

ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΑΠΟ ΙΝΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**N. Μπάρδη^{1,2,*α}, T. Γιαννακοπούλου¹, N. Τοντόροβα¹, A. Βαβουλιώτης², X. Τράπαλης^{1,*β}**¹Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα² Pleione EnergyS.A., Τεχνολογικό Πάρκο «Λεύκιππος», Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα(*^α n.bardi@inn.demokritos.gr, *^β c.trapalis@inn.demokritos.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Σε αυτή τη μελέτη, υφάνσιμες ίνες από οξείδιο του Γραφενίου (Graphene oxide - GO) και πολυβινυλαλκοόλη (Polyvinyl alcohol - PVA) παρασκευάστηκαν με ένα σύστημα υγρής εκβολής στο εργαστήριο. Οι ίνες GO-PVA ήταν δραστικές ηλεκτροχημικά, εύκαμπτες και ανθεκτικές και χρησιμοποιήθηκαν σαν ηλεκτρόδια. Με τη βοήθεια ενός στερεού ηλεκτρολύτη σε μορφή γέλης, κατασκευάστηκαν υπερπυκνωτές στερεάς φάσης. Η χωρητικότητα του υπερπυκνωτή μετρήθηκε 1.3 μF/cm². Αυτά τα χαμηλού κόστους νήματα είναι πολλά υποσχόμενα για μελλοντικές εφαρμογές σε υφάνσεις με δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι υπερπυκνωτές, ακριβέστερα γνωστοί ως ηλεκτρικοί πυκνωτές διπλού στρώματος ή ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, έχουν προσελκύσει το διεθνές ενδιαφέρον λόγω της υψηλής πυκνότητας ισχύος, των υψηλών ρυθμών φόρτισης / εκφόρτισης και τη μεγάλης διάρκειας ζωής τους [1-2]. Θεωρούνται ως μία από τις πιο ελπιδοφόρες συσκευές αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας και έχουν μεγάλη δυνατότητα συμπλήρωσης ή τελικά αντικατάστασης των μπαταριών. Υπάρχουν οι ηλεκτρικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (Electrical Double Layer Capacitors - EDLC), οι οποίοι έχουν γενικά βασιστεί σε υλικά με άνθρακα, και οι ψευδοπυκνωτές (pseudocapacitors) με βάση αγώγιμα πολυμερή ή μεταλλικά οξείδια^[3]. Συνήθως λειτουργούν μαζί σε έναν υβριδικό υπερπυκνωτή, ώστε να επιτυγχάνεται ένα επιθυμητό συνεργιστικό αποτέλεσμα^[4]. Η διαβρεξιμότητα του άνθρακα μπορεί να τροποποιηθεί με την εισαγωγή επιφανειακών λειτουργικών ομάδων ή ετεροατόμων και φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Η κατάλληλη επιφανειακή λειτουργικοποίηση οδηγεί στη μέγιστη απόδοση αποθήκευσης φορτίου και επομένως η ειδική χωρητικότητα των υλικών με βάση τον άνθρακα ενισχύεται.

Το γραφένιο είναι το δισδιάστατο αλλότροπο του άνθρακα που αποτελείται από μονοστρωματικούς υβριδοποιημένους άνθρακες sp² και έχει ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς και μηχανική αντοχή^[5]. Αυτά τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά του καθιστούν δυνατή την εξερεύνηση εφαρμογών του σε ενεργειακά συστήματα υψηλής απόδοσης^[6]. Η ενίσχυση της συνολικής ηλεκτροχημικής απόδοσης των υλικών με βάση το γραφένιο παραμένει μια μεγάλη πρόκληση, καθώς τα φύλλα γραφενίου έχουν την τάση να συσσωματώνονται.

Το γραφένιο μπορεί να συναρμολογηθεί σε διάφορες δομές. Οι μονοδιάστατες δομές, όπως οι ίνες έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών. Ο συνδυασμός μικρού όγκου, υψηλής ευλυγισίας και η δυνατότητα να υφανθούν είναι πολλά υποσχόμενα για υπερπυκνωτές επόμενης γενιάς σε ενδυτές εφαρμογές^[7].

Σκοπός αυτής της ερευνητικής εργασίας είναι να παρασκευαστούν σύνθετες ίνες με βάση το γραφένιο για υπερπυκνωτές. Εύκαμπτοι, ελαφρείς και στερεάς φάσης συσκευές αποθήκευσης ενέργειας με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος θα συνεχίσουν να κερδίζουν την προσοχή, καθώς παρουσιάζουν την προοπτική να ενσωματωθούν σε ελαστικές και ενδυτές εφαρμογές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οξειδίο του γραφίτη παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Hummer's^[8]. Η υδατική διασπορά οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υπερήχων στο υδατικό διάλυμα του οξειδίου του γραφίτη. Ένα σύστημα για εκβολή ινών μέσω της υγρής ινοποίησης αναπτύχθηκε ειδικά για την παραγωγή ινών γραφενίου.

