

# Superkondenzatori temeljeni na kompozitnim materijalima vodljivi polimer/grafen

---

Vugrinec, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:426460>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Vugrinec  
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Sveučilišni diplomski studij

Nikola Vugrinec

SUPERKONDENZATORI TEMELJENI NA KOMPOZITNIM  
MATERIJALIMA VODLJIVI POLIMER/GRAFEN

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv.prof.dr.sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Elvira Vidović

doc.dr.sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2019.

## SAŽETAK

### **SUPERKONDENZATORI TEMELJENI NA KOMPOZITNIM MATERIJALIMA VODLJIVI POLIMER/GRAFEN**

Poli(3,4-etilendiokstiofen) (PEDOT) je  $\pi$ -konjugirani vodljivi polimer koji je pogodan za primjenu u superkondenzatorima kao aktivni materijal. Razlog tome je njegova niska cijena, dobra električna provodnost i pseudokapacitivna svojstva. Dodatno poboljšanje pseudokapacitivnih svojstava moguće je postići ako se koristi kompozitni materijala vodljivi polimer/grafen. Prisustvo grafena u strukturi vodljivog polimera povećava elektronsku vodljivost i njegovu poroznost, čime je olakšana izmjena iona tijekom odvijanja redoks reakcije.

Cilj ovog rada je bila ugradnja grafenova oksida (GO) u strukturu PEDOT sloja elektrokemijskim putem u prisustvo površinski aktivne tvari poli(4-stiren sulfonata) (PSS) ili natrijevog dodecil sulfata (SDS). Morfološka i strukturna svojstva slojeva priređenih u prisustvu i bez prisustva grafena određena su korištenjem pretražne elektronske mikroskopije i UV/Vis spektroskopije. Elektrokemijska svojstva slojeva određena su metodama cikličke voltometrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) u otopini  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Od pripremljenih materijala sastavljeni su simetrični superkondenzatori koji su ispitani CV i EIS metodama. Stabilnost superkondenzatora određena je punjenjem/pražnjenjem superkondenzatora kod konstantne vrijednosti struje tijekom 1000 ciklusa.

Ključne riječi: grafen, grafenov oksid, PEDOT, superkondenzator, vodljivi polimer.

## **ABSTRACT**

### **SUPERCAPACITORS BASED ON CONDUCTING POLYMERS/GRAPHENE COMPOSITES**

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is a  $\pi$ -conjugated conductive polymer which is suitable as active material in supercapacitors application due to low price, good electric conductivity and pseudocapacitive properties. The pseudocapacitive properties of PEDOT layer can be improved by formation of PEDOT/graphene composite materials. The presence of graphene within the structure of conductive polymer increases its porosity and electron conductivity and therefore it facilitates redox reactions of conductive polymer.

The goal of this work was to incorporate graphene oxide (GO) within the structure of PEDOT layer by means of electrochemical synthesis in the presence of a surfactant such as poly(4-styrene sulfonate) (PSS) and sodium dodecyl sulfate (SDS). Morphological and structural properties were analyzed by using UV/Vis spectroscopy and scanning electron microscopy. Electrochemical properties of the layers were determined by using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Symmetric supercapacitors were assembled and tested by using CV and EIS methods. Supercapacitor stability was determined throughout 1000 charging/discharging cycles at constant current value.

Key words: graphene, graphene oxide, PEDOT, supercapacitor, conducting polymer

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>2</b>
2.1. UGLJIK .....	2
2.2. GRAFEN .....	3
2.3. SINTEZA GRAFEN IZ GRAFITA .....	4
2.4. GRAFENOV OKSID (GO) I REDUCIRANI GRAFENOV OKSID (RGO) .....	5
2.5. VODLJIVI POLIMERI .....	5
2.6. PEDOT .....	6
2.7. ELEKTROKEMIJSKI IZVORI ENERGIJE .....	10
2.8. USPOREDBA GALVANSKIH ČLANAKA I SUPERKONDENZATORA .....	12
2.9. SUPERKONDENZATORI (ELEKTROKEMIJSKI KONDENZATORI) .....	14
2.10. SASTAVNI DIJELOVI SUPERKONDENZATORA .....	17
2.11. METODE KARAKTERIZACIJE .....	18
2.11.1. <i>Ciklička voltometrija</i> .....	18
2.11.2. <i>Kronoamperometrija</i> .....	20
2.11.3. <i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)</i> .....	21
2.11.4. <i>UV/Vis spektroskopija</i> .....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>25</b>
3.1. PRIPREMA OTOPINA .....	25
3.2. APARATURA .....	25
3.3. SINTEZA SLOJA .....	27
3.4. ISPITIVANJE SINTETIZIRANIH SLOJEVA .....	28
3.5. ISPITIVANJE SUPERKONDENZATORA .....	29
3.6. SASTAVLJANJE SUPERKONDENZATORA U POLIMERNOM KUČIŠTU .....	30
3.7. GALVANOSTATSKO NABIJANJE / IZBIJANJE .....	30
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>32</b>

