فصلنامه سرامیک ایران

مروری بر ارتقاء الکترودهای پایه اکسیدی ذخیره‌سازهای انرژی با استفاده از اکسید گرافن احیا شده

آفاق پناهی مقدم[1]، کوروش شیروانی[2]

[1] دانشجوی دکتری علم و مهندسی مواد، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

[2] استاد تمام مهندسی مواد و پوشش‌های محافظ، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

نویسنده اول و مسئول:
مهندس آفاق پناهی مقدم
سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
* afaghpanahimo@gmail.com

نوع مقاله: مروری
صفحه‌های: ۳۶ تا ۴۹
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۵/۱۱
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۰۷/۰۲
DOR: 20.1001.1.17353351.1403.19.0.5.2

چکیده: *توان خروجی ذخیره‌سازهای انرژی شامل ابرخازن‌ها و باتری‌ها به شدت به نوع ماده و کیفیت ساختاری مواد مورد استفاده برای ساخت الکترودهای آن‌ها بستگی دارد. دو اشکال عمده که به افت ساختاری مواد الکترودها انجامیده و نهایتاً منجر به افت توان خروجی ذخیره‌ساز می‌شود عبارتند از: الف) پودر شدن ذرات و تخریب ساختمان الکترود و ب) انبساط حجمی. از طرفی برخی از این الکترودها خواص الکتریکی ضعیفی از خود نشان می‌دهند. در دهه گذشته به‌کارگیری مشتقات گرافن در ساخت الکترودهای ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیوم-یون با هدف افزایش رسانایی الکترودها و کاهش اثرات منفی آسیب‌های آن‌ها مورد توجه تیم‌های تحقیقاتی قرار گرفته است. در این مطالعه دستاوردهای تحقیقات مذکور مرور و سعی شده است به نحوه قابل استفاده‌ای برای پژوهشگران دانشگاهی و صنعتی ارائه گردد. بررسی‌ها نشان داد که در بین مشتقات گرافن، اکسید گرافن احیاءشده (reduced Graphene Oxide, rGO) به دلیل هدایت الکتریکی بالا، مساحت سطح ویژه بیش‌تر، واکنش‌پذیری و پایداری شیمیایی عالی بیش‌ترین توجه را در این کاربرد به خود اختصاص داده است. شایان ذکر است که علت بیش‌تر بودن هدایت الکتریکی rGO در مقایسه با هدایت الکتریکی GO بالاتر بودن نسبت C/O در rGO نسبت به GO نیز گزارش شده است. تمرکز در این مقاله بر بررسی ظرفیت ویژه کامپوزیت‌های حاوی rGO برای دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی است. نتیجه این مطالعه نشان داد استفاده از این نوع کامپوزیت‌ها باعث افزایش ظرفیت ویژه و بهبود پایداری الکترودها شده است.*

کلمات کلیدی: *دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی، ابرخازن‌ها، باتری‌های لیتیوم-یون، اکسید گرافن احیاءشده (rGO)، ظرفیت ویژه.*

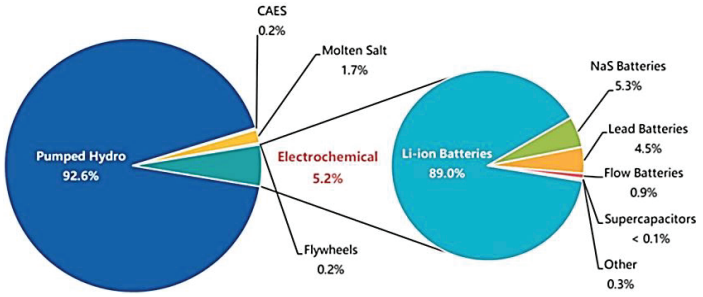
۱- مقدمه

۱-۱- نگاه کلی به تاریخچه ذخیره‌سازهای انرژی

امکان ذخیره بار در خازن‌ها اولین بار در سال ۱۷۴۵ توسط پیتر وَن موسنخبروک ارائه شد. وی بیان کرد بار الکتریکی می‌تواند بر روی سطح دو صفحه‌ی فلزی قرار گرفته در الکترولیت اسیدی که در میان آن دو صفحه یک قطعه شیشه‌ای (دی‌الکتریک) قرار دارد، ذخیره شود [۱]. اولین خازن الکتروشیمیایی نیز توسط شرکت جنرال الکتریک در سال ۱۹۵۷ به صورت تجاری وارد بازار شد. این صنعت از آن زمان تاکنون مورد توجه محققین بسیاری قرار گرفته و در حال حاضر نیز بهره‌برداری از دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی در سطح جهانی رو به افزایش است. بر اساس آمار پایگاه اطلاعاتی اتحادیه انرژی چین (CNESA[1]) تا پایان سال ۲۰۲۰

[1] China Energy Storage Alliance

ظرفیت ذخیره انرژی جهانی در مجموع به ۱۸۴/۷ گیگاوات رسیده است. در شکل ۱ سهم تکنولوژی‌های ذخیره‌سازی انرژی (EST)[1] گردآوری شده است. مطابق شکل ۱ سیستم ذخیره‌سازی انرژی هیدرولیکی پمپی ۹۲/۶ درصد از کل تکنولوژی‌های ذخیره‌سازی انرژی را به خود اختصاص داده است. پس از آن سهم سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی که در این مقاله به بررسی دو مورد از آن‌ها خواهیم پرداخت ۵/۲ درصد از کل ESTها است. در میان ESTهای الکتروشیمیایی، باتری‌های لیتیوم-یون (Lithium-ion Batteries) بیش‌ترین سهم را دارند [۲].



شکل ۱: سهم تکنولوژی‌های ذخیره‌سازی انرژی بر اساس پایگاه داده اتحادیه انرژی چین (CNESA) [۲]

از مهم‌ترین کاربردهای ابرخازن‌ها (Supercapacitors) ادغام آن‌ها در کنار سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر از قبیل انرژی خورشیدی، آبی و بادی است که باعث ذخیره انرژی پایدار می‌شود. همچنین ابرخازن‌ها نقش بسزایی در سیستم IoT[2] یا اینترنت اشیاء دارند. در واقع ابرخازن‌ها انرژی را از ارتعاشات و گرادیان‌های حرارتی جذب کرده و این انرژی توسط IoTها برداشت می‌شود. لذا دستگاه‌های اینترنت اشیاء نیز در کنار ابرخازن‌ها می‌توانند به‌صورت بی‌سیم و بدون تعویض مکرر باتری کار کنند [۳]. از باتری‌های لیتیوم-یون هم به‌طور گسترده به‌عنوان منبع اصلی انرژی برای فناوری‌های مدرن همچون ابزار برقی خانگی تا هواپیماهای مسافربری استفاده می‌شود [۴].

۱-۲- معرفی ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیوم-یون

باتری‌ها و ابرخازن‌ها شامل دو الکترود آند و کاتد هستند. کاتد الکترودی است که الکترون‌ها به آن وارد می‌شوند. برای متعادل کردن جریان الکترون‌ها از محلول الکترولیتی استفاده می‌شود. برای اطمینان از اینکه دو الکترود با هم در تماس نباشد، از یک جداکننده متخلخل بین آن‌ها استفاده می‌شود [۵]. با این وجود باتری‌ها به لحاظ مکانیزم ذخیره انرژی با ابرخازن‌ها متفاوت هستند. در باتری‌ها انرژی ذخیره شده بر پایه واکنش شیمیایی است که درون الکترولیت رخ می‌دهد. اما در ابرخازن‌ها بار ذخیره شده بر روی سطح الکترود به صورت الکترواستاتیکی است و در آن هیچ واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد. از دیگر تفاوت‌های بین ابرخازن و باتری لیتیوم-یون می‌توان به چگالی انرژی و چگالی توان آن‌ها اشاره کرد. به‌طور کلی باتری‌ها در مقایسه با ابرخازن‌ها چگالی انرژی بالاتری دارند یعنی می‌توانند انرژی بیش‌تری را در واحد جرم ذخیره کنند. در حالی که چگالی توان ابرخازن‌ها در مقایسه با باتری‌های لیتیوم-یون بسیار بالاتر است؛ به عبارتی اگر یک سیستم دارای چگالی توان بالا باشد، می‌تواند مقدار زیادی انرژی را براساس حجم خود تولید کند [۶]. برای ارزیابی چگالی توان و چگالی انرژی از رابطه زیر استفاده می‌شود [۷]:

$$E_d = \frac{1}{2} CV^2$$
$$P_d = V^2/4R_s$$

E_d و P_d به ترتیب چگالی توان و انرژی، C ظرفیت ویژه، V ولتاژ موثر و R_s مقاومت تعادلی خازن. با توجه به رابطه بالا چگالی توان و چگالی انرژی به ظرفیت ویژه (C) بستگی دارند [۷]. از طرفی عملکرد الکتروشیمیایی و ظرفیت ویژه‌ی ابرخازن و باتری لیتیوم-یون به مواد الکترود آن‌ها بستگی دارد. بنابراین در این مقاله به بررسی مواد الکترود ابرخازن و باتری لیتیوم-یون پرداخته می‌شود.

