

ΜΕΛΕΤΗ ΑΕΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΑΝΟΔΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΣΕ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Π. Αγγελούπουλου^{1,2}, Κ. Βρεττού¹, Β. Γεωργακίλας¹, Γ. Αυγουρόπουλος^{1*}

¹Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ελλάδα

²Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Πάτρα, Ελλάδα

(*geoava@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάπτυξη των μπαταριών ιόντων λιθίου (LIBs) ως μέσα αποθήκευσης ενέργειας είναι τεράστιας σημασίας για πλήθος εφαρμογών, όπως φορητές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές αλλά και ηλεκτρικά (υβριδικά) οχήματα. Λόγω του ότι ο εμπορικός γραφίτης διαθέτει χαμηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα (~372 mAh/g)^[1] και μη ικανοποιητική συμπεριφορά σε υψηλούς ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης, οι ερευνητές πλέον επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους σε νέα υλικά με βάση το γραφένιο για χρήση ως ανοδικά ηλεκτρόδια στην μελλοντική αγορά των μπαταριών. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου (GAs) με οξείδιο του γραφενίου μέσω υδροθερμικής κατεργασίας σε βασικό υδάτινο περιβάλλον. Τα αεροπηκτώματα προσδέθηκαν χημικά πάνω σε carbon paper (το οποίο αποτέλεσε το υπόστρωμα/συλλέκτη ρεύματος) με τη χρήση δύο διαφορετικών διαμινών: της τριαιθυλενοτετραμίνης (TETA) και της ο-φαινυλενοδιαμίνης (OPD) από την κατηγορία των αλειφατικών και αρωματικών αμινών αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκε και αεροπήκτωμα σε carbon paper χωρίς τη χρήση διαμίνης. Πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός μέσω φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών μεθόδων, προκειμένου να βρεθεί ποια από τις δύο κατηγορίες αμινών είναι οδηγεί σε καλύτερη πρόσδεση του αεροπηκτώματος στο υπόστρωμα και κατά συνέπεια σε υποσχόμενα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το γραφένιο, μια δισδιάστατη δομή από άτομα άνθρακα, έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας, μεταξύ άλλων και των LIBs, λόγω της υψηλής θεωρητικής ειδικής επιφάνειας και των εξαιρετικών μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του^[2, 3]. Η θεωρητική του χωρητικότητα που μπορεί να φτάσει τα 744 mAh/g, το καθιστά ένα βασικό υλικό των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας. Ωστόσο, η συσσωμάτωση των γραφενικών φύλλων που μπορεί να προκληθεί από τις π-π αλληλεπιδράσεις, εμποδίζει την επαρκή διάχυση του ηλεκτρολύτη και περιορίζει την εισαγωγή/εξαγωγή των ιόντων λιθίου^[4, 5], επηρεάζοντας την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του. Τα αεροπηκτώματα γραφενίου (GAs), που αποτελούν και το αντικείμενο της μελέτης που ακολουθεί, είναι εξαιρετικά ελαφριά στερεά με τρισδιάστατη δομή, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την εύκολη μεταφορά ιόντων λιθίου και ηλεκτρονίων κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση, ενισχύοντας την ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε υψηλούς ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευή των ηλεκτροδίων

Η χημική πρόσδεση του ηλεκτροδίου με το αερωπήκτωμα προϋποθέτει την ύπαρξη οργανικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προκειμένου να αναπτυχθούν ομοιοπολικοί δεσμοί με τα γραφενικά φύλλα. Τέτοιες ομάδες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν υφίστανται εξαρχής

