. Gryglewicz, A. Śliwak, N. Díez, J. Machnikowski, G. Gryglewicz, Guanidine, amitrole and imidazole as nitrogen dopants for the synthesis of N-graphenes, *RSC Adv.* 6 (2016) 15782–15787. <https://doi.org/10.1039/C5RA24624E>.
- [186] A. Śliwak, B. Grzyb, N. Díez, G. Gryglewicz, Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 265–271. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.12.060>.
- [187] J.W. Lee, J.M. Ko, J.-D. Kim, Hydrothermal preparation of nitrogen-doped graphene sheets via hexamethylenetetramine for application as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 459–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.070>.
- [188] S.K. Singh, V.M. Dhavale, R. Boukherroub, S. Kurungot, S. Szunerits, N-doped porous reduced graphene oxide as an efficient electrode material for high performance flexible solid-state supercapacitor, *Appl. Mater. Today* 8 (2017) 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.002>.
- [189] Strona internetowa Sigma Aldrich, (n.d.).
- [190] Strona internetowa WARCHEM, (n.d.).
- [191] Strona internetowa POL-AURA, (n.d.).
- [192] Strona internetowa ThermoFisher Scientific, (n.d.).
- [193] Strona internetowa ACS, (n.d.).

- [194] P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, Density Functional Theory Model of Adsorption on Amorphous and Microporous Silica Materials, *Langmuir* 22 (2006) 11171–11179. <https://doi.org/10.1021/la0616146>.
- [195] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.022>.
- [196] K. ARIYOSHI, Z. SIROMA, A. MINESHIGE, M. TAKENO, T. FUKUTSUKA, T. ABE, S. UCHIDA, Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals, *Electrochemistry* 90 (2022) 22–66071. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66071>.
- [197] A.L.M. Daneluti, J. do R. Matos, Study of thermal behavior of phytic acid, *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* 49 (2013) 275–283. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502013000200009>.
- [198] W. Tian, D. Cheng, S. Wang, C. Xiong, Q. Yang, Phytic acid modified manganese dioxide/graphene composite aerogel as high-performance electrode materials for supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 495 (2019) 143589. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143589>.
- [199] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials, *Adsorption Science & Technology* 22 (2004) 773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>.
- [200] X. Zhao, M. Li, F. Zhai, Y. Hou, R. Hu, Phosphate modified hydrochars produced via phytic acid-assisted hydrothermal carbonization for efficient removal of U(VI), Pb(II) and Cd(II), *J. Environ. Manage.* 298 (2021) 113487. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113487>.
- [201] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 195 (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- [202] X. Song, Y. Chen, M. Rong, Z. Xie, T. Zhao, Y. Wang, X. Chen, O.S. Wolfbeis, A Phytic Acid Induced Super-Amphiphilic Multifunctional 3D Graphene-Based Foam, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 3936–3941. <https://doi.org/10.1002/anie.201511064>.
- [203] C. Huang, T. Sun, D. Hulicova-Jurcakova, Wide Electrochemical Window of Supercapacitors from Coffee Bean-Derived Phosphorus-Rich Carbons, *ChemSusChem* 6 (2013) 2330–2339. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300457>.
- [204] J. Yin, C. Zheng, L. Qi, H. Wang, Concentrated NaClO₄ aqueous solutions as promising electrolytes for electric double-layer capacitors, *J. Power Sources* 196 (2011) 4080–4087. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.064>.
- [205] S. Gadipelli, J. Guo, Z. Li, C.A. Howard, Y. Liang, H. Zhang, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, Understanding and Optimizing Capacitance Performance in Reduced Graphene-Oxide Based Supercapacitors, *Small Methods* 7 (2023). <https://doi.org/10.1002/smt.202201557>.
- [206] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 194–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>.
- [207] A. Eftekhari, Surface Diffusion and Adsorption in Supercapacitors, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 3692–3701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01075>.

