

# **Synthesis and functionalization of low-dimensional materials towards high-performance supercapacitors**

Synteza i funkcjonalizacja materiałów niskowymiarowych oraz ich zastosowanie w wysokowydajnych superkondensatorach

A dissertation presented by

**Włodzimierz Czepa**

## **Abstract**

---

Two-dimensional materials exhibit wide range of advantageous physico-chemical properties making them great candidates for sensing, energy storage materials or (opto)electronics. Moreover, 2DMs provide great base for nano-composites considering the ease of their modification possibilities. The application of 2DMs and their hybrids or composites for modern electronic devices have enormous impact on development of novel synthetic methods, characterization of nanomaterials and interdisciplinary exploitation of unique properties. Currently scientific community is still seeking for new efficient sensory materials that will allow fabrication of chemical sensors with improved sensitivity and selectivity focusing especially on 2DMs based structures. The Review article (**P1**) highlights broad range of chemical sensors targeting gaseous analytes, metal ions and biologically active molecules where electrochemical sensors represent a major group. It includes current 2D materials and their composites including graphene, transition metal dichalcogenides, hexagonal boron nitride or black phosphorous, and considers several important parameters such as type of sensor, target analyte, limit of detection or linearity range. The article was inspiration for further research and exploiting electrochemical properties of modified 2DMs. The research objectives of this dissertation entitled “Electrochemical investigations of modified two-dimensional materials and its application in supercapacitors” include

synthesis of a new class of two-dimensional based materials by chemical functionalization of graphene oxide, the detailed characterization of synthesized materials and preparation of supercapacitors electrodes and electrochemical investigation in various conditions which was presented in articles **P2** and **P3** and electrochemical investigations of material provided by collaborators in **P4**.

The article **P2** describes the use of polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) equipped with terminal -aminopropyl groups to modify graphene oxide (GO) to enhance porosity and extend interlayer space between the GO sheets, allowing efficient electrolyte transport. Additionally, the material was chemically reduced to restore electrical properties and to moderate oxidation degree. The rGO-POSS hybrid was used to prepare freestanding electrode which was investigated in three-electrode system demonstrating a high specific capacitance of  $174 \text{ F g}^{-1}$  in aqueous  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  electrolyte which surpasses over twice the performance of reference material (rGO). Notably, the electrode exhibited great efficiency with no loose while charge-discharge investigations and very low resistance indicating fast charge transfer during the energy storage process, good conductivity, and excellent electrolyte ion transfer. The power density reached  $2.25 \text{ W cm}^{-3}$  and energy density was estimated at  $41.4 \text{ mW h cm}^{-3}$ . Additionally, the electrodes showed excellent durability with over 98% retention of initial capacitance after 5000 cycles.

Article **P3** deals with the synthesis of polymer with thioamide unit and covalent functionalization of graphene oxide towards introducing enhanced amount of heteroatoms (S,N) which are beneficial providing active redox centers and additional pseudocapacitance. Final oxygen content in GO-THA composite allowed to use material as prepared for further electrochemical experiments. The porous nanocomposite was used for preparation symmetric two electrodes coin-cell type device and investigated in aqueous and organic electrolytes. The experiments in aqueous electrolyte ( $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ) revealed specific capacitance of  $221 \text{ F g}^{-1}$  at  $1 \text{ A g}^{-1}$ , while the use of organic media allows the specific capacitance to be boosted up to  $340 \text{ F g}^{-1}$ . Additionally, the wider operating window together with high porosity and mixed energy storage mechanism facilitates high energy densities up to  $94.4 \text{ Wh kg}^{-1}$ , exceeding most *state-of-the-art* GO-based materials for supercapacitors. Furthermore, the symmetric devices exhibit great robustness in both aqueous and organic electrolytes

as evidenced by an excellent stability after 5000 working cycles (>98% in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and >90% in TEABF<sub>4</sub>/ACN).