[1] Energy Storage Technologies
[2] Internet of Things

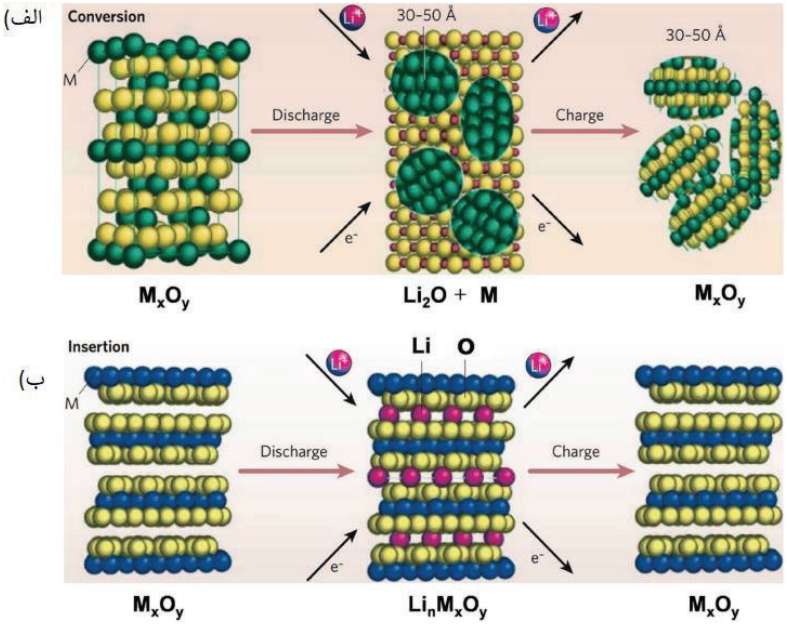
مواد الکترودها را می‌توان به سه‌دسته تقسیم کرد: مواد کربنی، پلیمرهای رسانا و اکسیدهای فلزی. در این میان خواص رسانایی پلیمرها خوب است اما پایداری ضعیفی دارند. اکسیدهای فلزی نسبت به مواد کربنی و پلیمرها ظرفیت ویژه، چگالی انرژی و پایداری شیمیایی بالاتری دارند. اکسیدهای فلزی مورد استفاده در الکترود ابرخازن‌ها شامل RuO_2، MnO، ZnO، Co_3O_4، MoO_4 و غیره است. اکسیدهای فلزی سه‌تایی با فرمول AB_2O_4 که در آن A و B می‌توانند Ni، Co، Mo، Mn و غیره باشند نسبت به اکسیدهای فلزی دوتایی مکان‌های فعال و رسانایی الکتریکی بالاتری دارند [۸]. در باتری‌های لیتیوم–یون نیز الکترود آند بر پایه اکسید فلزی نسبت به الکترود گرافیتی دارای ولتاژ کاری بالاتری است. به‌طور کلی ویژگی‌های ایده‌آل یک ماده آند برای استفاده در باتری‌های لیتیوم–یون عبارتند از: الف) ماده‌ای با چگالی کم که بتواند مقدار زیادی از یون‌های لیتیوم را در ساختار بلوری یا از طریق انواع پیوندها یا ترکیبات برای به‌دست آوردن ظرفیت‌های گراویمتری ($mAhg^{-1}$) و ولتامتری ($mAhcm^{-3}$) جای دهد ب) پتانسیل آن باید نزدیک به فلز لیتیوم باشد حتی اگر تغییراتی در مقدار لیتیوم موجود در ماده فعال روی دهد ج) از نظر شیمیایی برای الکترولیت بی‌اثر باشد د) دارای رسانایی الکترونیکی و یونی مناسب برای کاهش مقاومت در برابر الکترود در چرخه‌های کاری باشد ه) از نظر صنعتی مناسب و از همه مهم‌تر سازگار با محیط زیست باشد [۹]. مواد الکترود بر پایه اکسید فلزی در باتری‌های لیتیوم–یون را براساس مکانیزم واکنش به دودسته طبقه‌بندی می‌کنند [۱۰]:

$$M_xO_y + 2yLi^+ + 2ye^- \leftrightarrow yLi_2O + mX \qquad \text{واکنش تبدیلی} \qquad (۱)$$

اکسیدهای فلزی از قبیل اکسید آهن، اکسید کبالت، اکسید نیکل و اکسید منگنز جزء این دسته هستند. این اکسیدها معمولا دارای ظرفیت ویژه بالایی هستند اما در طی چرخه‌های متوالی M_xO_y به فلز عنصری‌اش احیاء و ساختمان الکترود تخریب می‌شود. بنابراین مشکل اصلی آن‌ها افزایش حجم زیاد در طی فرآیند شارژ و دشارژ متوالی است. فلذا پایداری ضعیفی دارند.

$$M_xO_y + nLi^+ + ne^- \leftrightarrow Li_nM_xO_y \qquad \text{واکنش بین لایه‌ای}^{1} \qquad (۲)$$

اکسیدهای فلزی مانند دی‌اکسید تیتانیوم و پنتوکسید وانادیم بر اساس واکنش نوع دوم هستند و ظرفیت ویژه پایین‌تری دارند. اما نسبت به اکسیدهای فلزی نوع اول پایداری ساختاری خوبی را بدون فروریختن در طی فرآیند شارژ/دشارژ از خود نشان می‌دهند و بنابراین از عمر طولانی‌تری نیز برخوردارند. در شکل ۲ شماتیک هر دو مدل واکنش در الکترود باتری‌ها نشان داده شده است [۱۰].



شکل۲: الف) شماتیک مکانیزم واکنش تبدیلی، ب) شماتیک مکانیزم واکنش بین‌لایه‌ای [۱۰]

[1] Intercalation reaction

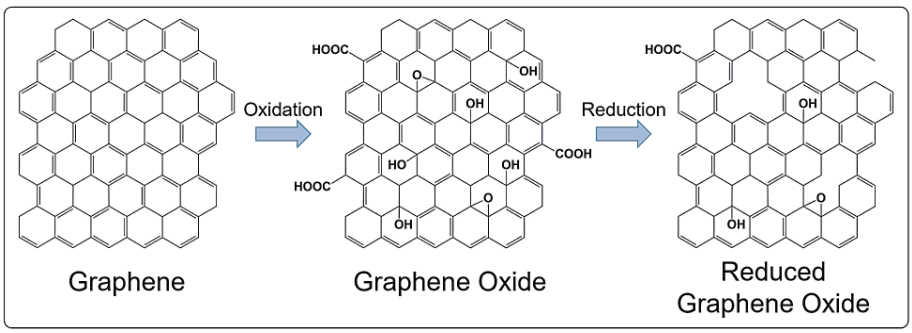
در تحقیقات دو دهه اخیر برای رفع مشکلاتی از قبیل تخریب ساختار الکترود و پایداری ضعیف و همچنین افزایش ظرفیت ویژه به سراغ ارتقاء الکترودهای پایه اکسیدی به وسیله گرافن و مشتقات آن رفته‌اند. اولین‌بار در سال ۲۰۰۴ گیم و همکارانش [۱۱] از طریق فرآیند لایه‌برداری مکررِ گرافیت، گرافن را به‌دست آوردند و خواص الکترونیکی استثنایی آن را گزارش کردند.
یکی از ویژگی‌های مهیج گرافن ذخیره انرژی الکتریکی است. هر لایه از گرافن از حلقه‌های شش‌ضلعی کربنی (ساختار لانه‌زنبوری) تشکیل شده است و به همین دلیل الکترون‌ها آزادانه و با سرعت بالا حرکت می‌کنند. مواد گرافن دوبعدی دارای آرایش الکترونی sp^2 بوده و می‌توانند در کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی استفاده شوند [۱۲، ۱۳]. علاوه‌بر این گرافن در مقایسه با نانولوله‌های کربنی (CNT) به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بیش‌تر، در کسر حجمی کم‌تری می‌تواند به‌کار برده شود. بنابراین با توجه به برتری‌های مختلف گرافن، می‌توان آن را به‌عنوان یک ماده مناسب در ترکیب الکترود سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی در نظر گرفت [۱۴].