- [208] M.E.H.N. Tehrani, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, S, P-codoped rGO-phytic acid-polythiophene core-shell; synthesis, modeling, and dual active-passive anti-corrosion performance of epoxy nanocomposite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 103 (2021) 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.024>.
- [209] W. Wu, S. Shabagh, J. Chang, A. Rutt, J.F. Whitacre, Relating Electrolyte Concentration to Performance and Stability for $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Aqueous Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A803–A808. <https://doi.org/10.1149/2.0121506jes>.
- [210] S. Some, I. Shackery, S.J. Kim, S.C. Jun, Phosphorus-Doped Graphene Oxide Layer as a Highly Efficient Flame Retardant, *Chemistry – A European Journal* 21 (2015) 15480–15485. <https://doi.org/10.1002/chem.201502170>.
- [211] X. Zhu, Z. Yuan, X. Wang, G. Jiang, J. Xiong, S. Yuan, Hydrothermal synthesis of red phosphorus @reduced graphene oxide nanohybrid with enhanced electrochemical performance as anode material of lithium-ion battery, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.256>.
- [212] M.-J. Kim, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, L. Dai, J.-B. Baek, Graphene Phosphonic Acid as an Efficient Flame Retardant, *ACS Nano* 8 (2014) 2820–2825. <https://doi.org/10.1021/nn4066395>.
- [213] X. Zhan, X. Tong, M. Gu, J. Tian, Z. Gao, L. Ma, Y. Xie, Z. Chen, H. Ranganathan, G. Zhang, S. Sun, Phosphorus-Doped Graphene Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Nanomaterials* 12 (2022) 1141. <https://doi.org/10.3390/nano12071141>.
- [214] M.J. Nicol, The anodic behaviour of gold, *Gold Bull.* 13 (1980) 46–55. <https://doi.org/10.1007/BF03215452>.
- [215] P. V. Kumar, M. Bernardi, J.C. Grossman, The Impact of Functionalization on the Stability, Work Function, and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide, *ACS Nano* 7 (2013) 1638–1645. <https://doi.org/10.1021/nn305507p>.
- [216] Y. Liu, A. Zhang, C. Shen, Q. Liu, X. Cao, Y. Ma, L. Chen, C. Lau, T.-C. Chen, F. Wei, C. Zhou, Red Phosphorus Nanodots on Reduced Graphene Oxide as a Flexible and Ultra-Fast Anode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Nano* 11 (2017) 5530–5537. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00557>.
- [217] K. Abdou Ahmed Abdou Elsehsah, Z. Ahmad Noorden, N. Mat Saman, Current insights and future prospects of graphene aerogel-enhanced supercapacitors: A systematic review, *Heliyon* 10 (2024) e37071. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37071>.
- [218] Y. Zhang, X. Rui, Y. Tang, Y. Liu, J. Wei, S. Chen, W.R. Leow, W. Li, Y. Liu, J. Deng, B. Ma, Q. Yan, X. Chen, Wet-Chemical Processing of Phosphorus Composite Nanosheets for High-Rate and High-Capacity Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201502409>.
- [219] J. Sun, G. Zheng, H.-W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui, Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes, *Nano Lett.* 14 (2014) 4573–4580. <https://doi.org/10.1021/nl501617j>.
- [220] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, B. Kiefer, P. Atanassov, Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts – experiments and DFT calculations, *Surface and Interface Analysis* 48 (2016) 293–300. <https://doi.org/10.1002/sia.5935>.