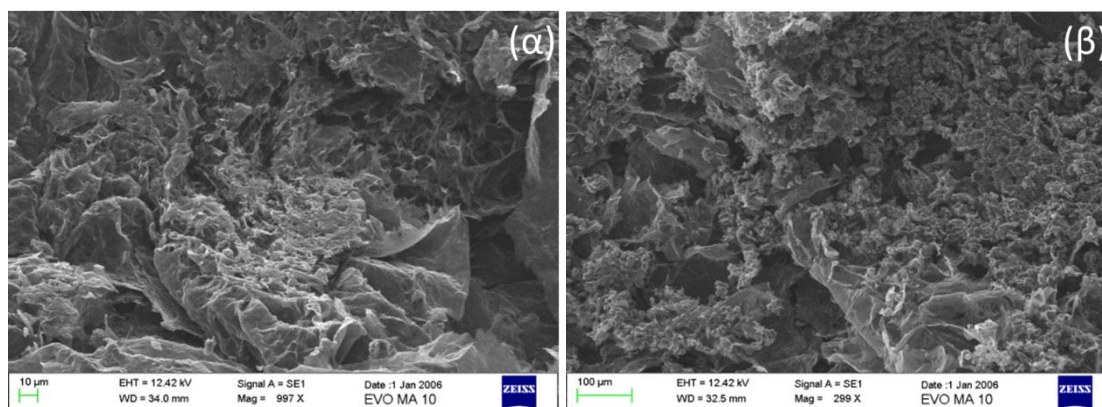
και για το λόγο αυτό θα πρέπει να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας χημικές κατεργασίες. Αρχικά πραγματοποιήθηκε κατεργασία του ηλεκτροδίου με ισχυρά οξέα για τη δημιουργία καρβοξυλίων (COOH) στην επιφάνεια, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε πιο δραστικές ομάδες, όπως τα χλωρίδια οξέων, καθώς το ηλεκτρόδιο βυθίζεται σε διάλυμα θειουλο-χλωριδίου και διμεθυλομεθαναμίδιου (5:1) για 24 ώρες στους 70 °C. Στη συνέχεια το χημικά τροποποιημένο ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται σε διάλυμα τριαιθυλενοτετραμίνης για 24 ώρες στους 80 °C. Μετά από αρκετές πλύσεις τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφενίου προκειμένου να πραγματοποιηθεί η χημική πρόσδεση των φύλλων στην χημικά τροποποιημένη επιφάνεια. Τέλος το υλικό τοποθετείται στο φούρνο στους 95 °C για 24 ώρες, σε καλά σφραγισμένο δοχείο, μέσα σε βασικό διάλυμα οξειδίου του γραφενίου με διαμίνη. Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε μια αρωματική, η ο-φαιθυλενοδιαμίνη και μια αλειφατική αμίνη, η τριαιθυλενοτετραμίνη. Συγκεκριμένα το διάλυμα αποτελούταν από 12 mg GO, 60 ml conc. NH₃, 5 ml H₂O και 10mg αμίνης TETA ή OPD. Στη συνέχεια με λυοφιλοποίηση απομακρύνεται το νερό και σχηματίζεται το αεροπήκτωμα γραφενίου στην τροποποιημένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα τελικά ηλεκτρόδια ονομάστηκαν cp_GA_TETA και cp_GA_OPD.

Φυσικοχημικός και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

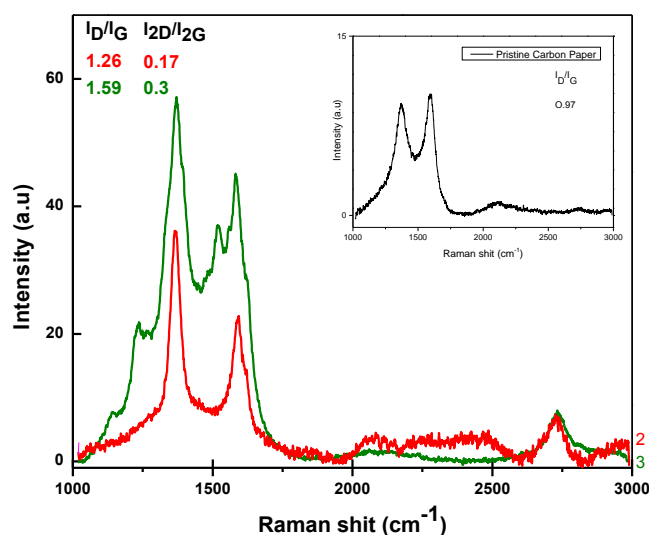
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν μέσω της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της φασματοσκοπίας Raman. Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό, το αεροπήκτωμα γραφενίου σε carbon paper χρησιμοποιήθηκε απευθείας σαν ηλεκτρόδιο εργασίας (working, W), χωρίς την περαιτέρω προσθήκη υλικού σύνδεσης και αγωγίμου άνθρακα, ενώ μεταλλικό φύλλο λιθίου χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter, C) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference, R). Μεταξύ της ανόδου και καθόδου τοποθετήθηκαν τρεις εμπορικοί πολυμερικοί διαχωριστές εμποτισμένοι σε ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι ένα διάλυμα 1M LiPF₆ σε μίγμα διαλυτών EC-DMC με μοριακή αναλογία 1:1. Η συναρμολόγηση του κελιού (t-cell της εταιρίας Swagelok) πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αργού (glove-box) απουσία οξυγόνου και υγρασίας (<1ppm O₂/H₂O). Η διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στους 25 °C, σε ένα εύρος δυναμικού 0.01 -3.0 V.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η μορφολογία των ηλεκτροδίων cp_TETA_GA και cp_OPD_GA παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Η τρισδιάστατη πορώδης δομή των γραφενικών αεροπήκτωμάτων πάνω στο υπόστρωμα, πιστοποιείται από τις εικόνες SEM και στις δύο περιπτώσεις. Στα αντίστοιχα φάσματα Raman των δύο δειγμάτων πριν το πείραμα σταθερότητας, (Σχήμα 2), φαίνεται η πρόσδεση των αμινών εμφανίζοντας χαρακτηριστικές κορυφές με βάση τη βιβλιογραφία ^[6].