4.1.	SINTEZA SLOJEVA .....	32
4.2.	MORFOLOGIJA SLOJEVA.....	33
4.3.	ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA SLOJEVA .....	35
4.3.1.	<i>Rezultati ispitivanja PEDOT elektrode sintetizirane u otopini SDS.....</i>	35
4.3.2.	<i>Rezultati ispitivanja PEDOT/GO electrode sintetizirane u otopini SDS .....</i>	38
4.3.3.	<i>Rezultati ispitivanja rGO/PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini SDS.....</i>	41
4.3.4.	<i>Rezultati ispitivanja PEDOT elektrode sintetizirane u otopini PSS .....</i>	44
4.3.5.	<i>Rezultati ispitivanja PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS.....</i>	47
4.3.6.	<i>Rezultati ispitivanja rGO/PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS .....</i>	50
4.3.7.	<i>Tablični prikaz rezultata svih ispitivanih sustava.....</i>	53
4.4.	ISPITIVANJE UZ VEĆE STRUJE.....	55
4.4.1.	<i>Ispitivanje PEDOT elektrode sintetizirane u otopini PSS kod većih vrijednosti struja.....</i>	55
4.4.2.	<i>Ispitivanje PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS kod većih struja..</i>	58
4.4.3.	<i>Ispitivanje PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS superkondenzatora sastavljenog u polimernom kućištu.....</i>	61
4.5.	OVISNOST ESR O BROJU CIKLUSA .....	65
5.	RASPRAVA .....	70
6.	ZAKLJUČAK.....	74
7.	LITERATURA.....	75
8.	ŽIVOTOPIS.....	78

## 1. UVOD

Grafen je monosloj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu strukturu pčelinjeg saća. Posjeduje iznimna mehanička, električna i toplinska svojstva, dobru kemijsku stabilnost i veliku specifičnu površinu. S obzirom na svoja svojstva, primjenu između ostalog nalazi kao aktivni materijal u superkondenzatorima. [1]

Vodljivi polimeri su materijali koji sadrže konjugiranu dvostruku vezu što ih svrstava u grupu materijala koji pokazuju dobru električnu provodnost. Osim što pokazuju električnu provodnost, ove materijale karakteriziraju redoks reakcije koje se odvijaju pri polarizaciji elektrode u određenom rasponu potencijala. Kao posljedica odvijanja redoks reakcije bilježe se konstantne struje u širokom području potencijala što ukazuje na kontinuirano odvijanje redoks reakcije u ispitivanom području potencijala. Dobiveni odziv sličan je elektrokemijskom odzivu nabijanja/izbijanja dvosloja pa se stoga ove reakcije nazivaju pseudokapacitivne reakcije. Navedeno svojstvo omogućava primjenu ovih materijala u superkondenzatorima. Kako bi se dodatno poboljšala svojstva vodljivih polimera pokušava se povećati njihova električna provodnost. Osim električne provodnosti bitna je i poroznost ovih materijala jer se povećanjem poroznosti olakšava interkalacija iona tijekom odvijanja redoks reakcije što dodatno ubrzava samu reakciju. [2, 3]

Cilj ovog rada je bio da se ugradnjom grafena u strukturu vodljivog polimera poveća električna provodnost i poroznost materijala, te se na taj način olakša transport elektrona i iona tijekom odvijanja redoks reakcije. Navedeni procesi trebali bi dovesti do poboljšaju pseudokapacitivnih svojstva vodljivog polimera.