- [221] H.-L. Ma, H.-B. Zhang, Q.-H. Hu, W.-J. Li, Z.-G. Jiang, Z.-Z. Yu, A. Dasari, Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with *p*-Phenylene Diamine for Electrically Conductive and Thermally Stable Polystyrene Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1948–1953. <https://doi.org/10.1021/am201654b>.
- [222] M. Kumar Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, R. Singh, Characterization of Physical, Thermal and Spectroscopic Properties of Biofield Energy Treated *p*-Phenylenediamine and *p*-Toluidine, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 05 (2015). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000329>.
- [223] M. Juhász, S. Takahashi, Y. Kitahara, T. Fujii, Thermal decomposition of pyridoxine: an evolved gas analysis-ion attachment mass spectrometry study, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26 (2012) 759–764. <https://doi.org/10.1002/rcm.6161>.
- [224] Safety Data Sheet (Sigma-Aldrich, Pyridoxal 5'-phosphate monohydrate), (n.d.).
- [225] Á. Fernandez-Merino, R. del Caño, M. Chávez, G. Sánchez-Obrero, R. Madueño, M. Blázquez, T. Pineda, *p*-Phenylenediamine electrochemical oxidation revisited: An insight into the mechanism and kinetics in acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 969 (2024) 118547. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118547>.
- [226] S. Khan, M. Alkhedher, R. Raza, M.A. Ahmad, A. Majid, E.M.T. El Din, Electrochemical Investigation of PANI:PPy/AC and PANI:PEDOT/AC Composites as Electrode Materials in Supercapacitors, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 1976. <https://doi.org/10.3390/polym14101976>.
- [227] J.S. Shaikh, N.S. Shaikh, Y.K. Mishra, S.S. Pawar, N. Parveen, P.M. Shewale, S. Sabale, P. Kanjanaboos, S. Praserthdam, C.D. Lokhande, The implementation of graphene-based aerogel in the field of supercapacitor, *Nanotechnology* 32 (2021) 362001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac0190>.
- [228] C. Zhao, W. Zheng, A Review for Aqueous Electrochemical Supercapacitors, *Front. Energy Res.* 3 (2015). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00023>.
- [229] D. Minta, Z. González, S. Melendi-Espina, G. Gryglewicz, Highly efficient and stable PANI/TRGO nanocomposites as active materials for electrochemical detection of dopamine, *Surfaces and Interfaces* 28 (2022) 101606. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101606>.
- [230] R. Fu, B. Zheng, J. Liu, S. Weiss, J.Y. Ying, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. Satcher, T. Baumann, Studies of the chemical and pore structures of the carbon aerogels synthesized by gelation and supercritical drying in isopropanol, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 3060–3067. <https://doi.org/10.1002/app.13474>.
- [231] T. Liu, L. Finn, M. Yu, H. Wang, T. Zhai, X. Lu, Y. Tong, Y. Li, Polyaniline and Polypyrrole Pseudocapacitor Electrodes with Excellent Cycling Stability, *Nano Lett.* 14 (2014) 2522–2527. <https://doi.org/10.1021/nl500255v>.
- [232] S. Im, H.J. Kim, K. Shin, H.Y. Jeong, W.G. Hong, K. Kwon, Y.J. Hong, Phytic Acid-Doped Cross-linked Polyaniline Nanofibers for Electrochemical Supercapacitor Electrode Applications, *Journal of the Korean Physical Society* 74 (2019) 145–153. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.145>.
- [233] J. Ji, R. Li, H. Li, Y. Shu, Y. Li, S. Qiu, C. He, Y. Yang, Phytic acid assisted fabrication of graphene/polyaniline composite hydrogels for high-capacitance supercapacitors, *Compos. B Eng.* 155 (2018) 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.037>.