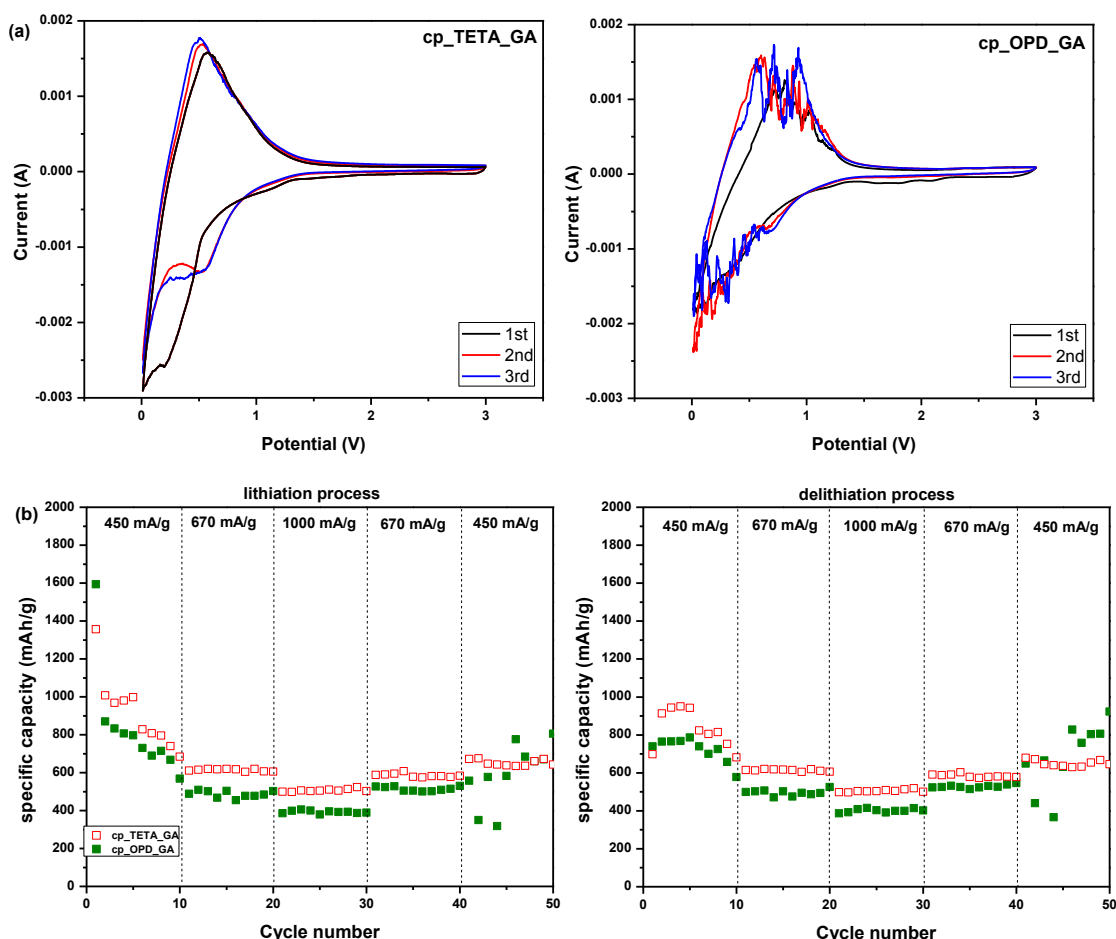


Σχήμα 1. Εικόνες SEM των (α) cp_TETA_GA και (β) cp_OPD_GA, πριν το πείραμα σταθερότητας.