۱-۳-معرفی گرافن و مشتقات آن

گرافن ماده‌ای است که از گرافیت استخراج می‌شود و از اتم‌های کربن ساخته شده است. در واقع گرافن نام یکی از آلوتروپ‌های کربن است. گرافن به دلیل ویژگی‌های سطحی منحصربه‌فردی که در مقایسه با سایر نانوساختارهای کربنی دارد زیست‌سازگاری بهتری را از خود نشان می‌دهد [۱۵]. مشتقات گرافن عبارتند از اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن احیاء شده (rGO)، گرافن کوانتوم‌دات (GQDs[1])، نانونوارهای گرافن (GNR[2]) و غیره. ترکیب مشتقات گرافن با نانوذرات فلزی را می‌توان به‌عنوان الکترود، لایه‌های فعال و لایه‌های انتقال به کار برد. این مواد تحرک الکترونی در حدود $۲/۵\times۱۰^{۵}$ $cm^2/(V.s)$ داشته و در نتیجه دارای هدایت الکترونی بالا هستند [۱۶]. گرافن و مشتقات آن به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مانند رسانایی الکتریکی مناسب، مساحت سطح بالا و زیست‌سازگاری کاربردهای زیادی در علوم و فناوری دارد [۱۵]. در ادامه تفاوت ساختاری گرافن و مشتقات آن بیان می‌شود.

۱-۳-۱-ساختار گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاء شده

شکل ۳ تفاوت ساختار گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاء شده را نشان می‌دهد [۱۷]. گرافن یک مولکول آروماتیک (شش‌ضلعی) بزرگ است و به دلیل ساختار مستحکمی که دارد می‌توان ادعا کرد که از استحکام بالاتری نسبت به فولاد برخوردار است. اتم‌های کربن در لبه‌های ورقه گرافن واکنش‌پذیری شیمیایی ویژه‌ای را ایجاد می‌کنند. همان‌طور که قبلا اشاره شد گرافن دو مشتق اصلی به نام GO و rGO دارد. GO در واقع صفحات دوبعدی گرافن است که گروه‌های اکسیژنی بر صفحات آن قرار گرفته‌اند. به تعبیر دیگر، GO حالت اکسید شده‌ی گرافن می‌باشد. بنابراین GO حاوی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. به دلیل گروه‌های عاملی اکسیژنی، GO به راحتی در آب و سایر حلال‌ها توزیع می‌شود. ویژگی‌های GO آن را قادر می‌سازد تا خواص الکتریکی و مکانیکی سرامیک‌ها را افزایش دهد [۱۸].



شکل۳: ساختار شیمیایی گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاء شده براساس نوع سنتز [۱۷]

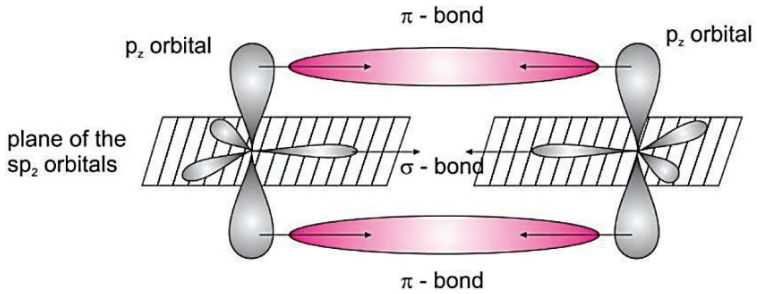
[1] Graphene Quantum Dots
[2] Graphene nano ribbon

rGO از دیگر مشتقات گرافن است. rGO از طریق احیاء یا کاهش شیمیایی GO به‌دست می‌آید. در تبدیل GO به rGO، گروه‌های عاملی اکسیژنی حذف می‌شوند. به دلیل کاهش گروه‌های اکسیژنی یا به عبارتی افزایش نسبت C/O می‌توان گفت هدایت الکتریکی rGO نسبت به GO بیش‌تر شده و انتخاب مناسبی برای سنجش الکتروشیمیایی است [۱۷].

تفاوت‌های دیگری که بین GO و rGO وجود دارد مساحت سطح ویژه آن‌هاست. rGO نسبت به GO مساحت سطح ویژه بیش‌تری دارد. مساحت سطح ویژه بالای rGO منجر به استفاده آن در باتری‌های لیتیوم-یونی برای ذخیره انرژی شده است. در واقع به دلیل ماهیت رسانایی بالای rGO است که در مواد آند و کاتد باتری‌های لیتیوم-یون مورد استفاده قرار می‌گیرد. به بیان ساده‌تر، شبکه کربنی در rGO باعث انتقال موثر یون و تبادل الکترون می‌شود. به‌عنوان مثال ترکیب rGO با نانوذرات Fe_2O_3 به‌عنوان ماده آند در باتری‌ها، باعث افزایش ظرفیت شارژ و دشارژ می‌شود. همچنین استحکام مکانیکی rGO در مقایسه با GO بیش‌تر است [۱۹].

۱-۳-۲- آرایش اتمی و انرژی پیوند در گرافن

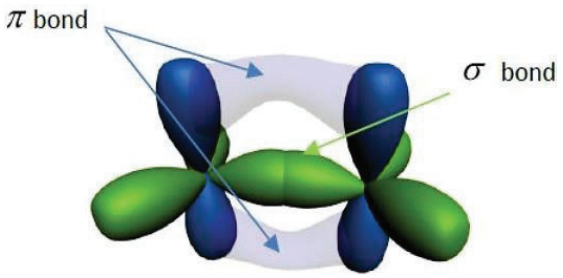
گرافن نازک‌ترین ماده موجود است که عمدتاً از صفحات دوبعدی با ضخامت کم‌تر از ۱۰ نانومتر تشکیل شده است. این ورقه‌ها از اتم‌های کربن با آرایش اتمی sp^2 تشکیل شده‌اند. از آنجایی که کربن عنصر اصلی در گرافن است، درک پیوندهای آن اهمیت دارد. هر اتم کربن دارای چهار الکترون ظرفیتی است که می‌توانند از طریق پیوندهای کووالانسی با عناصر دیگر به اشتراک گذاشته شوند. ساختار دوبعدی گرافن نتیجه اشتراک اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 یک کربن با سه اتم کربن مجاور است [۱۵]. در این بخش سعی شده است ارتباط پیوندهای گرافن با خواص الکترونیکی آن بیان شود. بر اساس نتایج طیف‌سنجی UV و آنالیز XPS گرافن و اکسید گرافن در امواج ۲۶۲ و ۲۳۰ نانومتر در اشعه ماوراء بنفش جذب می‌شوند و این نشان از انتقال اوربیتال‌های π-π* در پیوندهای کربن-کربن در آن‌هاست. در واقع الکترون‌های اوربیتال پیوندی و غیرپیوندی π عامل اصلی خواص الکترونیکی گرافن هستند. در اینجا لازم است به اختصار در مورد تشکیل پیوند π توضیح داده شود. مطابق شکل ۴ دو اوربیتال p از پهلو به هم نزدیک می‌شوند و دو اوربیتال مولکولی یکی اوربیتال پیوندی و دیگری اوربیتال غیرپیوندی π را به وجود می‌آورند. نزدیک شدن دو اوربیتال P از پهلو که منجر به تشکیل اوربیتال π می‌شود باعث ایجاد دو ناحیه متراکم الکترونی در قسمت بالا و پایین محور بین دو هسته می‌شود [۲۰-۲۲].



