



Doctoral Thesis

Graphite oxide and graphene oxide based electrode materials for electrochemical double layer capacitors

Author(s):

Hantel, Moritz Maximilian

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009904686> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 21212

**Graphite Oxide and Graphene Oxide Based
Electrode Materials
for
Electrochemical Double Layer Capacitors**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Moritz Maximilian Hantel

Dipl.-Phys. Univ., Technische Universität München (TUM)

Born August 27th, 1982
Citizen of Germany

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Alexander Wokaun
Prof. Dr. Reinhard Nesper
Dr. Rüdiger Kötz

2013

Summary

Electrochemical double layer capacitors (EDLCs) are ideal short-term electric energy storage devices for either stationary or portable applications. EDLCs have fast response time and are therefore typically used in power quality / reliability applications, such as providing transient voltage stability, as well as for bridging power, such as providing peak power. However, the limited energy density of currently employed EDLC technology restricts the use of EDLCs. The energy of an EDLC is stored within the electric field of the electrochemical double layer which is formed at each electrode. Therefore, the total capacitance scales with the available specific surface area of the electrodes.

A recently discussed electrode material is graphene, which provides, among an excellent electrical conductivity, a theoretical specific surface area of $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This value takes into account that both sides of a graphene sheet are accessible and thus, are able to form an electrochemical double layer.

In the present work, a feasible way to utilize graphene for EDLC electrodes is demonstrated. Starting from graphite oxide (GO) two different graphene based structures were investigated:

1. **Partially reduced graphite oxide (GOPr)**, this is a thermally reduced GO which can be described as chemically modified expanded graphite.
2. **Partially reduced graphene oxide paper (GOPpr) and GOPpr composites (cGOPpr)**, which are based on thermally reduced graphene oxide membranes synthesized via flow-directed filtration of aqueous graphene oxide dispersion.

As part of this work both GO as well as GOPpr were investigated by analytical techniques as e.g. nitrogen gas sorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and elemental analysis. The characterization of the physical and chemical properties of GO and GOPpr revealed the materials to have an increased interlayer spacing d_{001} of 3.4 to 4.5 Å as well as an decreased carbon to oxygen ratio.

Thus, these materials could be described as partially oxidized graphene-like layers stacked to macroscopically structures.

Electrochemical characterization techniques as cyclic voltammetry and galvanostatic cycling were employed to investigate the application relevant parameters like the specific capacitance. Using aprotic electrolytes, the electrochemical characterization of GOpr and GOPpr revealed that the materials need to undergo an electrochemical activation in order to yield capacitance. In case of the aprotic EDLC electrolyte 1M tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile (1M TEABF₄ / AN) activated GOpr demonstrated for single electrode measurements specific capacitance of up to 220 Fg⁻¹. Further investigations of an activated GOpr full cell achieved a specific capacitance of 195 Fg⁻¹, which is among the best specific capacitance values for aprotic electrolytes published to date. In addition GOpr was also characterized for the use of lithium electrolytes as 1M lithium perchlorate in acetonitrile (1M LiClO₄ / AN). These investigations revealed a high affinity of GOpr to reversibly insert and release lithium, resulting in a specific capacitance of 324 Fg⁻¹ (207 mAhg⁻¹). Hence, GOpr seemed to be not only a promising electrode material for EDLCs but also for Li-capacitors.

The electrochemical characterization of GOPpr revealed the flexible graphene paper to have a similar specific capacitance as GOpr, but only for the positive polarization. GOPpr exhibited a specific capacitance of up to 199 Fg⁻¹ employing 1M TEABF₄ / AN.

The achieved specific capacitance values of approximately 220 Fg⁻¹ were identified to be a result of the observed electrochemical activation reaction of the materials. Therefore, this reaction was studied in more detail using the example of GOpr with an initial interlayer distance of 4.4 Å and the aprotic electrolyte 1M TEABF₄ / AN. A combined in-situ dilatometry and in-situ X-ray diffraction study revealed the electrochemical activation reaction to be an insertion of ions accompanied by a formation of pillars. This formation of pillars in-between the graphene-like layers caused an irreversible expansion of the interlayer spacing of up to 14.7 Å, and thus an increase of up to 10 Å compared to the not activated material.

Based on the in-situ experiments an elaborated model of the electrochemical activation reaction was derived in the last part of this thesis.

Zusammenfassung

Ein elektrochemischer Doppelschichtkondensator (EDLC) eignet sich für die kurzfristige Speicherung von elektrischer Energie, sowohl in stationären wie auch mobilen Anwendungen. Auf Grund ihrer sehr kurzen Reaktionszeit werden EDLCs typischerweise verwendet, um die Qualität und Zuverlässigkeit einer bereitgestellten Leistung zu gewährleisten. Dies beinhaltet zum Beispiel die kurzfristige Stabilisierung der Spannung oder das Ausgleichen von kurzfristigen Leistungsspitzen. Jedoch verhindert die geringe Energiedichte der aktuellen EDLC Generation den Einsatz in einem breiteren Abwendungs-Spektrum.

Die Energie eines EDLC wird in der elektrochemischen Doppelschicht gespeichert, welche sich an jeder der beiden Elektroden ausbildet und somit skaliert die zu speichernde Energie, respektive die Kapazität, eines EDLC mit der verfügbaren Elektrodenoberfläche.