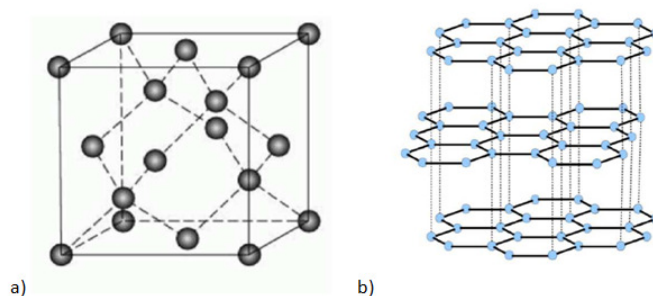


## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Ugljik

Ugljik u prirodi dolazi pretežno u spojevima kao sastavni dio biljnog i životinjskog svijeta, ali ga pronalazimo i u slobodnom stanju. Mali volumen C-atoma omogućuje mu stvaranje jednostrukih, dvostrukih i trostrukih veza.

Po strukturi razlikujemo dvije modifikacije ugljika, grafit i dijamant (Slika 2.1.a i b). U strukturi dijamanta, atomi ugljika zauzimaju vrhove i sredinu plohe jedinične ćelije. Na slici 2.1. a) vidljivo je da je svaki atom ugljika tetraedarski povezan s četiri druga C-atoma. Time se dobiva beskonačna prostorna rešetka, odnosno čitavi kristal je golema molekula. Također, dijamant ne provodi struju i ima najvišu termičku vodljivost od svih poznatih materijala (pet puta veća od bakra) te jedan od najmanjih koeficijenta toplinske ekspanzije. Na Slici 2.1. b) prikazana je struktura grafita, koja se razlikuje se od dijamantne strukture po tome što je kod grafita svaki atom ugljika povezan s tri susjedna C-atoma. To znači da postoji  $sp^2$ -hibridizacija kod koje tri hibridne orbitale leže u ravnini pod kutom od  $120^\circ$ . Time nastaju goleme lisnate molekule koje su međusobno povezane slabim Van der Waalsovima silama. Grafit je mekana čvrsta tvar s visokim talištem, mutnim metalnim sjajem i dobrom električnom vodljivošću. Mekoća grafita pripisuje se slabim Van der Waalsovima vezama između pojedinačnih listova, što omogućuje susjednim slojevima da se kliču jedan preko drugoga. Velika udaljenost između slojeva daje grafitu puno manju gustoću ( $2,22 \text{ g cm}^{-3}$ ) u odnosu na dijamant ( $3,51 \text{ g cm}^{-3}$ ), a visoko talište se objašnjava jakim kovalentnim vezama između atoma u jednom sloju, što otežava stvaranje nereda potrebnog za taljenje. [4]



**Slika 2.1.** Struktura a) dijamanta i b) grafita

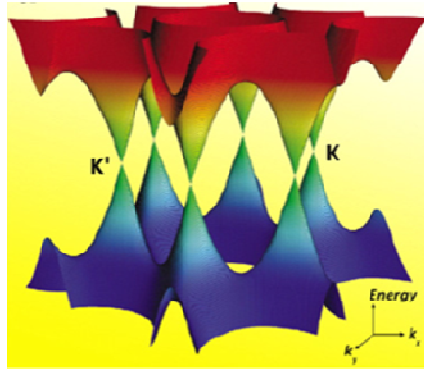
## 2.2. Grafen

Grafen je ravan monosloj ugljikovih  $sp^2$ -hibridiziranih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu strukturu pčelinjeg saća. On je temeljni građevni blok u svim grafitnim materijalima.

Prvi puta su ga izolirali Andre Geim i Konstantin Novoselov sa sveučilišta Manchester 2004. godine. Koristili su raslojavanje pomoću ljepljive trake, odnosno metodu mehaničke eksfolijacije grafita. Nakon ovog otkrića grafen postaje veoma zanimljiv zbog jedinstvenih elektronskih, toplinskih i mehaničkih svojstava, koja su posljedica njegove strukture.

To je materijal koji posjeduje iznimnu čvrstoću te isto tako iznimnu toplinsku i električnu provodnost. [4]