شکل۴: نمایی از نزدیک شدن دو اوربیتال P و تشکیل پیوند π در ناحیه بالا و پایین محور بین دو هسته [۲۱]

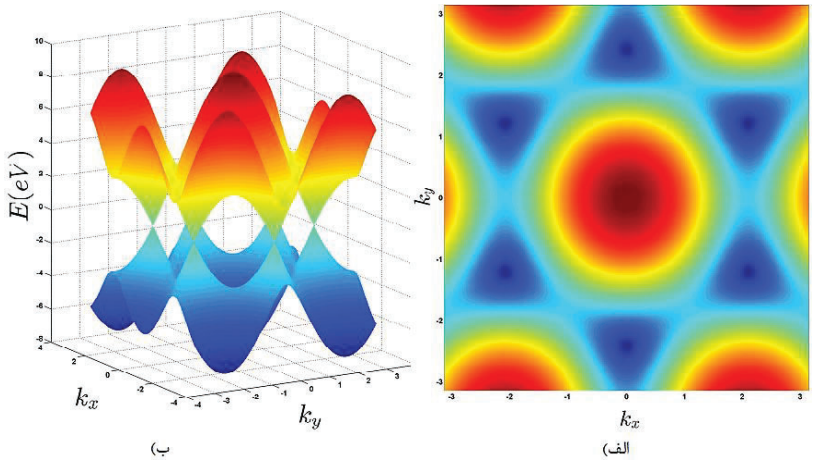
در شکل ۵ پیوندهای π و σ موجود در گرافن به‌صورت شماتیک نشان داده شده است. گرافن در حالت ایده‌آل یک صفحه منفرد از اتم‌های کربن است که از طریق تشکیل سه پیوند σ با اوربیتال‌های P، به هم متصل می‌شوند. این ساختار امکان جابه‌جایی کامل پیوند π را در صفحه گرافن فراهم می‌کند و منجر می‌شود که الکترون‌ها آزادانه در امتداد صفحه گرافن حرکت کرده و هدایت الکتریکی افزایش یابد [۲۲، ۲۳].

حال مقایسه‌ای بین پیوندهای π در گرافن، GO و rGO را بیان می‌کنیم. همان‌طور که توضیح داده شد الکترون‌های آزاد π در گرافن منجر به افزایش رسانایی الکتریکی آن می‌شوند. پس از اکسیداسیون گرافن و تبدیل شدن آن به اکسید گرافن، هیبریداسیون از sp^2 به sp^3 تغییر می‌کند و الکترون‌های آزاد به دام افتاده و منجر به کاهش رسانایی الکتریکی در اکسید گرافن می‌شود. سپس وقتی اکسید گرافن طی فرآیند کاهش شیمیایی یا احیاء به rGO تبدیل می‌شود، با حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مجددا رسانایی الکتریکی آن افزایش می‌یابد [۲۴].



شکل۵: نمایی از پیوندهای π و σ در گرافن [۲۳]

در شکل ۶ پراکندگی الکترونیکی گرافن با استفاده از مدل تنگ‌بست[1] نشان داده شده است. مطابق شکل ۶-ب هیچ گپ یا فاصله‌ای بین باند ظرفیت و باند هدایت حول محور E= ۰ در منطقه مخروطی‌شکل بریلوئن[2] وجود ندارد و این دو باند کاملا با هم در تماس هستند. نوار بالایی (قرمز رنگ) نوار هدایت و نوار پایینی (آبی رنگ) نوار ظرفیت است که در شش نقطه مجزا به هم می‌رسند. از آنجایی که در هر سلول دو پیوند الکترونی π وجود دارد، نوار ظرفیت کاملاً پر و نوار هدایت خالی است. این بدان معناست که گرافن را می‌توان به‌عنوان یک نیمه‌هادی یا حتی یک نیمه‌فلز معرفی کرد [۲۳].



شکل ۶: الف) ساختار باند الکترونیکی با استفاده از مدل تنگ‌بست برای گرافن، ب) پراکندگی انرژی الکترونیکی گرافن [۲۳]

با این وجود rGO محدودیت‌هایی از جمله آبگریزی و حساسیت به ذخیره‌سازی مجدد را دارد [۲۵]. بنابراین rGO نمی‌تواند به تنهایی به‌عنوان الکترود در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی استفاده شود.

در ادامه به پژوهش‌های مربوط به اثرات rGO بر خواص ترکیب الکترودهای پایه اکسیدی ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیوم-یون پرداخته می‌شود.

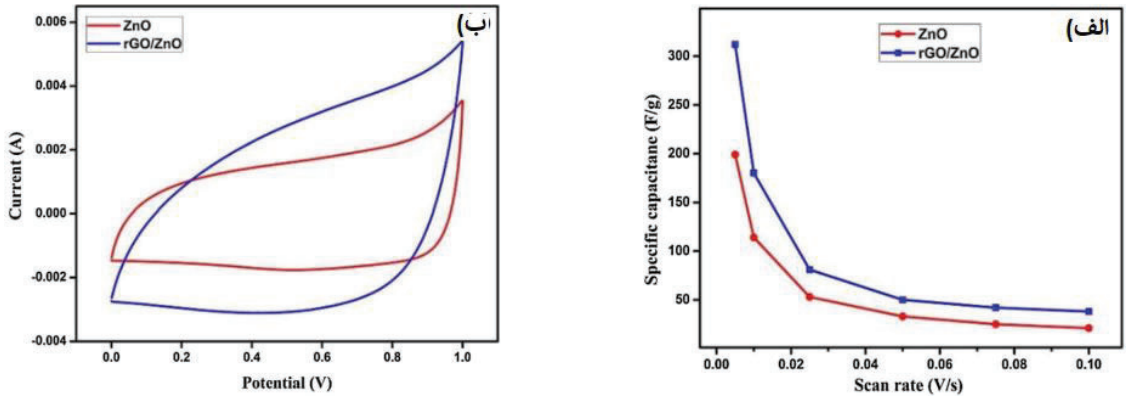
۲- نقش rGO در الکترودهای پایه اکسیدی ابرخازن‌ها

حداکثر ظرفیت ویژه (C) ابرخازن‌ها علاوه بر جنس به اندازه و تخلخل روی سطح الکترود نیز بستگی دارد. بنابراین الکترودهایی از جنس گرافن متخلخل می‌توانند نقش مهمی در افزایش عملکرد الکتروشیمیایی الکترودها و افزایش نرخ انتقال الکترون‌ها داشته باشد [۷]. در بین مشتقات گرافن، اکسید گرافن احیاء شده (rGO) دارای تخلخل بیش‌تری نسبت به بقیه آن‌هاست. لذا در ادامه به بررسی پژوهش‌های انجام شده پیرامون اثر rGO بر ظرفیت ویژه و دیگر خواص الکترود ابرخازن‌ها پرداخته می‌شود.

[1] Tight binding model (مدل تنگ‌بست روشی برای محاسبه ساختار نواری لایه ظرفیت و هدایت است)
[2] Brillouin

۲-۱- الکترود نانوکامپوزیت ZnO/rGO

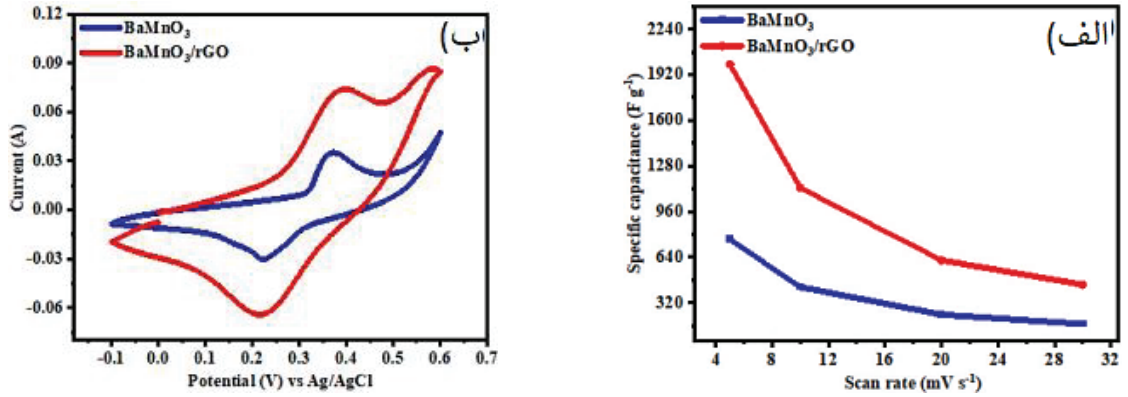
پاندریان و همکارانش [۲۶] نانوکامپوزیتی از جنس ZnO/rGO به‌عنوان الکترود ابرخازن را سنتز کردند. به منظور مقایسه خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت ZnO/rGO با Zno خالص برخی از آزمون‌ها شامل آزمون ظرفیت ویژه و ولتامتری چرخه‌ای (CV) بر روی آن‌ها انجام شد. در شکل ۷ نتایج آزمون CV و ظرفیت ویژه نشان داده شده است. مطابق شکل ظرفیت ویژه اکسید روی خالص ۲۰۰ F/g و ظرفیت ویژه نانوکامپوزیت rGO/ZnO ۳۱۲ F/g است و نانوکامپوزیت rGO/ZnO تا ۱۰۰۰ سیکل پایداری چرخه‌ای خوبی را نشان می‌دهد.