- [234] Y. Chen, B. Xie, Y. Ren, M. Yu, Y. Qu, T. Xie, Y. Zhang, Y. Wu, Designed nitrogen doping of few-layer graphene functionalized by selective oxygenic groups, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 646. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-646>.
- [235] Y. Wang, Y. Chen, H. Zhao, L. Li, D. Ju, C. Wang, B. An, Biomass-Derived Porous Carbon with a Good Balance between High Specific Surface Area and Mesopore Volume for Supercapacitors, *Nanomaterials* 12 (2022) 3804. <https://doi.org/10.3390/nano12213804>.
- [236] E. Safaei, Z. Talebi, V. Ghafarinia, Investigating synergistic effect of controlling hierarchical pore structure and chemical modification on CO₂ adsorption kinetics of reduced graphene oxide aerogel, *Materials Today Sustainability* 29 (2025) 101073. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2025.101073>.
- [237] M.N.R. Nair, V.R.P. Verneker, Incomplete decomposition of ammonium oxalate, *Combust. Flame* 25 (1975) 301–307. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(75\)90101-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(75)90101-7).
- [238] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding Hydrothermally Reduced Graphene Oxide Hydrogels: From Reaction Products to Hydrogel Properties, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 1756–1768. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04713>.
- [239] J. Yang, J. Shin, M. Park, G.-H. Lee, M. Amedzo-Adore, Y.-M. Kang, The synergistic effect of nitrogen doping and para-phenylenediamine functionalization on the physicochemical properties of reduced graphene oxide for electric double layer supercapacitors in organic electrolytes, *J. Mater. Chem. A Mater.* 5 (2017) 12426–12434. <https://doi.org/10.1039/C7TA03194G>.
- [240] N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, C. Tangarnjanavalukul, N. Ma, P. Suktha, M. Sawangphruk, High-Performance Supercapacitors of N-Doped Graphene Aerogel and Its Nanocomposites, *ECS Trans.* 77 (2017) 591–606. <https://doi.org/10.1149/07711.0591ecst>.
- [241] M.B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, Y. Sahin, New Approach Synthesis of S, N Co-Doped Graphenes for High-Performance Supercapacitors, *ChemistrySelect* 7 (2022). <https://doi.org/10.1002/slct.202200360>.
- [242] V. Rodríguez-Mata, J.M. González-Domínguez, A.M. Benito, W.K. Maser, E. García-Bordejé, Reduced Graphene Oxide Aerogels with Controlled Continuous Microchannels for Environmental Remediation, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 1210–1222. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02101>.
- [243] Y. Shabangoli, M.S. Rahmanifar, M.F. El-Kady, A. Noori, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, Thionine Functionalized 3D Graphene Aerogel: Combining Simplicity and Efficiency in Fabrication of a Metal-Free Redox Supercapacitor, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201802869>.
- [244] Y.-C. Chen, L.-Y. Lin, Investigating the redox behavior of activated carbon supercapacitors with hydroquinone and p-phenylenediamine dual redox additives in the electrolyte, *J. Colloid Interface Sci.* 537 (2019) 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.026>.
- [245] X. Yang, J. Kirsch, J. Fergus, A. Simonian, Modeling analysis of electrode fouling during electrolysis of phenolic compounds, *Electrochim. Acta* 94 (2013) 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.019>.
- [246] G.A. Santos Junior, K.H.A. Mendes, S.G.G. de Oliveira, G.J.P. Tonon, N.P.G. Lopes, T.H.R. da Cunha, M.G. Junior, R.L. Lavall, P.F.R. Ortega, High-Performance Dual-Redox-Mediator Supercapacitors Based on Buckypaper Electrodes and Hydrogel Polymer Electrolytes, *Polymers (Basel)*. 16 (2024) 2903. <https://doi.org/10.3390/polym16202903>.

- [247] T. Brousse, C. Cougnon, D. Bélanger, Grafting of Quinones on Carbons as Active Electrode Materials in Electrochemical Capacitors, *J. Braz. Chem. Soc.* (2018). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180015>.
- [248] S. Isikli, M. Lecea, M. Ribagorda, M.C. Carreño, R. Díaz, Influence of quinone grafting via Friedel–Crafts reaction on carbon porous structure and supercapacitor performance, *Carbon N. Y.* 66 (2014) 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.062>.
- [249] R. Xu, F. Guo, X. Cui, L. Zhang, K. Wang, J. Wei, High performance carbon nanotube based fiber-shaped supercapacitors using redox additives of polypyrrole and hydroquinone, *J. Mater. Chem. A Mater.* 3 (2015) 22353–22360. <https://doi.org/10.1039/C5TA06165B>.
- [250] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan, Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201300816>.
- [251] L. Zhang, S. Yang, J. Chang, D. Zhao, J. Wang, C. Yang, B. Cao, A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors, *Front. Chem.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00413>.
- [252] S. Zhang, N. Pan, Supercapacitors Performance Evaluation, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>.
- [253] Y. Zhu, E. Liu, Z. Luo, T. Hu, T. Liu, Z. Li, Q. Zhao, A hydroquinone redox electrolyte for polyaniline/SnO₂ supercapacitors, *Electrochim. Acta* 118 (2014) 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.015>.
- [254] H. Xie, Y. Zhu, Y. Wu, Z. Wu, E. Liu, The effect of hydroquinone as an electrolyte additive on electrochemical performance of the polyaniline supercapacitor, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 303–306. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.032>.
- [255] F. Sprang, S.R. Waldvogel, Electrochemical Synthesis of Quinones and Hydroquinones, *ACS Electrochemistry* 1 (2025) 25–35. <https://doi.org/10.1021/acselectrochem.4c00049>.
- [256] C. Zheng, X.F. Zhou, H.L. Cao, G.H. Wang, Z.P. Liu, Nitrogen-doped porous graphene–activated carbon composite derived from “bucky gels” for supercapacitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 10739–10745. <https://doi.org/10.1039/C4RA13724H>.
- [257] M.B. Arvas, N. Karatepe, M. Gencten, Y. Sahin, <sc>One-step</sc> synthesis of nitrogen-doped graphene powders and application of them as <sc>high-performance</sc> symmetrical coin cell supercapacitors in different aqueous electrolyte, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 7348–7373. <https://doi.org/10.1002/er.7642>.
- [258] W. Tian, H. Zhang, H. Sun, A. Suvorova, M. Saunders, M. Tade, S. Wang, Heteroatom (N or N-S)-Doping Induced Layered and Honeycomb Microstructures of Porous Carbons for CO₂ Capture and Energy Applications, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 8651–8661. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603937>.
- [259] Y. Li, M. Liao, J. Zhou, Catechol and Its Derivatives Adhesion on Graphene: Insights from Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 22965–22974. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06392>.
- [260] L.R. Radovic, A.J.A. Salgado-Casanova, Hydrogen transfer and quinone/hydroquinone transitions in graphene-based materials, *Carbon N. Y.* 126 (2018) 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.024>.

