

STRESZCZENIE

Głównym ograniczeniem obecnie stosowanych akumulatorów litowo-jonowych z anodą grafitową jest ich pojemność właściwa, która staje się niewystarczająca dla szybko rozwijającego się sektora energetyki i magazynowania. Inwestycje w badania nad akumulatorami litowo-jonowymi mają również kluczowe znaczenie dla zrównoważonych rozwiązań energetycznych w ramach globalnych wysiłków na rzecz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. Trójwymiarowy (3D) grafen ma ogromny potencjał jako nowy materiał na aktywną anodę ze względu na swoje unikalne właściwości. Obiecujące rezultaty uzyskane dla anody opartej na materiałach grafenowych 3D wyjaśniano doskonałymi właściwościami trójwymiarowych struktur grafenowych, a zwłaszcza dodatkową pustą przestrzenią, którą one zapewniają. W literaturze naukowej brakuje jednak danych dotyczących wpływu wielkości i morfologii struktur grafenowych 3D na pojemność akumulatorów litowo-jonowych. Informacje te są niezbędne dla lepszego zrozumienia potencjału jaki niesie ze sobą grafen 3D oraz dla osiągnięcia optymalnych właściwości w celu poprawy wydajności akumulatorów litowo-jonowych, co motywuje do dalszych badań w tej dziedzinie.

Celem badań jest zatem zbadanie wpływu wielkości pustych trójwymiarowych struktur grafenowych (3D-GS) na ich właściwości strukturalne i elektrochemiczne podczas procesów ładowania i rozładowywania ogniwa litowo-jonowego. Prace badawcze obejmują syntezę z wykorzystaniem procesu CVD oraz analizę właściwości trzech różnych wymiarów trójwymiarowych struktur grafenowych (300 nm, 100 nm, 10 nm) pod kątem ich potencjalnego zastosowania jako aktywnych materiałów anodowych w akumulatorach litowo-jonowych. Proszki tlenku magnezu (MgO) wykorzystano jako szablony do określenia docelowych wymiarów pustych w środku trójwymiarowych struktur grafenowych. Przeprowadzono optymalizację syntezy w celu uzyskania kontrolowanej i powtarzalnej liczby warstw grafenu poprzez indywidualny dobór czasu wygrzewania dla każdego wymiaru matrycy. Następnie przeprowadzono pełną charakterystykę mikroskopową i spektroskopową otrzymanych struktur grafenowych 3D, wykorzystując zaawansowane techniki pomiarowe oparte m.in. na TEM, XPS, WDS czy BET. Kolejnym etapem były badania aplikacyjne określające użyteczność funkcjonalną opracowanych materiałów anodowych. W tym celu zmontowano ponad 600 ogniw CR2032. Aby osiągnąć istotność statystyczną, ważne było przeprowadzenie badań elektrochemicznych obejmujących m.in. test cykliczny, woltamperometrię cykliczną (CV) i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) dla tak dużej grupy akumulatorów. Testy użyteczności akumulatorów dla proponowanych materiałów aktywnych anody trwały ponad 720 dni i zakończyły się analizą pośmiertną. Badania po demontażu obudowy akumulatora przeprowadzono w celu zbadania procesu starzenia elektrod opartych na trójwymiarowych strukturach grafenowych, zrozumienia przyczyn rosnących właściwości elektrochemicznych 3D-GS oraz zbadania ich stabilności strukturalnej podczas procesu litowania-delitacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że trójwymiarowe struktury grafenowe o wymiarach 300 nm, 100 nm i 10 nm, otrzymane w wyniku syntezy CVD

i trawienia, mają podobny skład chemiczny i fazowy, różnią się jednak morfologią, defektami warstwy grafenu, porowatością oraz polem powierzchni właściwej. Spośród wszystkich opracowanych materiałów najkorzystniejsze właściwości elektrochemiczne wykazuje 3D-GS o wielkości 100 nm, wytworzony metodą CVD w temperaturze 800°C z czasem wygrzewania 60 minut. Potwierdzają to pomiary cykliczne wykazujące najwyższą średnią pojemność dla różnych szybkości ładowania i rozładowania, a także najlepszą integralność mechaniczną elektrody po 100 cyklach ładowania i rozładowania. Podsumowując, nie tylko wielkość trójwymiarowych struktur grafenowych, ale także czas wygrzewania mają wpływ na organizację struktury węglowej oraz liczbę osadzonych warstw, co również wpływa na ich właściwości elektrochemiczne.

Otrzymane wyniki wskazują na duży potencjał trójwymiarowych struktur grafenowych w zastosowaniu do akumulatorów litowo-jonowych, w szczególności korelując wybrane parametry procesu i wymiary zastosowanych matryc. Ze względu na złożoność procesów zachodzących na granicy materiałów podczas ładowania i rozładowywania oraz wiele zmiennych mogących uwzględnić domieszkowanie, parametry procesu i stosowane materiały osnowy, konieczne jest prowadzenie dalszych prac i obserwacji.