شکل۷: مقایسه نمودارهای الف) ظرفیت ویژه، ب) ولتامتری چرخه‌ای (CV) بین ZnO و rGO/ZnO [۲۶]

۲-۲-الکترود $BaMnO_3$/rGO

اجاز و همکارانش [۲۷] برای ساخت الکترود ابرخازن از ترکیب $BaMnO_3$/rGO استفاده کردند. ترکیب $BaMnO_3$ با استفاده از روش سل-ژل آماده شد. خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت از جمله ولتامتری سیکلی (CV) و ظرفیت ویژه آن اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق شکل خواص ظرفیت ویژه و پایداری چرخه‌ای به واسطه حضور اکسید گرافن احیاءشده افزایش یافته است.



شکل ۸: مقایسه الف) ظرفیت ویژه، ب) ولتامتری سیکلی بین کامپوزیت $BaMnO_3$/rGO با $BaMnO_3$ [۲۷]

۲-۳- الکترود TiO_x/rGO/PEDOT

اکسید فلزات واسطه به‌عنوان مواد فعال برای الکترود خازن‌ها معرفی شده‌اند. TiO_x به دلیل هزینه تولید کم و پایداری شیمیایی به‌عنوان مواد الکترودی پیشنهاد می‌شود اما خواص الکتریکی ضعیفی دارد. لذا تشکیل کامپوزیت TiO_x/rGO باعث افزایش چگالی انرژی می‌شود زیرا این ترکیب به‌عنوان یک شبه‌خازنی عمل می‌کند. میزان ظرفیت ویژه الکترود TiO_x/rGO در حدود ۹۸ F/g

گزارش شده است. در همین تحقیق افزودن پلیمر PEDOT به ترکیب (TiO_x/rGO/PEDOT) ظرفیت ویژه را تا ۱۰۶٫۲ F/g افزایش داد. پلی‌اتیلن دی‌اکسی تیوفن یا PEDOT محبوب‌ترین پلیمر رساناست اما باید اشاره کرد که افزایش بیش از حد آن به دلیل مسدود کردن مکان‌های فعال سطح باعث کاهش ظرفیت ویژه الکترود می‌شود [۲۸].

۲-۴- الکترود پلی‌پیرول/Co_3O_4/rGO

همان‌طور که اشاره شد پلیمرهای رسانا به دلیل ماهیت شبه‌خازنی انتخاب مناسبی برای ذخیره انرژی به خصوص در ابرخازن‌ها هستند. آتیرا و همکارانش [۲۹] به منظور افزایش عملکرد انرژی الکتروشیمیایی ابرخازن از افزودن ترکیب Co_3O_4/rGO به پلیمر پلی‌پیرول استفاده کردند. پس از انجام آزمایشات الکتروشیمیایی مشخص شد که ظرفیت ویژه خازن در ولتاژ ۱۰۰ V/s از ۳۸۵ F/g به ۵۱۷ افزایش یافت.

علاوه‌بر این کالیا و همکارانش [۳۰] یک دستگاه ابرخازن نامتقارن که در آن rGO به عنوان آند، ترکیب Co_3O_4 /Ag/rGO به‌عنوان کاتد و یک غشای پلی‌وینیل/کربوکسی متیل نازک آغشته به KOH ۶ مولار به‌عنوان الکترولیت را مورد بررسی قرار دادند. با مقایسه‌ای که بین الکترود Co_3O_4 /Ag/rGO و Co_3O_4 /rGO انجام شد ظرفیت ویژه الکترود در حضور نقره حدود ۳ برابر افزایش یافته است. آن‌ها اظهار داشتند افزایش ظرفیت ویژه به دلیل رسانایی بهتر و افزایش مساحت سطح کامپوزیت است زیرا نانوذرات نقره از آگلومره شدن لایه‌های گرافن جلوگیری می‌کنند.

۲-۵- الکترود PbO/rGO

سیوارام و همکارانش [۳۱] بر روی عملکرد الکتروشیمیایی الکترود با ترکیب PbO/rGO تحقیق کردند. اکسید سرب یک ماده نیمه‌رساناست و چگالی انرژی و ظرفیت خازنی کمی دارد. با ادغام اکسید سرب و مواد رسانا همچون خانواده کربن‌ها می‌توان محدودیت‌های اکسید سرب را کاهش دارد. ترکیب PbO/rGO که به اختصار آن را PbrG نامیدند به دلیل انتقال سریع الکترون و انتشار یون باعث افزایش عملکرد ابرخازن شد. ظرفیت ویژه الکترود PbrG ۴۴۸ F/g گزارش شد که در مقایسه با اکسید سرب خالص (۱۷۷ F/g) بیش‌تر است.

۲-۶- الکترود RuO_2/rGO

بَگد و همکارانش [۳۲] ترکیب RuO_2/rGO را برای ابرخازن پیشنهاد کردند. اکسید روتنیوم به دلیل ظرفیت بالا و پایداری مناسب به‌طور گسترده در زمینه الکتروشیمیایی و سیستم‌های ذخیره انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود از آن به‌عنوان یک شبه‌خازن نام برده می‌شود. لذا برای افزایش ظرفیت و بهبود پایداری چرخه‌ای، rGO به ترکیب آن افزوده می‌شود. در این پژوهش لایه نازکی از کامپوزیت PbO_2/rGO را بروی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن اعمال کردند. با بررسی‌های ریزساختاری مشخص شد لایه نازک PbO_2/rGO آمورف است و نانوذرات اکسید روتنیوم به‌طور یکنواخت نانوصفحات rGO را احاطه کرداند. ظرفیت ویژه الکترود PbO_2/rGO و PbO_2 خالص به ترتیب ۱۳۷۱ F/g و ۶۹۶ گزارش شد.

۲-۷- الکترود Nd_2S_3/rGO

محمد و همکارانش [۳۳] ترکیب نانوکامپوزیت Nd_2S_3/rGO را به منظور ارتقای ویژگی ظرفیت ابرخازن پیشنهاد کردند. مواد معدنی کمیاب به دلیل انتقال الکترون و تنوع ریزساختاری دارای خواص الکتریکی هستند. سولفیدهای فلزات واسطه معدنی همچون سولفید نئودیمیم (Nd_2S_3) به دلیل خواص فیزیکی، الکترونیکی و خازنی مناسب توجه محققین را به خود جلب کرده است. به همین دلیل تلاش قابل توجهی در ساخت انواع سولفیدهای فلزات واسطه خاکی کمیاب برای کاربردهای ابرخازنی انجام شده است. نتایج ترکیب سولفید نئودیمیوم با rGO نشان داد سطح ویژه کامپوزیت افزایش یافته است. در واقع افزایش سطح ویژه می‌تواند جذب یون الکترولیت را بهبود و خواص خازنی را افزایش دهد. ظرفیت ویژه کامپوزیت Nd_2S_3/rGO و Nd_2S_3 خالص به ترتیب ۷۸۲ F/g و ۳۳۲ گزارش شده که نشان‌دهنده افزایش خواص الکتروشیمیایی الکترود Nd_2S_3/rGO در مقایسه با Nd_2S_3 خالص است.

۲-۸- الکترود کربن سیاه/rGO

چِن و همکارانش [۱۴] الکترودهایی از جنس پارچه کربنی پوشیده شده با نانوکامپوزیت حاوی کربن سیاه (CB) و اکسید گرافن احیاء شده (rGO) را پیشنهاد کردند. آن‌ها مدعی شدند عملکرد دستگاه‌های ابرخازن را می‌توان با جایگزینی بخشی از کربن سیاه با نانوصفحات rGO بهبود بخشید. با اندازه‌گیری ولتامتری چرخه‌ای، ظرفیت ویژه الکترودها از ۹۱/۸۴ به ۱۶۲/۶۸ فاراد بر گرم افزایش یافت.

از مجموع داده‌های به‌دست آمده از تحقیقات این بخش می‌توان اظهار داشت که وجود rGO در ترکیب الکترودهای مورد استفاده در ابرخازن‌ها باعث افزایش خواص الکتریکی آن می‌شود.