- [261] K. Gajewska, A. Moysowicz, G. Gryglewicz, Boosting the performance of rGO aerogel-based symmetric supercapacitor using nitrogen doping and a redox-active electrolyte, *Appl. Surf. Sci.* 721 (2026) 165496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.165496>.
- [262] W. Si, X. Wu, J. Zhou, F. Guo, S. Zhuo, H. Cui, W. Xing, Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 247. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-247>.
- [263] C. Jiang, S. Garg, T.D. Waite, Hydroquinone-Mediated Redox Cycling of Iron and Concomitant Oxidation of Hydroquinone in Oxidic Waters under Acidic Conditions: Comparison with Iron–Natural Organic Matter Interactions, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 14076–14084. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03189>.
- [264] M.A. Brown, M.S. Crosser, A.C. Ulibarri, C. V. Fengel, E.D. Minot, Hall Effect Measurements of the Double-Layer Capacitance of the Graphene–Electrolyte Interface, *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 22706–22710. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03935>.
- [265] Y. Zhang, X. Cui, L. Zu, X. Cai, Y. Liu, X. Wang, H. Lian, New Supercapacitors Based on the Synergetic Redox Effect between Electrode and Electrolyte, *Materials* 9 (2016) 734. <https://doi.org/10.3390/ma9090734>.
- [266] L. Sierra, J.Á. Martín-Illán, F. Zamora, P. Ocón, Boosting the Capacitance of Covalent Organic Framework Supercapacitors by Hydroquinone Redox Electrolyte Addition, *Gels* 10 (2024) 705. <https://doi.org/10.3390/gels10110705>.
- [267] L. Guan, L. Guo, H. Yao, J. Cai, X. Dong, R. Wang, Z. Zhai, X. Chen, X. Wei, D. Li, X. Liu, S. Ji, F. Meng, Redox Additive Electrolytes for Supercapacitors: A Mini-Review on Recent Developments and Future Directions, *Molecules* 30 (2025) 1764. <https://doi.org/10.3390/molecules30081764>.
- [268] M. Rezaee, S.R. Setayesh, CRS DFT studies of the hydroquinone adsorption on polypyrrole, n.d.

9 Streszczenie

Jednym z kluczowych kierunków rozwoju superkondensatorów jest projektowanie materiałów elektrodowych o większej pojemności właściwej niż węgiel aktywny. Materiał ten jest obecnie szeroko wykorzystywany w superkondensatorach produkowanych na dużą skalę. Szczególne znaczenie mają w tym kontekście elektrolity wodne, wyróżniające się wysokim przewodnictwem jonowym, niskim kosztem i nietoksycznością. Ich zastosowanie wiąże się jednak z fundamentalnym ograniczeniem napięcia pracy urządzenia, wynikającym z teoretycznego potencjału rozkładu wody (1,23 V), co istotnie redukuje gęstość energii magazynowanej w superkondensatorach. W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się materiały grafenowe, w szczególności zredukowane tlenki grafenu (rGO) domieszkowane heteroatomami, które dzięki zwiększonej aktywności elektrochemicznej w środowisku wodnym mogą częściowo kompensować wąskie okno elektrochemiczne wodnych elektrolitów.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie syntezy rGO domieszkowanych fosforem (P-rGO), fosforem i azotem (N,P-rGO), azotem (N-rGO) i ocena ich właściwości elektrochemicznych jako aktywnych materiałów elektrodowych w symetrycznych superkondensatorach pracujących w różnych elektrolitach wodnych (neutralnych, kwasowych i redoks).