Ein gegenwärtig intensiv diskutiertes Elektrodenmaterial ist Graphen, welches neben einer exzellenten Leitfähigkeit auch eine theoretische spezifische Oberfläche von $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bietet. Diese spezifische Oberfläche steht jedoch nur zur Verfügung unter der Annahme, dass beide Seiten einer Graphenschicht zugänglich sind und eine elektrochemische Doppelschicht ausbilden können.

Die vorliegende Arbeit demonstriert einen möglichen Ansatz um Graphen für EDLC-Elektroden nutzbar zu machen. Hierbei wurden, ausgehend von Graphitoxid (GO), zwei unterschiedliche Graphen-Strukturen untersucht:

1. **Partiell reduziertes Graphitoxid (GO_{pr})**, welches auf einer thermischen Reduktion von GO beruht und daher als chemisch modifizierter, expandierter Graphit bezeichnet werden kann.
2. **Partiell reduziertes Graphenoxid-Papier (GO_{ppr}) und GO_{ppr} Verbundmaterialien (cGO_{ppr})**. Diese Strukturen basieren auf thermisch reduzierten Graphenoxidmembranen, welche durch Filtration einer wässrigen Graphen-Dispersion synthetisiert wurden.

Ein Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf die Materialcharakterisierung der beiden Graphenstrukturen. Hierfür wurden diverse analytische Techniken verwendet wie z. B. Stickstoffadsorption, Röntgenbeugung, Ramanspektroskopie

und Elementaranalyse. Die Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von GOpr und GOPpr ergab, dass diese graphenbasierenden Materialien einen aufgeweiteten Schichtabstand d_{001} im Bereich von 3.4 bis 4.5 Å aufweisen und gleichzeitig, dass das Kohlenstoff zu Sauerstoff Verhältnis im Vergleich zu Graphit reduziert ist. Auf Basis dieser Resultate wurde auf eine Materialstruktur geschlossen, welche aus einer Schichtung von partiell reduziertem Graphenoxid basiert und makroskopische Strukturen bildet.

Elektrochemische Charakterisierungsmethoden wie zyklische Voltammetrie und galvanostatisches Zyklisieren wurden verwendet, um die anwendungsspezifischen Grössen, wie die spezifische Kapazität, zu bestimmen. Die Untersuchung von GOpr und GOPpr ergab, dass unter Verwendung von organischen Elektrolyten eine konkurrenzfähige spezifische Kapazität erreicht werden kann, nachdem die Elektrodenmaterialien eine elektrochemische Aktivierungsreaktion durchlaufen hatten. Einzelelektroden Messungen unter Verwendung des organischen Kondensatorelektrolyten Tetraethylammonium Tetrafluoroborat in Acetonitril (1M TEABF₄ / AN) resultierten in einer spezifische Kapazität von bis zu 220 Fg⁻¹ für eine positive Polarisierung. Weiterführende Messungen an einer elektrochemisch aktivierten Vollzelle erreichten eine spezifische Kapazität von 195 Fg⁻¹. Dieser spezifische Kapazitätswert gehört zu den Besten, welche für Kohlenstoffelektroden in nicht wässrigen Elektrolyten publiziert wurden. Neben dem organischen Elektrolyten 1M TEABF₄ / AN wurde GOpr auch mit Lithiumelektrolyten, wie z. B. 1M Lithiumperchlorat in Acetonitril (1M LiClO₄ / AN), getestet. Diese Untersuchungen ergaben, dass GOpr eine hohe Affinität besitzt Lithium reversibel einzulagern, was in einer spezifischen Kapazität von 324 Fg⁻¹ (207 mAhg⁻¹) mündete. Somit wurde nicht nur die Eignung von GOpr als ELDC-Elektrode demonstriert, sondern auch für Lithium-Kondensatoren.

Die elektrochemische Untersuchung der biegsamen Graphenpapier-Elektrode (GOPpr) ergab für die positive Polarisierung vergleichbare spezifische Kapazitäten wie für GOpr. Unter Verwendung von 1M TEABF₄ / AN demonstrierte GOPpr eine spezifische Kapazität von bis zu 199 Fg⁻¹.

Die beobachtete elektrochemische Aktivierungsreaktion konnte als Ursache für die erreichten spezifischen Kapazitäten von bis zu 220 Fg⁻¹ identifiziert werden. Daher wurden ergänzende Untersuchungen am Beispiel eines GOpr mit 4.4 Å Schichtabstand in Kombination mit 1M TEABF₄ / AN durchgeführt, um ein besseres Verständnis für die elektrochemische Aktivierungsreaktion zu bekommen.

Eine kombinierte Studie aus in-situ Dilatometrie und in-situ Röntgenbeugung identifizierte die elektrochemische Aktivierungsreaktion als Formierungsreaktion von Stützstellen zwischen den graphenartigen Schichten, begleitet von einer ersten Einlagerung von Ionen. Die Ausbildung von Stützstellen vergrößerte den Schichtabstand des Materials irreversibel auf bis zu 14.7 Å, was einer Expansion von 10 Å gegenüber dem ursprünglichen Schichtabstand entspricht. Basierend auf den Resultaten der in-situ Studien war es möglich, ein rudimentäres Model der Aktivierungsreaktion zu erarbeiten, welches im Schlussteil dieser Arbeit dargelegt wird.