۳- نقش rGO در الکترود آند باتری‌های لیتیوم-یون

آند گرافیتی به دلیل ظرفیت ویژه پایین توسعه LIBها را محدود می‌کند. لذا در سال‌های اخیر به منظور دستیابی به ظرفیت ویژه بالاتر سراغ مواد پیشرفته‌تری همچون مشتقات گرافن از جمله اکسید گرافن احیاء شده به دلیل مساحت سطح و تخلخل بیش‌تر رفته‌اند. همچنین میزان ظرفیت ذخیره‌سازی گرافن به شدت به روش سنتز، ساختار و میزان تخلخل آن بستگی دارد. همان‌طور که می‌دانیم ساختار گرافن متخلخل است. گرافن متخلخل دارای سطح ویژه و مکان‌های فعال زیادی برای حضور یون‌های لیتیوم است. افزایش سطح در ساختار باعث کوتاهی مسیر انتقال یون لیتیوم می‌شود. سطح ویژه گرافن متخلخل ۶۴۰ m^2/g و حجم منافذ آن ۳/۷۹۲ cm^3/g است و همان‌طور که گفته شد این خواص باعث ذخیره و انتقال بهتر یون‌ها می‌شود [۳۴، ۳۵].

۳-۱- آند MnO_2/rGO و $MnO_2/MWCNT$

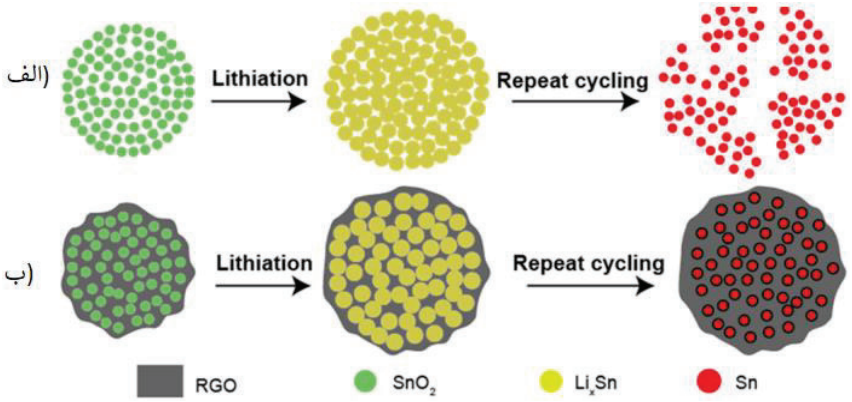
پیتچری و همکارانش [۳۶] تحقیقاتی بر روی ترکیبات MnO_2/rGO و $MnO_2/MWCNT$ به‌عنوان آند در باتری‌های لیتیوم-یون انجام دادند. اکسیدهای منگنز خواص ویژه‌ای در میان اکسیدهای فلزات واسطه به‌عنوان یک منبع موثر در LIBها نشان داده است. با این وجود به دلیل رسانایی ضعیف و افزایش حجم بازدهی الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد و تجاری‌سازی آن را محدود می‌کند. در سال‌های اخیر عوامل رسانا مانند CNT و اکسید گرافن به‌طور گسترده در بهبود خواص کامپوزیتی حاوی اکسید منگنز به‌کار برده شده است. هر دو کامپوزیت MnO_2/rGO و $MnO_2/MWCNT$ رفتار پایدارتری را نسبت به MnO_2 خالص نشان دادند و ظرفیت ویژه هر کدام پس از ۶۰ سیکل به ترتیب ۱۱۰۸ mAh/g، ۹۵۷ و ۴۱۸ گزارش شد. کامپوزیت MnO_2/rGO پس از ۲۵۰ سیکل ظرفیت ویژه‌ای برابر با ۷۸۴ mAh/g را نشان داد. دلیل بالاتر بودن ظرفیت ویژه کامپوزیت نسبت به دو کامپوزیت دیگر مساحت سطح بالا و هم‌افزایی[1] خوب بین rGO و MnO_2 گزارش شده است.

۳-۲- آند SnO_2/rGO

اکسید قلع (SnO_2) به دلیل دانستیه بالا، هزینه کم و سازگاری با محیط زیست یک انتخاب مناسب برای آند باتری لیتیوم-یون است. با این حال دارای معایبی همچون رسانایی ذاتی کم، تمایل به آگلومره شدن و از بین رفتن آن در طی فرآیند لیتیزاسیون[2] می‌باشد. در میان بسیاری از تلاش‌هایی که برای افزایش کارایی مواد الکترودهای باتری انجام شده است ترکیب SnO_2 با rGO مطلوب گزارش شده و باعث افزایش عملکرد ذخیره‌سازی لیتیوم شده است. شکل ۹ فرآیند لیتیزاسیون الکترودهای SnO_2 و rGO/SnO_2 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹-الف مشاهده می‌شود SnO_2 پس از لیتیزاسیون به Li_xSn تبدیل شده و قلع پس از طی چرخه‌های مکرر آگلومره می‌شود. اما در شکل ۹-ب اکسید گرافن احیاء شده موجود در ترکیب باعث می‌شود که یون‌های قلع در لبه‌ها و اطراف صفحات گرافن به‌صورت همگن ذخیره شوند. در واقع کپسوله‌سازی SnO_2 توسط rGO می‌تواند از جدا شدن نانوذرات SnO_2 جلوگیری کرده و عملکرد الکتروشیمیایی را ثابت نگه دارد. بر اساس نتایج این تحقیق، ظرفیت ویژه کامپوزیت SnO_2/rGO پس از ۵۰۰ سیکل تا مقدار ۱۵۹۲ mAh/g افزایش یافت [۳۴].

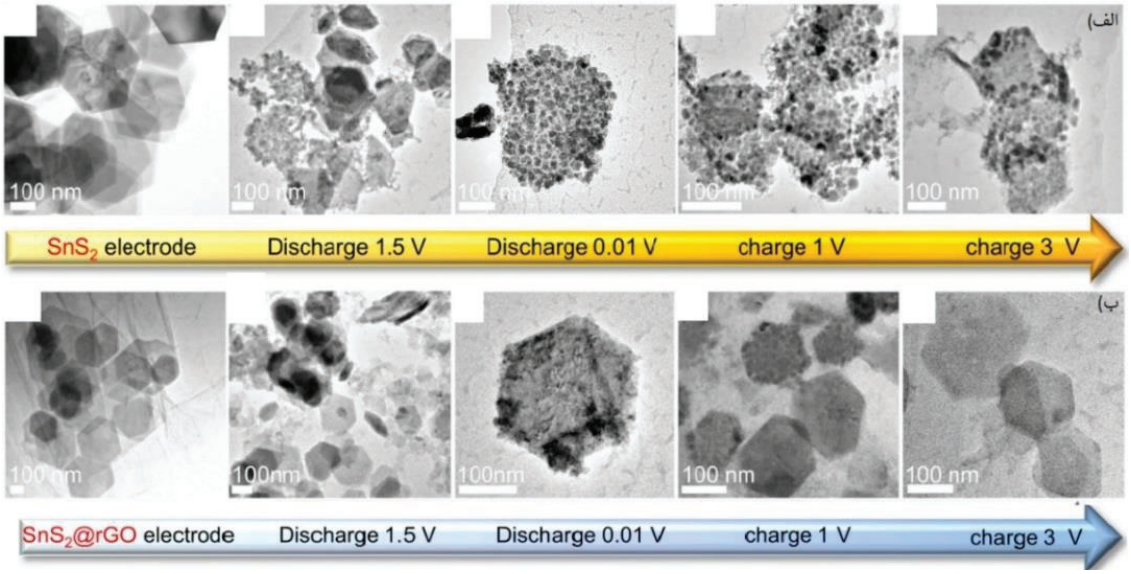
[1] Synergy
[2] Lithiation

در تحقیق دیگری هرین و همکارانش [۳۷] عملکرد الکتروشیمیایی کامپوزیت SnO_2/rGO را پس از ۱۲۰ سیکل بررسی کردند. مقدار ظرفیت ویژه الکترود SnO_2/rGO تا ۷۱۱ mAh/g افزایش یافت. در این پژوهش تغییرات مورفولوژی پس از چند بار سیکل شارژ و دشارژ برای دو الکترود SnO_2 خالص و SnO_2/rGO به وسیله آنالیز TEM بررسی شد و در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل۹: شماتیک فرآیند لیتیزاسیون در الکترودهای الف) SnO_2، ب) ترکیب rGO/SnO_2 [۳۴]

مطابق شکل ۱۰–الف ساختار الکترود خالص SnO_2 پس از چند بار سیکل شارژ و دشارژ از بین رفته است. اما همان‌طور که در شکل ۱۰–ب مشاهده می‌شود ساختار ترکیب SnO_2/rGO پس از همان تعداد سیکل شارژ و دشارژ با کم ترین میزان خرابی روبرو است.