W pracy zaprezentowano trzy grupy materiałów na bazie rGO. Pierwsza z nich to domieszkowany fosforem rGO (P-rGO). Materiały grafenowe P-rGO były badane jako elektroda urządzenia pracującego w elektrolitach wodnych 2 M NaClO₄ i 1 M Na₂SO₄. Następnie badania rozszerzono o otrzymywanie aerożeli grafenowych, obejmujących grupę aerożeli grafenowych domieszkowanych jednocześnie fosforem i azotem (N,P-rGO aero), a także aerozele domieszkowane azotem (N-rGO aero). Obie grupy materiałów badano w 1 M Na₂SO₄, 1 M H₂SO₄ oraz w elektrolitach zawierających aktywny związek redoks (1 M H₂SO₄ + HQ/PPD).

Do charakterystyki fizykochemicznej materiałów zastosowano szereg metod, takich jak FESEM, XPS, TGA, sorpcja N₂ i XRD. Wpływ morfologii, tekstury porowatej, składu pierwiastkowego i dystrybucji grup funkcyjnych fosforu i azotu na właściwości elektrochemiczne określono na podstawie badań symetrycznych superkondensatorów z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej (CV), galwanostatycznego ładowania–rozładowania (GCD) i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Uzyskane wyniki

posłużyły do wyznaczenia kluczowych parametrów pracy urządzeń, takich jak pojemność właściwa, gęstość energii, gęstość mocy i stabilność cykliczna.

Zastosowanie procesu hydrotermalnego w połączeniu z liofilizacją (freeze drying), zamiast tradycyjnego suszenia próżniowego (vacuum drying), pozwoliło na istotne rozwinięcie struktury porowatej rGO, co znacząco poprawiło charakterystykę elektrochemiczną uzyskanych materiałów. Szczególnie korzystne efekty zaobserwowano w przypadku aerożeli azotowanych pracujących w elektrolicie redoks. Symetryczny superkondensator w układzie dwuelektrodowym, zbudowany na bazie N-rGO aero i 1 M H₂SO₄ + 0,2 M HQ, przy gęstości prądu 0,2 A g⁻¹ osiągnął pojemność 432 F g⁻¹ (w przeliczeniu na jedną elektrodę), co odpowiada gęstości energii 29,3 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 0,076 kW kg⁻¹. Urządzenie to łączyło efekt pseudopojemności wynikający z obecności azotu w materiale aktywnym z procesami redoks zachodzącymi na granicy faz elektroda/elektrolit. Wyróżniało się wyjątkową stabilnością, zachowując wysoką pojemność po 12 000 cykli pracy w zakresie napięć przekraczającym teoretyczne ograniczenie rozkładu wody (0–1,4 V).

Otrzymane wyniki wskazują, że aerożele N-rGO stanowią szczególnie obiecującą klasę materiałów dla superkondensatorów z wodnym elektrolitem. Trójwymiarowa, porowata struktura tych materiałów zapobiega agregacji warstw grafenowych i zapewnia dużą powierzchnię aktywną dla reakcji elektrochemicznych, co przekłada się na znaczną poprawę wydajności urządzenia. Połączenie domieszkowania azotem z zastosowaniem procesu liofilizacji stanowi wysoce perspektywiczną strategię w projektowaniu zaawansowanych materiałów dla przyszłych technologii magazynowania energii. Kierunki dalszych badań powinny obejmować optymalizację parametrów syntezy aerożeli N-rGO oraz poszukiwanie innych dodatków redoks w celu dalszego zwiększania pojemności i stabilności pracy wodnych superkondensatorów.

10 Abstract

One of the key directions in the development of supercapacitors is the design of electrode materials with higher specific capacitance than activated carbon, which is currently widely used in large-scale commercial supercapacitors. Of particular importance in this context are aqueous electrolytes, distinguished by high ionic conductivity, low cost, and non-toxicity. Their application, however, is associated with a fundamental limitation of the operating voltage of the device, resulting from the theoretical water decomposition potential (1.23 V), which significantly reduces the energy density stored in supercapacitors. In recent years, graphene-based materials, especially heteroatom-doped reduced graphene oxides (rGO), have attracted considerable interest, as their enhanced electrochemical activity in aqueous environments can partially compensate for the narrow electrochemical window of aqueous electrolytes.

