

Rezultate 2019

În ultima etapă s-au testat și alte variante de modificare a electrozilor pe baza de siliciu poros. Astfel, s-a utilizat un nou derivat al naftalinei pastrand ca metoda de depunere pe cea la curent constant de 1 mA, pentru 120 s. În plus s-a investigat și influența modificării matricei poroase (dimensiune pori, adâncime strat poros) asupra mecanismelor și capacității de stocare de sarcină prin utilizarea unor densități diferite de curenți de anodizare pentru corodarea electrochimică a substratului de Si.

Astfel, au fost asamblati supercapacitori din electrozi de siliciu puternic dopat, porozificati prin anodizare la 4 densități diferite de curenți, 10 mA/cm², 35 mA/cm², 50 mA/cm² și 70 mA/cm², obtinand în final 4 tipuri de electrozi pentru electropolimerizare/carbonizare. După depunerea electrochimică a polimerului, fiecare tip de electrod a fost tratat termic în atmosferă de N₂ la 800° C timp de 4h, urmand ca în final să fie asamblati în configurații simetrice de tip supercapacitor împreună cu electrolitul PVA/H₂SO₄.

Performanțele fiecărui supercapacitor în parte au fost evaluate prin metode clasice de electrochimie, respective voltametrie ciclică, spectroscopie de impedanță și cicluri de încărcare-descărcare. În figura 1 sunt prezentate comparativ voltamogramele obținute la viteza de scanare de 50 mV/s și diagramele Bode în fază pentru supercapacitorii realizați utilizând cele 4 tipuri de electrozi.

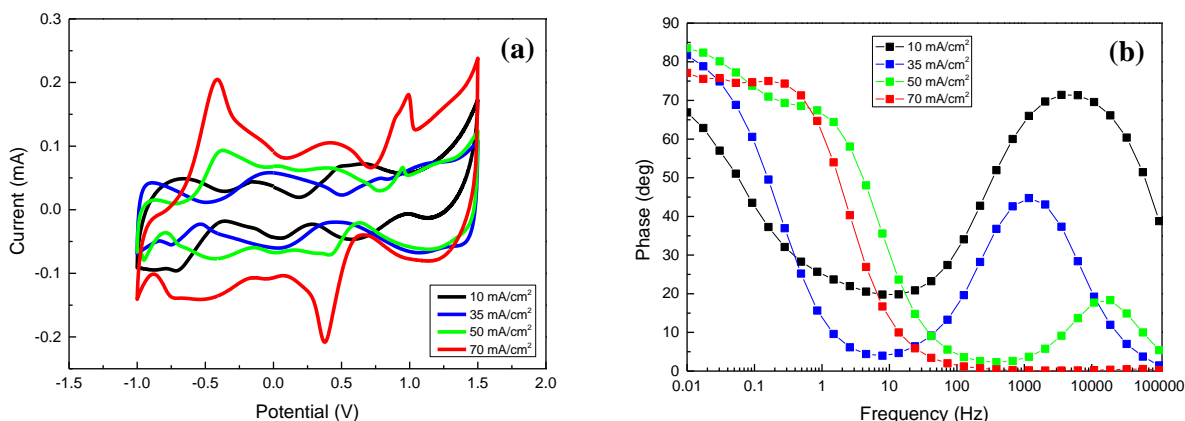


Figura 1. Curbe de voltametrie ciclică obținute la viteza de scanare de 50 mV/s (a) și diagramele Bode în fază (b) pentru supercapacitorii realizați utilizând cele 4 tipuri de substraturi de siliciu poros ca electrozi.

Se observă că utilizarea noului compus a condus în primul rând la mărirea semnificativă a ferestrei de potențial, de la 2.1 V în primul caz la 2.5 V în acest caz. În al doilea rând, mărirea curentului de anodizare a condus la definirea unui număr mai mare de canele ionice prin care electrolitul are acces la materialul carbonic activ și implicit la creșterea semnificativă a capacității specifice. Din profilurile de voltametrie ciclică înregistrate la rata de 50 mV/s se poate observa o contribuție atât a stratului double-layer, cât și a reacțiilor redox la curentul total. Punctele de maxim în curent au loc la aproximativ aceleși valori ale tensiunii pentru toți electrozii, indicând aceleși substanțe active responsabile pentru componenta pseudocapacitivă a dispozitivului. Cel mai mare curent redox este dat de supercapacitorul asamblat din electrozii porozificați la densitatea de curent de 70 mA/cm², valoarea curentului comparată cu valorile date de ceilalți supercapacitori arătând că polimerul s-a depus cel mai bine pe electrodul de 70 mA/cm².