Για τη διεργασία εκβολής ινών, ένα αυτοσχέδιο σύστημα υγρής ινοποίησης (wet spinning)^[10], όπου υγρό διάλυμα εισέρχεται σε λουτρό πήξης κατασκευάστηκε στο εργαστήριο.

Υδατική διασπορά οξειδίου του γραφενίου (GO) με συγκέντρωση 19 mg/ml, χρησιμοποιήθηκε για το διάλυμα ινοποίησης. Το διάλυμα εγχύθηκε μέσω ενός λεπτού σωλήνα στην άκρη μιας σύριγγας, σε ένα κυλινδρικό περιστρεφόμενο δοχείο ηλεκτρικού διαλύματος με πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) (Σχήμα 1). Μία ενδιάμεση ίνα γέλης, που ονομάζεται «πρωτο-ίνα» παρήχθη. Το δοχείο με το ηλεκτρικό περιστρεφόμενο έτσι ώστε το ηλεκτρικό να μπορεί να ρέει ταχύτερα από την ίνα γέλης και ως εκ τούτου να προωθηθεί η ευθυγράμμιση των ινών κατά μήκος μιας συγκεκριμένης κατεύθυνσης. Η απώλεια διαλυτών, η πήξη, η τάνυση και η ευθυγράμμιση των νανοφύλλων του οξειδίου του γραφενίου οδήγησαν στην τελική στερεά GO-PVA ίνα.

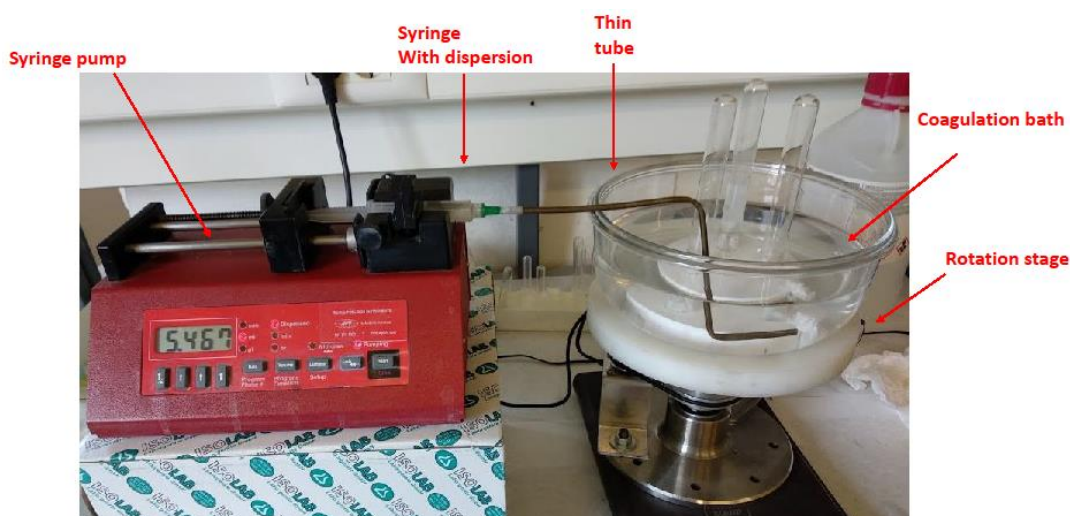
Ο ηλεκτρολύτης ηλεκτρικής PVA/H₃PO₄ έγινε αναμειγνύοντας 3 g PVA με 30 ml απιονισμένου νερού. Το μείγμα αναμειχθηκε ενώ θερμαινόταν στους 85°C. Αφού κρύωσε, 9 g Φωσφορικού οξέος (H₃PO₄) προστέθηκαν και αναμειχθηκαν.

Δύο ίδιες GO-PVA ίνες βυθίστηκαν στον PVA/H₃PO₄ ηλεκτρολύτη ηλεκτρικής για πέντε λεπτά και μετά αφέθηκαν να στεγνώσουν για δύο ώρες. Στερεοί υπερπυκνωτές κατασκευάστηκαν από δύο ηλεκτρόδια GO-PVA ινών που τοποθετήθηκαν παράλληλα σε μικρή απόσταση και ακολούθως βυθίστηκαν σε ηλεκτρολύτη ηλεκτρικής PVA/H₃PO₄ για πέντε λεπτά και αφέθηκαν να στεγνώσουν όλη τη νύχτα.

