

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Justyna Piwek

Studies of capacitive and faradaic processes in electrochemical capacitors and in redox flow batteries

Badanie pojemnościowych i faradajowskich procesów w kondensatorach elektrochemicznych oraz w ogniwach przepływowych redoks

Promotor: Prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak

Promotor pomocniczy: Dr hab. inż. Krzysztof Fic, Prof. PP

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom innowacyjnych urządzeń do magazynowania i konwersji energii, tj. kondensatorów elektrochemicznych (EC) oraz ogniw przepływowych redoks (RFB).

Pierwsza część pracy poświęcona została przeglądowi literaturowemu dotyczącemu kondensatorów elektrochemicznych oraz ogniw przepływowych redoks. Spośród setek artykułów, książek i rozdziałów, wybrano najważniejsze informacje związane bezpośrednio z tematem dysertacji. Przegląd literaturowy rozpoczyna się od ogólnego wprowadzenia do zagadnienia kondensatorów elektrochemicznych, zasady ich działania, rodzajów materiałów elektrodowych oraz elektrolitów w głównej mierze skupiając uwagę na przyjaznych dla środowiska elektrolitach wodnych i elektrodach wykonanych z węgla aktywnego. Szczególny nacisk położono na trwałość cykliczną kondensatorów i aktualny stan wiedzy w tym kontekście. Krótki przegląd możliwych przyczyn utraty właściwości kondensatorów został zawarty w części teoretycznej niniejszej pracy.

W kolejnej części, praca zawiera ogólne wprowadzenie do ogniw przepływowych redoks. Przegląd koncentruje się na ogniwach wanadowych, ponieważ są one najbardziej znaną technologią stosowaną w części eksperymentalnej niniejszej pracy. Szczegółową uwagę zwraca się na tlenowe grupy funkcyjne na powierzchni elektrody (filcu węglowego). Potrzeba wstępnej obróbki filcu węglowego (utleniania) i jej wpływ na reakcję redoks wanadu w ogniwie przepływowym redoks została głęboko przeanalizowana. Następnie szczegółowo przedstawiono działanie binarnego układu przepływowego redoks z *ang.* „dual-circuit redox flow battery”, jako dodatkowej jednostki całego systemu wanadowego ogniwa. W tej części pracy skupiono się również na elektrolizie wody i zaletach pośredniego rozkładu wody w celu produkcji wodoru z systemu „dual-circuit redox flow battery”. Przedstawiono zasady i główne ograniczenia obecnie stosowanych technologii do bilansowania binarnego systemu wanadowego ogniwa redoks.

Każda z części przeglądu literaturowego kończy się krótkim podsumowaniem obu urządzeń magazynujących energię (kondensatorów elektrochemicznych i ogniw przepływowych redoks) podkreślając ich właściwości, ograniczenia i wyzwania badawcze, które stanowią podstawę badań w niniejszej rozprawie.

Głównym celem badań w Rozdziale II jest zidentyfikowanie przyczyn uszkodzenia symetrycznego kondensatora z elektrodami na bazie materiału węglowego operującego w środowisku wodnym (roztwór soli metali alkalicznych jako elektrolit). Do rozprawy dołączono trzy prace badawcze dotyczące tego problemu badawczego (**P1-P3**). Każdy artykuł dotyczy innych parametrów, tj., rodzaju testu trwałości, zastosowanego napięcia, rodzaju elektrolitu, które mogą mieć wpływ na żywotność układów. Badania procesu starzenia kondensatora elektrochemicznego prowadzone były w trybie *post-mortem*, który przedstawia związek pomiędzy parametrami elektrochemicznymi i właściwościami fizykochemicznymi. Zbadano właściwości elektrod po starzeniu i porównano je z właściwościami pierwotnymi (przed procesem starzenia). Udowodniono, że główną przyczyną uszkodzenia kondensatora elektrochemicznego jest utlenianie elektrody dodatniej, przy czym właściwości elektrody ujemnej w większości przypadków pozostają niezmiennie. Co więcej, po testach starzenia kondensatorów zauważone zostały ślady osadu soli (węglanu) na powierzchni elektrod.

Rozdział II przedstawia dowody na to, że każdy system zachowuje się indywidualnie i nie ma jednego rozwiązania, które bezpośrednio wpłynie na wydłużenie trwałości kondensatorów. Niemniej jednak, poznanie mechanizmów starzenia się poszczególnych ogniw pozwoli na podjęcie odpowiednich działań z uwzględnieniem zasady przeciwdziałania przyczyn.

Badania przedstawione w Rozdziale III koncentrują się na przedłużeniu trwałości cyklicznej kondensatora. Po pierwsze, opracowany został protokół elektrochemiczny (przebiegiem polaryzacja), który wydłuża czas działania kondensatora (**P4**). Druga część badań w Rozdziale III dotyczy recyklingu elektrod węglowych. W tym kontekście, podjęto próby ponownego użycia elektrody ujemnej po pracy w kondensatorze z 1 mol L⁻¹ roztworem wodnym LiNO₃ jako elektrolitem.

Rozdział IV zawiera podsumowanie publikacji zatytułowanej "*Vanadium-oxygen cell for positive electrolyte discharge in dual-circuit vanadium redox flow battery*" (**P5**). W tak zwanym układzie binarnym ogniwa przepływowego redoks, z *ang.* "dual-circuit redox flow battery", który stanowi ogniwo przepływowe redoks połączone z reaktorem katalitycznym, reakcja wydzielania wodoru może być przeprowadzona na żądanie użytkownika. Proces zachodzi po ujemnej stronie ogniwa przepływowego redoks. Niemniej jednak, podczas reakcji wydzielania wodoru, potrzebne są protony i tym samym dochodzi do zachwiania równowagi ładunkowej całego systemu. Celem pracy jest opracowanie współdziałającego ogniwa elektrochemicznego (wanad-tlen) zdolnego do utrzymania równowagi ładunkowej całego systemu „*dual-circuit vanadium redox flow battery*”. W tym celu wykorzystano reakcję utleniania wody jako źródło protonów. W porównaniu z poprzednio zaproponowanymi rozwiązaniami

udowodniono, że ogniwo wanad-tlen jest odpowiednim, przyjaznym dla środowiska rozwiązaniem i cechuje się dobrą stabilnością.

Treść Rozdziału V poświęcona została utlenianiu powierzchni elektrod filcowych stosowanych w wanadowych ogniwach przepływowych redoks. Podjęto próbę utleniania filcu węglowego za pomocą stopionej soli z uwzględnieniem różnych warunków reakcji (temperatura i czas obróbki). Zbadano korelację między przewodnictwem elektrod, ich hydrofilowością a wydajnością pracy wanadowego ogniwa przepływowego redoks.

Praca kończy się ogólnymi wnioskami i dalszymi perspektywami badawczymi. Zależność pomiędzy obecnością tlenu a jego wpływem na działanie każdego układu elektrochemicznego została szeroko podsumowana.

Poznań, dn. 21.06.2021

Justyna Fielak