Spectroscopia de impedanță presupune aplicarea unui semnal de tensiune alternativă cu amplitudinea de 10 mV, în intervalul de frecvențe 10 mHz – 100 kHz. În figura 2 (b) este reprezentată grafic diferența de fază în funcție de frecvență. La frecvențe mari, comportamentul dispozitivului este unul predominant rezistiv, unde au loc procese de transfer de sarcină și capacități care apar la interfețe. La frecvențe mici,

diferența de fază se apropie de 90° , ceea ce indică un comportament predominant capacitiv, unde fenomenele de stocare a sarcinii au loc.

În figura 2 sunt prezentate curbele de încărcare-descărcare, înregistrate între -1V și 1.5V la diferite valori de curent constant.

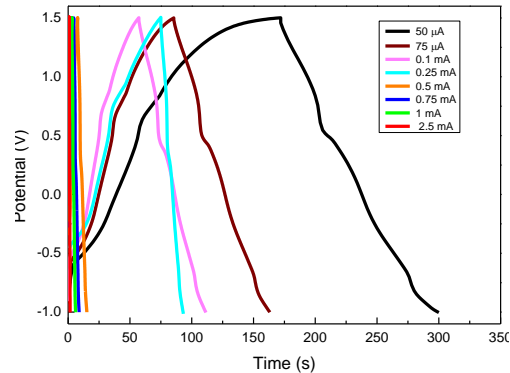


Figura 2. Curbe de încărcare-descărcare obținute pentru supercapacitorul realizat utilizând electrozi de siliciu poros obținuți prin corodare la 70 mA/cm^2 .

Cele două comportamente, *double layer* și *pseudocapacitive*, care participă la stocarea sarcinii se observă și în aceste măsurători. Contribuția compusilor activi redox e evidentă din cauza abaterii profilului de încărcare-descărcare de la forma triunghiulară pe care ar avea dacă ar fi fost prezent numai mecanismul de stocare de tip *double layer*.

Aceste rezultate au fost raportate într-un articol științific care va fi trimis spre publicare în *Journal of Power Sources*.

O atenție specială a fost acordată și influenței stresului asupra proprietăților electrozilor nanostructurați și în acest sens s-a realizat un studiu complex pe baza măsurătorilor de raze X care s-a concretizat și cu o nouă metodă de profilare a stresului și a densității de dislocatii. Astfel, a fost dezvoltat un formalism de raze X, ce ne permite să abordăm problema stresului într-un mod nedistructiv în nanofire, prin studiul individual a înclinării, torsiunii și a efectelor dislocațiilor în difractograme.

Aceste rezultate au fost raportate în următorul articol științific:

"Unravelling the strain relaxation processes in silicon nanowire arrays by X-ray diffraction",
Cosmin Romanitan*, Mihaela Kusko, Marian Popescu, Pericle Varasteanu, Antonio Radoi,
Cristina Pachi, **Journal of Applied Crystallography**, 06 September 2019.

Rezultate remarcabile au fost obținute prin analize de microscopie de scanare electrochimică (SECM), care au permis o înțelegere profundă a mecanismelor de stocare de sarcină. Aceasta tehnică este foarte eficientă pentru studiul localizat al cineticii la nivelul interfetei electrod/electrolit în electrozi de tip supercapacitor. S-a urmărit modul în care morfologia stratului de siliciu poros, care constituie de fapt substratul electrozilor supercapacitorilor test influențează ratele de transfer de electroni, determinate direct sub formă de constante de reactivitate. Astfel, patru electrozi de p-Si poros au fost obținuți prin corodare electrochimică în soluție de HF:EtOH = 1:1 (v/v), utilizând diferite densități de curent, și anume 10, 35, 50 și 70 mA/cm^2 , care au condus la straturi cu dimensiuni medii de pori variind de la 7 la 10 nm (procesul de grafăritare a fost identic pentru toți).