The remarkable results obtained in **P3** have highlighted the importance of simple, yet effective functionalization of low-dimensional materials with thioamide-based polymer. To explore further such approach, we have decided to decorate conductive copper nanowires (CuNWs) with thiourea utilizing sulphidation reaction and present our finding in form of article **P4**. Well characterized compound in terms of composition, optical properties, structure and morphology was used to prepare symmetric supercapacitor in two-electrode cell. The use of organic electrolyte: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in propylene carbonate allowed to extend the potential window up to 2.5 V. The circular voltammetry indicated significant presence of oxidation and reduction peaks suggesting minor co-participation of pseudocapacitance in energy storage mechanism. The highest specific capacitance was estimated at 324 F g<sup>-1</sup>, while volumetric capacitance and energy density of the device reached 60.5 F cm<sup>-3</sup> and 52.5 mWh cm<sup>-3</sup>. The capacitance retention reached 70% after 5000 cycles, however it includes significant drop while first 1000 cycles when the protective layer of copper oxides is created on the surface preventing further degradation. Although, unlike articles **P1-P3** article **P4** deals with one-dimensional material, we believe that the approach presented there represents a natural extension of research describe in **P3**.

### **Streszczenie w języku polskim**

---

Materiały dwuwymiarowe same w sobie stanowią związki wykazujące niezwykle właściwości fizyko-chemiczne, co przekłada się na ich ogromny potencjał aplikacyjny w takich obszarach jak: sensory, materiały do przechowywania energii oraz elektronika. Ponadto, 2DMs stanowią doskonałą podstawę dla materiałów kompozytowych biorąc pod uwagę ogromne możliwości ich funkcjonalizacji. Zastosowanie 2DMs oraz ich związków hybrydowych w nowoczesnych technologiach z uwzględnieniem elektroniki ma wielki wpływ na dalszy rozwój metod syntezy materiałów hybrydowych, ich charakterystyki oraz badania aplikacyjne mające często charakter interdyscyplinarny. Obecnie naukowcy wciąż

poszukują nowych wydajnych sensorów z polepszonymi parametrami dotyczącymi np. limitu wykrywalności, limitu oznaczalności czy specyficzności urządzenia skupiając się w szczególności na materiałach opartych o 2DMs. Artykuł przeglądowy (**P1**) porównuje szeroki zakres nowoczesnych sensorów chemicznych do wykrywania cząsteczek gazów, jonów metali oraz związków aktywnych biologicznie, z których większość oparta jest na sensorach elektrochemicznych. W pracy opisano wykorzystanie popularnych nanomateriałów dwuwymiarowych oraz ich materiałów kompozytowych z uwzględnieniem grafenu, dichalkogenków metali przejściowych, heksagonalnego azydku boru, czy czarny fosfor biorąc pod uwagę takie parametry jak rodzaj sensora, rodzaj analitu, limit wykrywalności czy zakres liniowy wykrywalności. Ten artykuł był inspiracją do dalszych badań oraz rozwijania niezwykłych właściwości elektrochemicznych modyfikowanych materiałów dwuwymiarowych.

Cele naukowe rozprawy doktorskiej zatytułowanej: „Elektrochemiczne badania modyfikowanych materiałów dwuwymiarowych i ich wykorzystanie w superkondensatorach” uwzględniają syntezę nowej klasy materiałów opartych na 2DMs poprzez chemiczną funkcjonalizację tlenku grafenu, szczegółową charakterystykę przygotowanych materiałów oraz skonstruowanie elektrod do superkondensatorów oraz badania elektrochemiczne w różnych warunkach co zawarto w artykułach **P2** i **P3**, a także elektrochemiczne badania materiału w ramach współpracy – nanorurek siarczku miedzi uwzględnione w artykule **P4**.