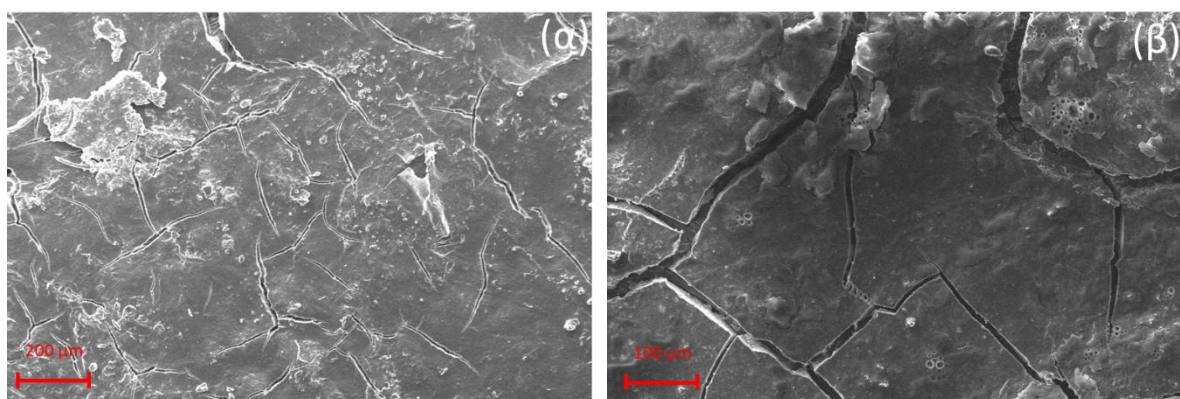
Σχήμα 2. Φάσματα Raman των *cr_TETA_GA* (2) και *cr_OPD_GA* (3), πριν το πείραμα σταθερότητας.

Τα ηλεκτρόδια μελετήθηκαν μέσω κυκλικής βολταμετρίας και ως προς τη σταθερότητά τους σε διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης/ φόρτισης (Σχήμα 3α και 3β αντίστοιχα). Όπως διαπιστώνεται στο Σχήμα 3α, όσον αφορά το *cr_TETA_GA*, μια πλατιά μη αντιστρεπτή κορυφή αναγωγής εμφανίζεται στα 0.2 V κατά τη διάρκεια της πρώτης ενσωμάτωσης του λιθίου στο αεροπήκτωμα, λόγω του σχηματισμού της SEI-solid electrolyte interface [7]. Η μείωση του εμβαδού στους επόμενους κύκλους, που προκύπτει από την κορυφή αναγωγής και οξείδωσης και που αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική επιφάνεια του ηλεκτροδίου υποδεικνύει παράλληλα τη μείωση χωρητικότητας. Ωστόσο, το εμβαδό παραμένει σχεδόν ίδιο στον 2^ο και 3^ο κύκλο, υποδεικνύοντας βελτιωμένη ικανότητα επαναφόρτισης και σταθερότητα, άρα και καλύτερη ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια. Όσον αφορά το δείγμα *cr_OPD_GA*, τα σημεία με 'θόρυβο' στα κυκλικά βολταμογραφήματα πιθανώς υποδηλώνουν μη σταθερή ηλεκτροχημική επιφάνεια από την μη επιτυχή πρόσδεση του αεροπηκτώματος πάνω στο υπόστρωμα. Η παραδοχή αυτή επιβεβαιώνεται και από το πείραμα σταθερότητας σε διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης/φόρτισης (450, 670 και 1000 mA g⁻¹), στο Σχήμα 3β. Και τα δύο ηλεκτρόδια παρουσιάζουν υψηλή χωρητικότητα ακόμη και σε υψηλούς ρυθμούς αποφόρτισης/ φόρτισης. Αυτές οι υψηλές αντιστρεπτές χωρητικότητες σχετίζονται με τις μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των γραφενικών φύλλων που παρέχουν ένα μεγάλο αριθμό ενεργών θέσεων για την αποθήκευση των ιόντων λιθίου και με το υψηλό πορώδες των αεροπηκτωμάτων γραφενίου που αυξάνουν την περιοχή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη [8]. Όσον αφορά το γραφενικό αεροπήκτωμα χωρίς την πρόσθεση αμίνης, κατά τη διάρκεια του ηλεκτροχημικού πειράματος σταθερότητας ενώ πραγματοποιήθηκαν κάποιοι αρχικοί κύκλοι αποφόρτισης/ φόρτισης, στη συνέχεια προκλήθηκε μόνιμη οξείδωση του ηλεκτρολύτη, χωρίς να υπάρχει η δυνατότητα ολοκλήρωσης της μέτρησης. Πιθανότατα υπήρξε διάλυση του ενεργού υλικού στον ηλεκτρολύτη λόγω της μη πρόσδεσης στο υπόστρωμα, σχηματίζοντας διάφορες ενώσεις με αυτόν. Όσον αφορά τα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε αμίνη, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το *cr_TETA_GA* παρουσιάζει μεγαλύτερες χωρητικότητες σε σχέση με το *cr_OPD_GA*, για τους ίδιους ρυθμούς αποφόρτισης/ φόρτισης. Ωστόσο, όταν ο ρυθμός επιστρέφει στα 450 mA g⁻¹, το *cr_OPD_GA* δίνει μεγαλύτερες χωρητικότητες σε ορισμένους κύκλους αλλά χωρίς να είναι επαναλήψιμες, σε σχέση με το *cr_TETA_GA* που εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα. Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η TETA συνεισφέρει περισσότερο όσον αφορά την πρόσδεση του αεροπηκτώματος πάνω στο carbon paper.