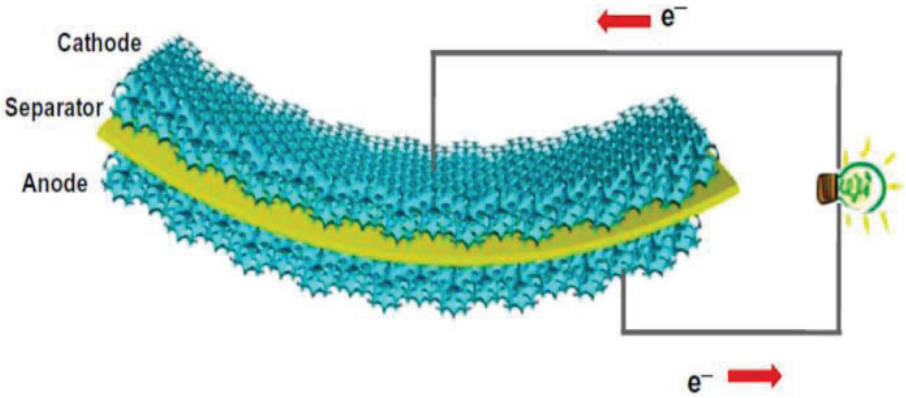


شکل ۱۰: تصاویر TEM از ریزساختار الکترود الف) SnO_2، ب) SnO_2/rGO [۳۷]

۳–۳– آند LTO/rGO

اکسید لیتیوم–تیتانیوم اسپینل ($Li_4Ti_5O_{12}$) که به اختصار LTO نامگذاری شده است به دلیل ماهیت غیرسمی و ایمنی بالا در باتری‌های لیتیوم–یون مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود ضریب نفوذ و هدایت الکتریکی لیتیوم ضعیف گزارش شده است. برای رفع محدودیت‌ها ترکیب کامپوزیت پلی‌وینیلیدین فلوراید/$Li_4Ti_5O_{12}$/rGO برای آند باتری پیشنهاد شده است. عملکرد ظرفیت دشارژ الکترودها پس از ۳۰۰ سیکل ۹۹/۵ درصد گزارش شده است [۳۸]. لی و همکارانش [۳۹] برای ساخت آند و کاتد LIBها با

ظرفیت بالا و نرخ شارژ و دشارژ سریع از ترکیب انعطاف‌پذیر گرافن سه‌بعدی با $Li_4Ti_5O_{12}$ و $LiFePO_4$ استفاده کردند. در شکل ۱۱ شماتیکی از ساختمان و عملکرد باتری لیتیوم-یون حاوی آند و کاتد از جنس گرافن سه‌بعدی نشان داده شده است. شبکه گرافن سه‌بعدی متخلخل به‌عنوان یک کانال بسیار رسانا برای الکترون‌ها استفاده می‌شود. افزایش عملکرد الکتروشیمیایی این الکترودها به دلیل وجود تخلخل و گروه‌های عاملی موجود در rGO است [۳۹].



شکل۱۱: شماتیک باتری لیتیوم-یون انعطاف‌پذیر ساخته شده از گرافن سه‌بعدی [۳۹]

۳-۴- آند $MoSe_2/rGO$

مولیبدن دی‌سلنید ($MoSe_2$) دارای ساختار شبکه‌ای دوبعدی است که لایه‌های آن توسط برهم‌کنش واندروالس روی هم قرار می‌گیرند. این ترکیب به دلیل ظرفیت تئوری بالا (۴۲۲ mAh/g) انتخاب مناسبی برای ذخیره‌سازهای انرژی است. با این وجود نیروی واندروالس بین لایه‌های آن ضعیف است. افزودن rGO به ترکیب باعث افزایش پایداری ساختاری و رسانایی الکتریکی می‌شود. در این تحقیق ظرفیت ویژه دشارژ اولیه آند $MoSe_2$ و $MoSe_2/rGO$ در چگالی جریان ۵۰۰ mA/g به ترتیب ۶۱۹ mAh/g و ۸۵۰ گزارش شده است [۴۰].

۳-۵- آند FeOOH/rGO

در میان مواد مختلف اکسید آهن به دلیل هزینه کم و ظرفیت بالا به‌عنوان مواد مورد استفاده در LIBهاست. اما الکترودهای اکسید آهن به دلیل ناپایداری، چرخه‌پذیری ضعیفی دارند. این ناپایداری ناشی از تغییرحجم زیاد آن‌ها در طی فرآیندهای شارژ و دشارژ گزارش شده است. برای بهبود پایداری، در ترکیب این الکترودها از نانوساختارهای پایه کربنی استفاده می‌شود. در میان نانوساختارهای کربنی، rGO بهترین انتخاب است که افزایش حجم را به‌طور موثری کاهش می‌دهد. در اینجا ترکیب کامپوزیت FeOOH/rGO به دلیل ساختار لایه‌ای به‌عنوان الکترود در LIB پیشنهاد شده است. بر اساس نتایج این تحقیق می‌توان گفت کامپوزیت لایه‌ای FeOOH/rGO توانایی قابل توجهی برای مقاومت در برابر ۱۰۰۰ چرخه را دارد و تقریباً بدون تخریب باقی می‌ماند [۴۱].

۳-۶- آند سیلیکون/گرافن

همان‌طور که بیان شد میزان ظرفیت ذخیره بار الکتریکی در آندها به نرخ مهاجرت یون‌ها و الکترون بین دو الکترود بستگی دارد. سیلیکون کاندید مناسبی برای آند باتری لیتیوم-یون به شمار می‌رود. ترکیب گرافن/سیلیکون نه تنها باعث افزایش ظرفیت ویژه‌ی آند می‌شود بلکه به‌طور قابل توجهی رسانایی الکتریکی آن را بهبود می‌بخشد [۴۲]. یانگ و همکارانش [۴۳] به بررسی عملکرد کامپوزیت Si/rGO با ساختار ساندویچی به‌عنوان آند در باتری لیتیوم-یون پرداختند. ظرفیت الکترود Si/rGO پس از ۸۰۰ سیکل به ۵۱۱ mAh/g رسید. آن‌ها معتقدند ساختار ساندویچی کامپوزیت با پیوندهای کووالانسی باعث پایداری و رسانایی کامپوزیت شده است.

۴- نتیجه‌گیری

بحث ذخیره‌سازی انرژی از مهم‌ترین مباحثی است که در دنیای حاضر مطرح است. مهم‌ترین سیستم‌های ذخیره‌سازی عبارتند ابرخازن‌ها، باتری‌های لیتیوم-یون (LIBs)، باتری‌های لیتیوم-سولفور (LSBs) و باتری‌های لیتیوم-اکسیژن. از نانوذرات فلزی، پلیمرهای رسانا و اکسیدهای فلزی به‌عنوان الکترود در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی استفاده می‌شود. اما دارای محدودیت‌هایی همچون پایداری ضعیف و خرابی الکترودها در طی فرآیند شارژ/دشارژ هستند. لذا ترکیب گرافن و مشتقات آن با نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی باعث بهبود در عملکرد الکترودهای سیستم ذخیره‌سازی انرژی می‌شود. در بین مشتقات گرافن، rGO به دلیل دارا بودن مساحت سطح بیش‌تر و افزایش نسبت C/O دارای خواص الکتریکی بهتری است و لذا کاربرد آن در الکترود سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی باعث افزایش طول عمر آن‌ها می‌شود.