Η μορφολογία των GO-PVA ινών μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI Quanta Inspect Microscope εξοπλισμένο με νήμα βολφραμίου στα 5 kV. Οι ίνες χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman με τη βοήθεια Renishaw InVia Raman microscope το οποίο χρησιμοποιεί Ar⁺ laser με ενέργεια διέγερσης στα 514 nm (2.41 eV). Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του υπερπυκνωτή μετρήθηκαν σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων με ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab AUT84872. Η επιφανειακή χωρητικότητα C_A του υπερπυκνωτή μετρήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση^[9]:

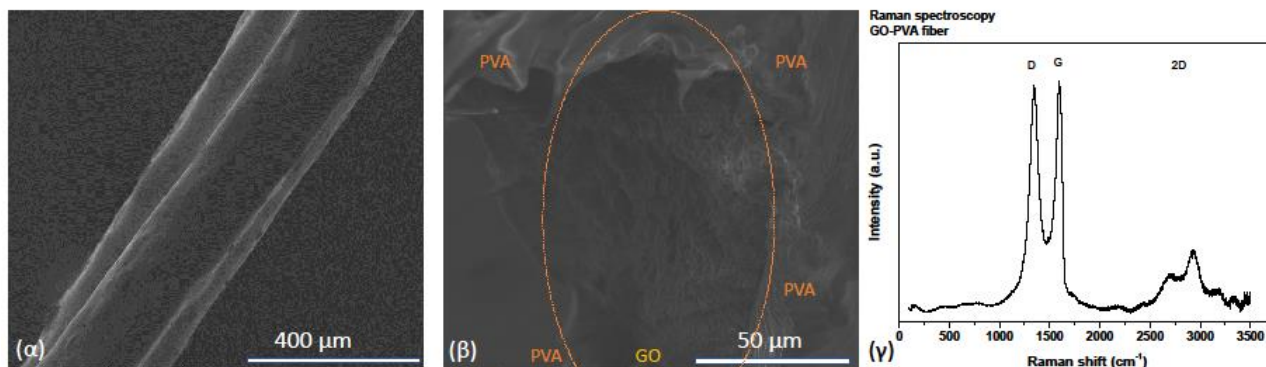
$$C_A = \frac{1}{vVA} \int_0^A idV \quad (1)$$

Όπου A η επιφάνεια, v είναι η ταχύτητα σάρωσης, V είναι το εύρος τάσης και i είναι το ρεύμα.



Σχήμα 1: Η διεργασία εκβολής ινών μέσω της υγρής ινοποίησης

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

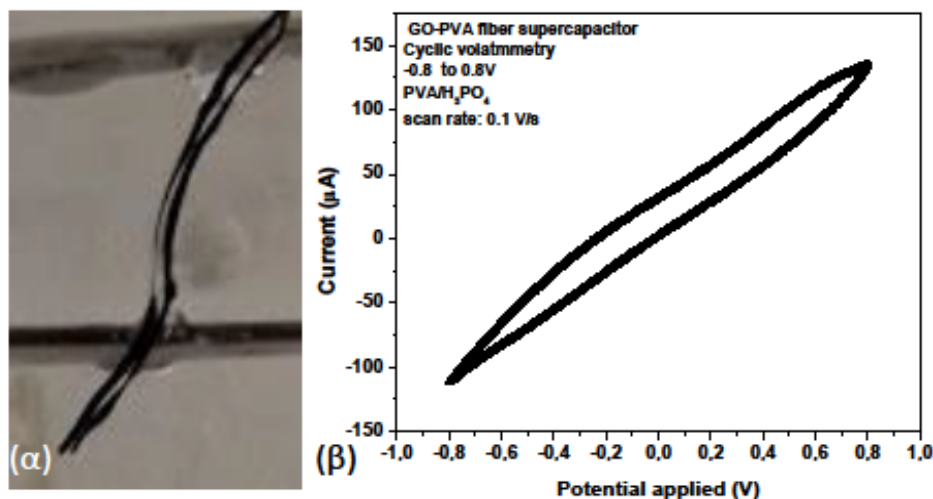


Σχήμα 2: Μικρογραφήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) (α) μήκος, (β) εγκάρσια τομή και (γ) φάσμα Raman της ίνας GO-PVA

Το Σχήμα 2 (α, β) παρουσιάζει μικρογραφήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της ίνας GO-PVA. Το Σχήμα 2 (α) παρουσιάζει το μήκος της ίνας GO-PVA σε κλίμακα 400 μm. Η διάμετρος της ίνας είναι περίπου 380 μm ενώ το σχήμα της δεν είναι απολύτως κυλινδρικό. Στο Σχήμα 2 (β) φαίνεται η εγκάρσια τομή της ίνας σε κλίμακα 50 μm. Στο Σχήμα 2 (α, β) ένα στρώμα PVA που περιβάλλει την ίνα είναι εμφανές, ενώ το εσωτερικό της αποτελείται από οξείδιο του γραφενίου GO.