Σχήμα 3. (α) Κυκλικά βολταμμογραφήματα των τριών πρώτων κύκλων με ρυθμό σάρωσης 0.2 mV s^{-1} και (β) προφίλ σταθερότητας για διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης (lithiation)/ φόρτισης (delithiation) σε εύρος δυναμικού $0.01 - 3.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+), των ηλεκτροδίων cp_TETA_GA και cp_OPD_GA.

Προκειμένου να αντλήσουμε παραπάνω πληροφορίες για τη μορφολογία των δειγμάτων μετά το πείραμα σταθερότητας, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις SEM στα δύο ηλεκτρόδια. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, μετά το ηλεκτροχημικό πείραμα το γραφενικό αεροπήκτωμα με τη χρήση της διαμίνης OPD επηρεάζεται περισσότερο από τη διεργασία της εισαγωγής/εξαγωγής του λιθίου σε σχέση με το γραφενικό αεροπήκτωμα με τη χρήση της διαμίνης TETA στην τροποποιημένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 4. Εικόνες SEM μετά το πείραμα σταθερότητας (α) του cp_TETA_GA και (β) του cp_OPD_GA.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γραφενικά αεροπηκτώματα (GAs) παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής κατεργασίας πάνω σε carbon paper και μελετήθηκαν ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η προσπάθεια χημικής πρόσδεσης του ενεργού υλικού πάνω στο carbon paper πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δύο διαφορετικών αμινών, της TETA και του OPD. Οι εικόνες SEM πιστοποίησαν το σχηματισμό τρισδιάστατης πορώδους δομής των γραφενικών φύλλων πάνω στην τροποποιημένη επιφάνεια του carbon paper. Από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και τα πειράματα σταθερότητας σε διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης/φόρτισης που πραγματοποιήθηκαν για τα ηλεκτρόδια cp_TETA_GA και cp_OPD_GA, προέκυψε ότι η αμίνη TETA ήταν πιο ευνοϊκή σε σχέση με το OPD, παρέχοντας ισχυρά συνδεδεμένα δίκτυα και καλή χημική σταθερότητα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) για την οικονομική υποστήριξη, καθώς επίσης και την κ. Ασπασία Αντωνέλου για την πραγματοποίηση των μετρήσεων Raman.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand. Nature 414 (2001) 359-367.
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nat. Mater. 6 (2007) 183-191.
- [3] A.K. Geim. Science 324 (2009) 1530-1534.
- [4] Y. Liu, W. Wang, Y.W. Wang, X.S. Peng. Nano Energy 7 (2014) 25-32.
- [5] X. Ma, G. Ning, Y. Sun, Y. Pu, J. Gao. Carbon 79 (2014) 310-320.
- [6] K. Vrettos, N. Karouta, P. Loginos, S. Donthula, D. Gournis, V. Georgakilas. Front. Mater. 5:20 (2018) doi: 10.3389/fmats.2018.00020.
- [7] H. Shan, X. Li, Y. Cui, D. Xiong, B. Yan, D. Li, A. Lushington, X. Sun. Electrochim. Acta 205 (2016) 188-197.
- [8] D. Cai, S. Wang, L. Ding, P. Lian, S. Zhang, F. Peng, H. Wang. J. Power Sources 254 (2014) 198-203.