Artykuł **P2** obejmuje wykorzystanie oligomerycznego silseswioksanu (POSS) wyposażonego w terminalne grupy propyloaminowe do chemicznej modyfikacji tlenku grafenu (GO) celem zwiększenia porowatości oraz zwiększenia dystansu pomiędzy warstwami GO aby zapewnić lepszy transport jonów w trakcie procesów elektrochemicznych. Ponadto, po modyfikacji materiał został zredukowany chemicznie przy użyciu hydrazyny celem polepszenia właściwości elektrycznych oraz zapewnienia optymalnego poziomu zawartości grup tlenowych. Materiał hybrydowy rGO-POSS został użyty do przygotowania elektrody, która badana była w układzie trójelektrodowym wykazując pojemność właściwą równą  $174 \text{ F g}^{-1}$  w elektrolicie kwasowym –  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ , co ponad dwukrotnie przewyższa wartości otrzymane dla materiału referencyjnego

przygotowanego w analogiczny sposób (rGO). Na uwagę zasługuje fakt, że przygotowana elektroda cechuje się doskonałą wydajnością, efektywnym rozładowywaniem oraz niską rezystancją co świadczy o dobrej przewodności i sprawnym transferem ładunku. Gęstość mocy przygotowanej elektrody została oszacowana na  $2.25 \text{ W cm}^{-3}$  a gęstość energii wynosi  $41.4 \text{ mWh cm}^{-3}$ . Ponadto elektroda cechuje się wysoką stabilnością zachowując ponad 98% początkowej pojemności po 5000 cyklach.

Badania zawarte w artykule **P3** uwzględniają syntezę polimeru z jednostką tioamidową oraz kowalencyjną funkcjonalizację tlenku grafenu celem wprowadzenia znaczącej ilości heteroatomów, w tym siarki i azotu, co pozytywnie wpływa na wydajność urządzenia dzięki dodatkowemu współdziałaniu mechanizmu pseudopojemnościowego. Ze względu na optymalną zawartość tlenu w próbce, użyto materiał do dalszych badań bez konieczności dodatkowej redukcji. Porowaty materiał GO-THA został użyty do przygotowania urządzenia w symetrycznym układzie dwuelektrodowym typu coin-cell i był badany przy zastosowaniu dwóch elektrolitów. Badania wykonane w  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  wykazały pojemność  $221 \text{ F g}^{-1}$  przy gęstości natężenia  $1 \text{ A g}^{-1}$ , natomiast użycie organicznego elektrolitu ( $1 \text{ M TEABF}_4$  w ACN) pozwoliło na otrzymanie pojemności  $340 \text{ F g}^{-1}$ . Ponadto duże okno potencjału w drugim przypadku w połączeniu z porowatością materiału oraz hybrydowym mechanizmem przechowywania energii pozwoliło otrzymać wysoką wartość gęstości energii do  $94.4 \text{ Wh kg}^{-1}$ , co znacznie przewyższa wartości literaturowe dla materiałów bazujących na tlenku grafenu. Materiał wykazał się znakomitą stabilnością zachowując ponad 98% początkowej pojemności przy zastosowaniu  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  oraz ponad 90% przy zastosowaniu  $\text{TEABF}_4$  w ACN po 5000 cykli.

Wyniki zaprezentowane w **P3** ukazały jak ważna może być stosunkowo łatwa funkcjonalizacja materiałów niskowymiarowych np. cząsteczkami polimerów. Dlatego też postanowiono zmodyfikować przewodzące nanorurki miedziowe przy pomocy tiomocznika, co zaprezentowano w artykule **P4**. Użycie elektrolitu 1-etylo-3-metyloimidazol bis(trifluorometylsulfonyl)imid w węglanie propylenu pozwoliło na zastosowanie dużego okna potencjałowego do  $2.5 \text{ V}$ . Podczas badań woltamperometrii cyklicznej zaobserwowano znaczący udział reakcji redox w trakcie procesów elektrodowych. Pojemność właściwą oszacowano na  $324 \text{ F g}^{-1}$  wówczas, gdy pojemność objętościowa oraz gęstość energii

wyniosły odpowiednio  $60.5 \text{ F cm}^{-3}$  oraz  $52.5 \text{ mWh cm}^{-3}$ . Po 5000 cykli elektrody zachowały około 70% początkowej pojemności warto zauważyć, że znaczny spadek podczas pierwszych 1000 cykli spowodowany jest zużywaniem się materiału jednak po tym okresie wytworzenie ochronnej warstwy pasywnej na powierzchni zapobiega dalszej degradacji.