The aim of this doctoral dissertation was to develop synthesis routes for phosphorus-doped rGO (P-rGO), phosphorus- and nitrogen-doped rGO (N,P-rGO), nitrogen-doped rGO (N-rGO), and to evaluate their electrochemical properties as active electrode materials in symmetric supercapacitors operating in various aqueous electrolytes (neutral, acidic, and redox).

The dissertation presents three groups of rGO-based materials. The first group consists of phosphorus-doped rGO (P-rGO). These graphene materials were investigated as electrodes in devices operating in aqueous 2 M NaClO₄ and 1 M Na₂SO₄ electrolytes. Subsequently, the research was extended to the preparation of graphene aerogels, including aerogels simultaneously doped with phosphorus and nitrogen (N,P-rGO aero) as well as nitrogen-doped aerogels (N-rGO aero). Both groups of materials were studied in 1 M Na₂SO₄, 1 M H₂SO₄, and in electrolytes containing an active redox species (1 M H₂SO₄ + HQ/PPD).

A range of physicochemical characterization techniques was employed, including FESEM, XPS, TGA, N₂ sorption, and XRD. The influence of morphology, porous texture, elemental composition, and the distribution of phosphorus- and nitrogen-containing functional groups on electrochemical performance was determined based on studies of symmetric supercapacitors using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge–discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The obtained results were used to determine key device performance parameters such as specific capacitance, energy density, power density, and cycling stability.

The application of a hydrothermal process combined with freeze-drying, instead of conventional vacuum drying, enabled a significant development of the porous structure of rGO, which markedly improved the electrochemical characteristics of the obtained materials. Particularly beneficial effects were observed for nitrogen-doped aerogels operating in redox electrolytes. A symmetric two-electrode supercapacitor based on N-rGO aero and 1 M H₂SO₄ + 0.2 M HQ achieved a specific capacitance of 432 F g⁻¹ (per single electrode) at a current density of 0.2 A g⁻¹, corresponding to an energy density of 29.3 Wh kg⁻¹ at a power density of 0.076 kW kg⁻¹. The device combined pseudocapacitive effects arising from nitrogen functionalities in the active material with redox processes occurring at the electrode/electrolyte interface. It exhibited exceptional stability, retaining high capacitance after 12,000 operating cycles over a voltage range exceeding the theoretical water decomposition limit (0–1.4 V).

The obtained results indicate that N-rGO aerogels constitute a particularly promising class of materials for aqueous-electrolyte supercapacitors. Their three-dimensional porous structure prevents the aggregation of graphene layers and provides a large active surface area for electrochemical reactions, resulting in a significant improvement in device performance. The combination of nitrogen doping with freeze-drying represents a highly promising strategy in the design of advanced materials for future energy storage technologies. Future research directions should include optimization of N-rGO aerogel synthesis parameters and exploration of other redox additives to further enhance the capacitance and operational stability of aqueous supercapacitors.

11 Dorobek naukowy

11.1 Publikacje w czasopismach międzynarodowych z listy filadelfijskiej

1. A. Moyseowicz, K. Pająk, **K. Gajewska**, G. Gryglewicz, *Synthesis of polypyrrole/reduced graphene oxide hybrids via hydrothermal treatment for energy storage applications*, *Materials*, 2020, vol. 13, nr 10, art. 2273, s. 1-13, 10.3390/ma13102273 (IF: 3,623; MEiN: 140)
2. **K. Gajewska**, A. Moyseowicz, D. Minta, G. Gryglewicz, *Effect of electrolyte and carbon material on the electrochemical performance of high-voltage aqueous symmetric supercapacitors*, *Journal of Materials Science*, 2023, 10.1007/s10853-023-08148-5 (IF: 3,5; MEiN: 100)
3. A. Moyseowicz, K. Walczak, **K. Gajewska**, G. Gryglewicz, *Unveiling the impact of Fe₂O₃/N-doped reduced graphene oxide negative electrode on the electrochemical performance of the highly stable asymmetric supercapacitors*, *ChemElectroChem*, 2025, 10.1002/celec.202500168 (IF: 3,5; MEiN: 100)
4. **K. Gajewska**, A. Moyseowicz, G. Gryglewicz, *High-performance aqueous symmetric supercapacitors with a versatile 3D reduced graphene oxide aerogel electrode*, *Journal of Materials Science*, 2025, 10.1007/s10853-025-11742-4 (IF: 3,9; MEiN: 100)
5. **K. Gajewska**, A. Moyseowicz, G. Gryglewicz, *Boosting the performance of rGO aerogel-based symmetric supercapacitor using nitrogen doping and a redox-active electrolyte*, *Applied Surface Science*, 2026, 10.1016/j.apsusc.2025.165496 (IF: 6,9; MEiN: 140)