Experimente SECM au fost realizate utilizand un echipament HEKA ElProScan ELP-1 intr-o configuratie cu patru electrozi: un ultramicroelectrod de Pt ($r_T = 12.5 \mu\text{m}$, $R_G = r_{\text{Glass}}/r_T = 3$) ca electrod de lucru, contra-electrod de Pt, electrodul de referință este de tip Ag/AgCl, iar electrozii de p-Si poros, atat nemodificati, cat și cu polimer grafitizat depus, au servit drept cel de-al patrulea electrod de lucru. Mediatorul redox utilizat a fost Ferocenmetanol 2mM dizolvat in solutie apoasa de electrolit 0.1 M KCl.

Urmatoarele experimente au fost realizate:

- masurarea curbelor de apropiere in regim de feedback (fara polarizarea celui de-al patrulea electrod)
- masurarea curbelor de apropiere in regim de generare/colectare (cu polarizarea electrozilor de p-Si in intervalul -0.2 V: -1 V)

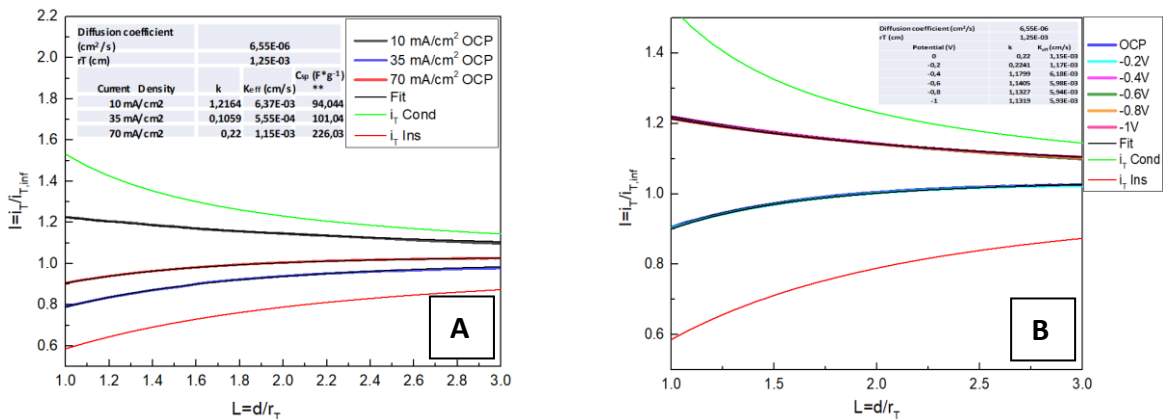


Figura 3. A: Curbe de apropiere pentru electrozii de p-Si modificati cu polimer organic depus si grafitizat (inset – constantele de reactie de transfer de sarcina);

B: Curbe de apropiere pentru electrodul de 70 mA/cm² polarizat la diferite tensiuni in configuratia cu patru electrozi a echipamentului (inset – constantele de reactie de transfer de sarcina)

Un pas mai departe a constat in inregistrarea hartilor de curent 3D pentru evidentierea centrilor reactivi (atat cu polarizare cat si fara, la tensiunea de circuit deschis). In figura 4 este prezentata harta electroactivitatii electrodului obtinut la 70 mA/cm².

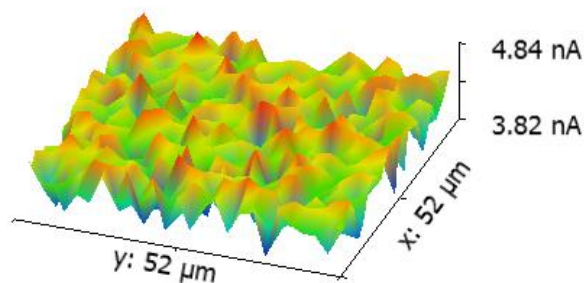


Figura 4. Harta 3D de curenti de scanare in care se pot observa diferente in valori ale curentului date de reactivitatea diverselor grupari prezente pe suprafata electrodului.

Aceste rezultate preliminare ofera o imagine detaliata a proceselor electrochimice care se produc la interfata dintre electrod/electrolit si sunt complementare celor la scara macroscopica (utilizand electrozi de dimensiuni mai mari de 100 μm).

Ele vor fi parte a unui articol stiintific aflat in elaborare.