

**Katarzyna Gajewska**

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

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 2M NaClO<sub>4</sub> i 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Następnie badania rozszerzono o otrzymywanie aerożeli grafenowych, obejmujących grupę aerożeli grafenowych domieszkowanych jednocześnie fosforem i azotem (N,P-rGO aero), a także aerożele domieszkowane azotem (N-rGO aero). Obie grupy materiałów badano w 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz w elektrolitach zawierających aktywny związek redoks (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HQ / PPD).

Do charakterystyki fizykochemicznej materiałów zastosowano szereg metod, takich jak FESEM, XPS, TGA, sorpcja N<sub>2</sub> 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), galwanostaticznego 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 M HQ, przy gęstości prądu 0,2 A g<sup>-1</sup> osiągnął pojemność 432 F g<sup>-1</sup> (w przeliczeniu na jedną elektrodę), co odpowiada gęstości energii 29,3 Wh kg<sup>-1</sup> przy gęstości mocy 0,076 kW kg<sup>-1</sup>. 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 aerozele 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.

*Katarzyna Gojalska*