

Synteza i charakterystyka węglowych materiałów katodowych odwracalnego ogniwa litowo-powietrznego

Autor: Denis Kopiec

Promotor: Dr hab. Inż. Krzysztof Kierzek, prof. PWr

Słowa kluczowe: baterie litowo-tlenowe, nanomateriały węglowe, magazynowanie energii, funkcjonalizacja powierzchni, materiały katodowe

Zaprezentowane w pracy badania koncentrują się na opracowaniu i optymalizacji materiałów katodowych na bazie materiałów węglowych do zastosowania w ogniwach litowo-tlenowych (Li-O₂). Głównym celem jest opracowanie metod syntezy i modyfikacji strukturalnych, które znacząco poprawia właściwości elektrochemiczne otrzymywanych materiałów, zwłaszcza pod względem pojemności rozładowania w pierwszym cyklu, odwracalności i stabilności cyklicznej. W pracy zaproponowano różne metody syntezy materiałów katodowych, takich jak nanowłókna węglowe (CNF), węgle aktywne (AC), kompozyty CNF/AC oraz aerożele węglowe. Dodatkowo przedstawiono szeroki zakres metod funkcjonalizacji, obejmujący zarówno podejścia in-situ, jak i ex-situ. Wnikliwie zbadano wpływ parametrów syntezy na właściwości otrzymywanych materiałów przy użyciu szeregu technik, takich jak SEM, pomiary powierzchni właściwej i porowatości, spektroskopia Ramana, XRD, XPS i analiza elementarna. Wpływ zmian właściwości materiałów na działanie ogniwa litowo-tlenowego zbadano za pomocą pomiarów elektrochemicznych. Część eksperymentalna została podzielona na podrozdziały poświęcone poszczególnym grupom materiałów i ich zachowaniu jako katod w ogniwie Li-O₂.

W pierwszej kolejności nanowłókna węglowe zostały zsyntezowane metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) na konwencjonalnym katalizatorze na bazie niklu, przy użyciu propanu jako źródła węgla. Zaobserwowano korelację pomiędzy temperaturą syntezy a właściwościami CNF – wyższe temperatury prowadziły do otrzymania nanowłókien o wyższej powierzchni właściwej oraz objętości porów, osiągając maksimum przy 550°C. Jednak najlepsze właściwości elektrochemiczne, definiowane przez pojemność rozładowania w pierwszym cyklu, wykazywała próbka CNF otrzymana przy 500°C. Dlatego ta temperatura została zatem wybrana do dalszych badań nad funkcjonalizacją.

Podczas funkcjonalizacji metodami in-situ do strumienia reagentów w procesie CVD dodawano amoniak, acetonitryl i melaminę. Dla porównania, doping ex-situ prowadzono za pomocą obróbki hydrotermalnej z amoniakiem lub przez amonizację w strumieniu gazowego amoniaku. Wszystkie zastosowane metody skutkowały wprowadzeniem atomów azotu do struktury CNF, co potwierdzono analizą elementarną i pomiarami XPS. Spośród metod in-situ, jednoczesne użycie amoniaku i melaminy pozwoliło na uzyskanie największej zawartości azotu. Z kolei spośród metod ex-situ najwyższą zawartość azotu w modyfikowanym materiale osiągnięto dla funkcjonalizacji hydrotermalnej przeprowadzonej w 180°C przy stosunku masowym CNF:NH₃ wynoszącym 1:25. Domieszkowanie azotem znacząco poprawiło właściwości elektrochemiczne materiałów katodowych, szczególnie pod względem pojemności rozładowania, odwracalności i stabilności pracy cyklicznej.

Jako alternatywę dla standardowego katalizatora opracowano katalizator na bazie szczawianu niklu. Mimo że uzyskano nanowłókna węglowe w całym badanym zakresie temperatur, wydajność procesu była niższa niż przy użyciu konwencjonalnego katalizatora. Nanowłókna

węglowe otrzymane na szczawianie niklu charakteryzowały się mniejszą powierzchnią właściwą, niższą objętością porów oraz mniejszym udziałem mezoporów. Nie zaobserwowano jednak jednoznacznej korelacji między tymi parametrami a wydajnością ogniwa. Podobnie jak wcześniej, najlepsze właściwości elektrochemiczne wykazała próbka otrzymana w temperaturze 500°C, co potwierdziło, że jest to temperatura optymalna niezależnie od zastosowanego katalizatora.

W celu zbadania wpływu rodzaju porowatości materiałów katodowych na pracę ogniwa, zsyntetyzowano węgle aktywne metodą aktywacji chemicznej – KOH zastosowano do uzyskania materiałów mikroporowatych, natomiast H_3PO_4 do otrzymania materiałów mezoporowatych. Wyniki wykazały jednoznacznie, że dominująca mezoporowatość korzystnie wpływa na pracę ogniw litowo-tlenowych.

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano nowy katalizator złożony z wysoko mezoporowatego węgla aktywnego oraz szczawianu niklu. Takie podejście umożliwiło syntezę kompozytu CNF/AC, który łączył zalety obu grup materiałów — rozwiniętą porowatość AC oraz aktywność katalityczną CNF. Zbadano wpływ zawartości niklu w katalizatorze na właściwości kompozytu. Zaobserwowana synergia między składnikami kompozytu zaowocowała poprawą pracy ogniw – szczególnie obserwowalną w zwiększonej pojemności, wyższej odwracalności i lepszej stabilności pracy cyklicznej – w porównaniu do czystego CNF, AC oraz ich mieszaniny fizycznej. Najlepszy kompozyt, uzyskany przy zawartości 50% wag. niklu, został dokładnie przebadany elektrochemicznie w szerokim zakresie gęstości prądowych i przy różnych ograniczeniach pojemności rozładowania.

Dodatkowo opracowano nową metodę syntezy aerożeli węglowych. Proponowana technika opiera się na homogenizacji, suszeniu sublimacyjnym (*freeze-drying*) i liofilizacji wodnej dyspersji nanorurek węglowych (CNT). Umożliwia to uzyskanie aerożeli bez konieczności stosowania dużych ilości środków sieciujących ani wcześniejszej funkcjonalizacji materiału. Kluczowym czynnikiem okazało się stężenie CNT w dyspersji – najlepsze wyniki osiągnięto dla stężenia 4,5 mg ml⁻¹, co zapewniło najwyższą pojemność rozładowania w pierwszym cyklu i dobrą efektywność działania jako samodzielnej katody. Analiza *post-mortem* oraz pomiary spektroskopii impedancyjnej pozwoliły na dalsze zrozumienie mechanizmów reakcji oraz zmieniających się oporów wewnętrznych ogniwa.

Podsumowując, w pracy przeprowadzono obszerne badania nad przygotowaniem i charakterystyką różnych grup materiałów katodowych. Zaproponowano wiele strategii poprawy działania ogniw Li–O₂, w tym domieszkowanie azotem, synteza kompozytów i rozwój samodzielnych katod. Spośród badanych materiałów, najwyższą pojemność początkową uzyskały aerożele węglowe, natomiast kompozyty CNF/AC wykazały najlepszą trwałość cykliczną. Domieszkowanie azotem poprawiło pracę ogniwa litowo-tlenowego w obszarze zwiększonej pojemności, odwracalności i trwałości, podkreślając jego potencjał w modyfikacji właściwości materiałów katodowych. Jednocześnie wykazano potrzebę równoczesnej optymalizacji parametrów syntezy we wszystkich grupach materiałów w celu poprawy działania ogniw litowo-tlenowych.