11.2 Udział w konferencjach naukowych

1. **K. Gajewska**, A. Moyseowicz, G. Gryglewicz, *Phosphorus-doped reduced graphene oxide as electrode material for aqueous supercapacitor with a wide potential window*, ANM2021, 17th International Conference on Advanced Nanomaterials, poster, Aveiro (Portugalia), 22-24.07.2021
2. **K. Gajewska**, A. Moyseowicz, G. Gryglewicz, *Zredukowany tlenek grafenu dotowany fosforem jako materiał elektrodowy superkondensatora*, XIII Konferencja Naukowo-Techniczna, Materiały węglowe i kompozyty polimerowe, Nauka – Przemysł '2021, poster, Ustroń – Jaszowiec, 23-26.11.2021

3. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Composite materials based on rGO/PANI aerogels as electrodes for symmetric electrochemical capacitor*, XIV Konferencja Naukowo-Techniczna, Materiały węglowe i kompozyty polimerowe: Nauka - Przemysł 2022, wystąpienie ustne, Ustroń-Jaszowiec, 18-21.10.2022
4. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Synthesis and characterization of heteroatom-doped graphene materials for electrochemical energy storage*, Interdisciplinary Doctoral Symposium: Rajd Doktoranta 2023, wystąpienie ustne, Przesieka, 12-14.05.2023
5. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Enhanced energy density of reduced graphene oxide aerogel based-aqueous symmetric supercapacitor in redox-active electrolyte*, IV Warsztaty Naukowe Polskiego Towarzystwa Węglowego "Nowe trendy w nauce o węglu" 2023, wystąpienie ustne, Nowy Sącz, 23.06.2023
6. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Self-assembled reduced graphene oxide aerogel as electrode material for symmetric high-performance aqueous supercapacitors*, CESEP2023, 9th International Conference on Carbon for Energy Storage and Environmental Protection, wystąpienie ustne, Budapeszt (Węgry), 24-28.09.2023
7. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Characterization and electrochemical performance of reduced graphene oxide aerogel for high-voltage supercapacitor*, XV Konferencja Naukowo-Techniczna, Materiały węglowe i kompozyty polimerowe: Nauka - Przemysł 2023, poster, Ustroń-Jaszowiec, 17-20.10.2023
8. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Boosting the rGO aerogel-based symmetrical supercapacitor performance by nitrogen doping*, V Warsztaty Naukowe Polskiego Towarzystwa Węglowego "Nowe trendy w nauce o węglu", wystąpienie ustne, Szczecin, 21.06.2024
9. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Enhanced energy density of nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel-based symmetric supercapacitor in aqueous electrolytes*, The 11th Torunian Carbon Symposium "Copernican revolution in carbon science", wystąpienie ustne, Toruń, 15-18.09.2024
10. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Characterization and electrochemical performance of reduced graphene oxide aerogel for high-voltage supercapacitor*, Future Technologies Across Borders, poster, Ślęza, 10-11.04.2025
11. **K. Gajewska**, A. Moysiewicz, G. Gryglewicz, *Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene materials for supercapacitor applications*, ERASMUS+ BIP

ESS-HPT 2025 "The European Summer School in High Pressure Technology", Graz:
Verlag der Technischen Universität Graz, wystąpienie ustne, Graz (Austria), 6-
19.07.2025

11.3 Udział w projektach badawczych

1. 09.2021, **wykonawca** w projekcie *Investigations on the effect of carbon surface functional groups on electrochemical behavior of lead-carbon electrodes* finansowanym przez Consortium for Battery Innovation, USA, koordynator ze strony polskiej: prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz.
2. 01.02-30.06.2024, **wykonawca** w projekcie *STABLEBAT - STABILne materiały anodowe akumulatorów sodowo-jonowych na Bazie kompozyTów węgla i cyny* finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, kierownik projektu: dr inż. Adam Moyseowicz.