مراجع

[1]. https://en.m.wikipedia.org/w/index.php?title=Capacitor&diffonly=true#Parallel-plate_capacitor.
[2]. Behabtu, H.A., et al., A review of energy storage technologies' application potentials in renewable energy sources grid integration. Sustainability, 2020: (24) 12 .p. 10511.
[3]. Dar, M.A., et al., Advancements in Supercapacitor electrodes and perspectives for future energy storage technologies. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. 70: p. 10-28.
[4]. Ambrosi, A., et al., Electrochemistry of graphene and related materials. Chemical reviews, 2014. 114(14): p. 7150-7188.
[5]. Whittingham, M.S., History, evolution, and future status of energy storage. Proceedings of the IEEE, 2012. 100(Special Centennial Issue): p. 1518-1534.
[6]. https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=6519.
[7]. Ahmad, F., et al., Advances in graphene-based electrode materials for high-performance supercapacitors: a review. Journal of Energy Storage, 2023. 72: p. 108731.
[8]. Liang, R., et al., Transition metal oxide electrode materials for supercapacitors: a review of recent developments. Nanomaterials, 2021. 11(5): p. 1248.
[۹]. محققی, ح.ت.م.ب.، نانوکامپوزیت‌های سیلیکون، کربن و گرافن؛ نسل جدید آند در باتری‌های لیتیوم-یونی. کنفرانس بین‌المللی علوم و توسعه فناوری نانو.
[10]. Zheng, M., et al., Hierarchically nanostructured transition metal oxides for lithium-ion batteries. Advanced science, 2018. 5(3): p. 1700592.
[11]. Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 2004. 306(5696): p. 666-669.
[12]. Bai, L., et al., Graphene for energy storage and conversion: synthesis and interdisciplinary applications. Electrochemical Energy Reviews, 2020. 3(2): p. 395-430.
[13]. Yang, Y., et al., From materials to devices: Graphene toward practical applications. Small Methods, 2022. 6(10): p. 2200671.
[14]. Zafar, M., et al., Graphene-based polymer nanocomposites for energy applications: Recent advancements and future prospects. Results in Physics, 2024: p. 107655.
[15]. Tahriri, M., et al., Graphene and its derivatives :Opportunities and challenges in dentistry. Materials Science and Engineering: C, 2019. 102: p. 171-185.
[16]. Velasco Davoise, L., A.M. Díez-Pascual, and R. Peña Capilla, Application of graphene-related materials in organic solar cells. Materials, 2022. 15 (3): p. 1171.
[17]. Bellier, N., et al., Recent biomedical advancements in graphene oxide-and reduced graphene oxide-based nanocomposite nanocarriers. Biomaterials research, 2022. 26(1): p. 65.
[18]. https://www.differencebetween.com/what-is-the-difference-between-graphene-and-graphene-oxide./
[19]. https://nanografi.com/blog/what-is-the-difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide./
[20]. Dalal, M., A Textbook of Inorganic Chemistry–Volume 1. 2017: Dalal Institute.
[21]. Ali, M., Manufacturing and Modeling of an Organic Thin Film Transistor. 2016, ResearchGate.
[22]. Catania, F., et al., A review on recent advancements of graphene and graphene-related materials in biological applications. Applied Sciences, 2021. 11(2): p. 614.
[23]. Rhouma, M.B., Modeling and simulation of composite plasmonic structures based on graphene and metals. 2021, Université Clermont Auvergne.
[24]. Sharma, N., et al., Study of optical and electrical properties of graphene oxide. Materials Today: Proceedings, 2021. 36: p. 730-735.
[25]. Abdillah, O.B., et al., Recent progress on reduced graphene oxide and polypyrrole composites for high performance supercapacitors: A review. Journal of Energy Storage, 2023. 74: p. 109300.
[26]. Jayachandiran, J., et al., Synthesis and electrochemical studies of rGO/ZnO nanocomposite for supercapacitor application. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018. 28: p.

2046-2055.
[27]. Ejaz, Y., et al., Development of cost-efficient $BaMnO_3$/rGO nanocomposite as electrode for energy storage applications in supercapacitor. Ceramics International, 2024. 50(15): p. 27508-27519.
[28]. Maharsi, R., et al., Electrochemical properties of TiO x/rGO composite as an electrode for supercapacitors. RSC advances, 2019. 9(48): p. 27896-27903.
[29]. Athira, A. and T. Xavier, A study on surfactant-modified polypyrrole/rGO/Co_3O_4 ternary composite as electrode for symmetric supercapacitor. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2024. 35(7): p. 509.
[30]. Kalia, S., et al., Synergistic effects of Ag nanoparticles in the rGO and Co_3O_4 based electrode materials for asymmetric supercapacitors. Electrochimica Acta, 2024. 491: p. 144337.
[31]. Sivaram, H., et al., Enhanced electrochemical properties of PbO-rGO nanocomposite prepared by wet chemical method for supercapacitor applications. Nano-Structures & Nano-Objects, 2024. 38: p. 101173.
[32]. Bagde, A., et al., Flexible solid-state asymmetric supercapacitor based on reduced graphene oxide (rGO)/ruthenium oxide (RuO_2) composite electrode. Journal of Alloys and Compounds, 2024. 980: p. 173591.
[33]. Abdullah, M., et al., Fabrication of Nd_2S_3 based rGO nanohybrid via hydrothermal route and evaluation of capacitive features toward supercapacitor application. Materials Science and Engineering: B, 202 301. 4: p. 117207.
[34]. Lu, Z., et al., Porous SnO_2/graphene composites as anode materials for lithium-ion batteries: morphology control and performance improvement. Energy & Fuels, 2020. 34(10): p. 13126-13136.
[35]. Xu, H., Z. Sun, and J. Chen, Graphene-based anode materials for lithium-ion batteries, in Emerging 2D Materials and Devices for the Internet of Things. 2020, Elsevier. p. 139-164.
[36]. Rosaiah, P., et al., Carbon based manganese oxide (MnO_2, MnO_2/MWCNT and MnO_2/rGO) composite electrodes for high-stability Li-ion batteries. Carbon Letters, 2024. 34(1): p. 215-225.
[37]. Yoo, H., et al., Enhanced reversible reaction of hexagonal SnS_2@ rGO as anode materials for lithium-ion batteries: Analysis of the morphological change mechanism. Journal of Energy Storage, 2024. 96: p. 112599.
[38]. Mokaripoor, E., I. Kazeminezhad, and R. Daneshtalab, Improving the electrochemical properties of LTO/rGO nanocomposite using PVDF: PMMA as a binary composite binder in Li-ion batteries. Journal of Energy Storage, 2024. 84 :p. 110812.
[39]. Ali, A., et al., The role of graphene in rechargeable lithium batteries: Synthesis, functionalisation, and perspectives. Nano Materials Science, 2022.
[40]. Abharana, N., et al., Exploration of the Lithiation/de-lithiation Mechanisms of $MoSe_2$@ rGO Composite anode by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. Journal of Alloys and Compounds, 2024. 976: p. 173096.
[41]. Peng, J., et al., Synthesis of mesoporous layered iron oxide/rGO composites for stable sodium-and lithium-ion batteries. Next Materials, 2024. 3: p. 100150.
[42]. Liu, Z., et al., Applications of graphene-based composites in the anode of lithium-ion batteries. Frontiers in Nanotechnology, 2022. 4: p. 952200.
[43]. Yang, Y., et al., Using Sandwiched Silicon/Reduced Graphene Oxide Composites with Dual Hybridization for Their Stable Lithium Storage Properties. Molecules, 2024. 29(10): p. 2178.

A Review on the Improvement of Oxide-Base Electrodes of Energy Storage by Using Reduced Graphene Oxide

Afagh Panahi Moghadam[1]*, Korosh Shirvani[2]

[1] **PhD student of materials engineering, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran**

[2] **Department of high temperature corrosion and coatings, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran**

* afaghpanahimo@gmail.com

Abstract: The output power of energy storage including supercapacitors and batteries strongly depends on the type of material and the structural quality of the materials used to make their electrodes. The two main problems that lead to the structural deterioration of the electrodes' materials and finaly lead to the decrease in the energy density of the storage device are: a) particle pulverization and collapse of the electrode structure and b) the volume expansion. On the other hand, some of these electrodes show poor electrical properties. In the recent decade, the use of graphene derivatives in the manufacture of electrodes for supercapacitors and lithium-ion batteries with the aim of increasing the conductivity of electrodes and reducing the negative effects of their damage has been the focus of research teams. In this study, the achievements of the aforementioned researches have been reviewed and tried to be presented in a way that can be used by academic and industrial researchers. Investigations showed that among graphene derivatives, reduced graphene oxide has received the most attention in this application due to its high electrical conductivity, higher specific surface area, high reactivity and chemical stability. It is noteworthy that the higher electrical conductivity of rGO compared to GO due to the higher C/O ratio in rGO compared to GO. The focus in this article is on investigating the specific capacity of composites containing rGO for energy storage devices. The result of this study showed that the use of this type of improved composites using rGO has increased the specific capacity and improved the stability of the electrodes.

Keywords: Energy storage devices, Supercapacitors Lithium-ion batteries, Reduced graphene oxide (rGO), Specific capacity.