Το Σχήμα 2 (γ) παρουσιάζει το φάσμα Raman της ίνας GO-PVA. Η κορυφή G βρίσκεται στα 1596 cm^{-1} και σχετίζεται με το δεσμό C-C. Είναι η κύρια κορυφή που εμφανίζεται σε όλες τις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα που έχουν sp^2 δεσμούς^[11]. Η D κορυφή στα 1344 cm^{-1} είναι δείγμα ατελειών στο πλέγμα του GO^[12] και η 2D κορυφή βρίσκεται στα 2922 cm^{-1} . Ο λόγος των κορυφών D και G (I_D/I_G) είναι ενδεικτικό μέγεθος για την πυκνότητα ατελειών και είναι 0.98.

Οι ίνες είναι αρκετά σταθερές και εύκολα χειρίσιμες. Το Σχήμα 3(α) παρουσιάζει το στερεό υπερπυκνωτή που κατασκευάστηκε από δύο ηλεκτρόδια GO-PVA ιών τοποθετημένων παράλληλα σε μικρή απόσταση. Το Σχήμα 3 (β) παρουσιάζει την κυκλική βολταμμετρία του υπερπυκνωτή με ταχύτητα σάρωσης 0.1 V/s. Ο υπερπυκνωτής με τις παράλληλες ίνες έχει χωρητικότητα 1.3 μF/cm^2 . Η ηλεκτροχημική απόδοση των υπερπυκνωτών με βάση τις ίνες GO-PVA μπορεί να βελτιωθεί ανάγοντας τις ίνες και μετατρέποντας το οξείδιο του γραφενίου GO σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced Graphene oxide – rGO). Επιπλέον, η χωρητικότητα μπορεί να αυξηθεί ενσωματώνοντας περισσότερα πρόσθετα μέσα στη μήτρα του γραφενίου, έτσι ώστε να αξιοποιηθεί η συνεργατική επίδραση του δικτύου του γραφενίου και των ψευδοπυκνωτών.



Σχήμα 3: α) Υπερπυκνωτής από GO-PVA ίνες και (β) Κυκλική βολταμμετρία

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτή την εργασία, ίνες GO-PVA παρασκευάστηκαν με επιτυχία. Οι ίνες έχουν διάμετρο 380 μm περιβάλλοντα από ένα στρώμα PVA, ενώ στο εσωτερικό βρίσκεται το GO. Ένας στερεός υπερπυκνωτής με βάση τις ίνες και έναν ηλεκτρολύτη γέλης PVA/H₃PO₄ κατασκευάστηκε και η χωρητικότητά του μετρήθηκε 1.3 μF/cm² με βάση την κυκλική βολταμετρία. Η χωρητικότητα αυτή μπορεί να αυξηθεί αν οι ίνες αναχθούν σε rGO-PVA ίνες και προστεθούν ψευδοπυκνωτές ώστε να κατασκευασθεί ένας υβριδικός υπερπυκνωτής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Graphene Based Nanocomposite Electrodes for High Energy Density Supercapacitors», και συγχρηματοδοτήθηκε από το Ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος και την εταιρία Pleione Energy S.A. μέσω του Προγράμματος Βιομηχανικών Υποτροφιών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.-R. Miller, P. Simon. *Science* 321(5889) (2008) 651-2.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi. *Nat Mater* 7 (2008) 845-54.
- [3] I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen, K.-H. Chen. *Energy Science & Engineering*, 3(2015) 2-26.
- [4] X. Zhao, B.-M. Sanchez, P.-J. Dobson, P.-S. Grant. *Nanoscale* 3 (2011) 839-55.
- [5] C. Lee, X.-D. Wei, J. -W. Kysar, J. Hone. *Science*, 321(5887) (2008) 385-7.
- [6] M. Pumera. *Chem Soc Rev* 39 (2010) 4146-57.
- [7] Z. Xu, C. Gao. *Materials today* 18(9) (2015) 480-292.
- [8] W.-S. Hummers, R.-E. Offeman. *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
- [9] Q. Wang, Y. Wu, T. Li, D. Zhang, M. Miao, A. Zhang. *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 3828-3834.
- [10] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, *et al.*, *Science*, 290 (2000) 1331-1334.
- [11] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Physics Reports* 473 (2009) 51-87.
- [12] A. C. Ferrari, D. M. Basko. *Nature Nanotechnology* 8 (2013) 235.