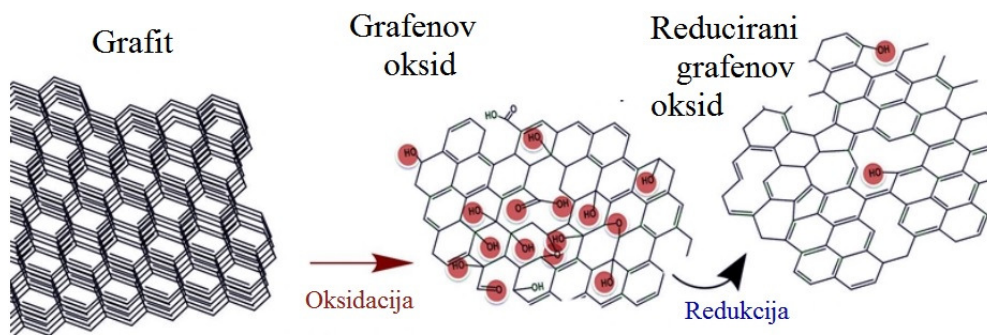
Njegov amfoterni karakter izražen je time da se ponaša ne samo kao oksidans već kao i reducens u kemijskim reakcijama, što je posljedica toga što energija ionizacije i elektronski afinitet imaju približno jednake vrijednost od 4,6 eV. Ovakvo ponašanje je povezano sa elektronskom strukturom kod koje se vodljiva i valentna vrpca grafena dodiruju u Brillouinovoj zoni (Slika 2.2.) pa se grafen ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone ("zero-band-gap semiconductor", odnosno poluvodič s nultom energijom zabranjene zone). Amfoterni karakter daje grafitu i grafenu jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja u mnogim materijalima. [4]



**Slika 2.2.** Elektronska raspodjela u prstenu grafena gdje se valentna i vodljiva vrpca dodiruju u Brillouinovoj zoni

### 2.3. Sinteza grafen iz grafita

Grafrit je materijal na bazi 3D-ugljika, za koji se može smatrati da je napravljen od niza slojeva grafena. Oksidacijom grafita mijenja se njegova struktura te se dobiva grafitov oksid. Kako se za oksidaciju grafita upotrebljavaju jaki oksidirajući reagensi, kisikove funkcionalne skupine (karbonilne, karboksilne, alkoksidne i epoksidne) ugrađuju se u strukturu grafita, što materijal čini hidrofilnim i povećava se razmak među grafenskim slojevima u grafitu. Upravo zbog toga, grafitov oksid može se ultrazvukom raslojiti u vodi, te se kao rezultat svih navedenih procesa dobiva grafenska struktura s različitim kisikovim funkcionalnim skupinama, grafenov oksid (GO). [5]



**Slika 2.3.** Prikaz procesa dobivanja reduciranog grafenova oksida iz grafita

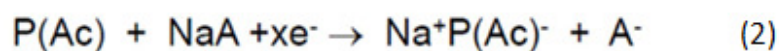
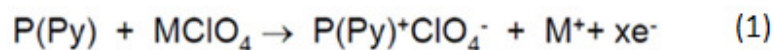
## 2.4. Grafenov oksid (GO) i reducirani grafenov oksid (rGO)

Zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina, GO se lako dispergira u organskim otapalima, vodi i različitim krutim materijalima. To je bitno svojstvo grafena koje omogućava njegovo kombiniranje s polimernim ili keramičkim materijalima. Grafenov oksid djeluje kao električni izolator, naime zbog prisutnosti kisikovih skupina dolazi do formiranja defekata, odnosno raste udio  $sp^3$  veza kod ugljika. Redukcijom grafenova oksida postiže se regeneracija  $sp^2$  veza kod ugljika čime raste električna provodnost. Nakon redukcije grafenova oksida, uklonjen je veliki broj kisikovih skupina, te ga više nije lako dispergirati u raznim otapalima ili krutim materijalima. [5]

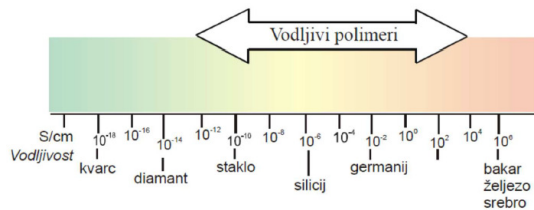
## 2.5. Vodljivi polimeri

Vodljivi polimeri čine tip materijala koji kombiniraju mehanička svojstva polimera s električnim svojstvima tipičnim za metale. Za njihovo otkriće 2000. godine A. J. Heeger, H. Shirakawa i A. McDiarmid dobili su Nobelovu nagradu. Vodljivi polimeri provode električnu struju zbog prisustva konjugiranih dvostrukih veza između ugljikovih atoma duž polimernog lanca. Zbog takve konjugacije veza formiraju se široke valentne i vodljive vrpce. [6]

Za postizanje dobre električne provodnosti osim konjugirane dvostruke veze potrebno je uvesti defekte u strukturu vodljivog polimera što se postiže procesom redukcije ili oksidacije polimera. Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru (jednadžba 1). Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera (jednadžba 2). [7,8]



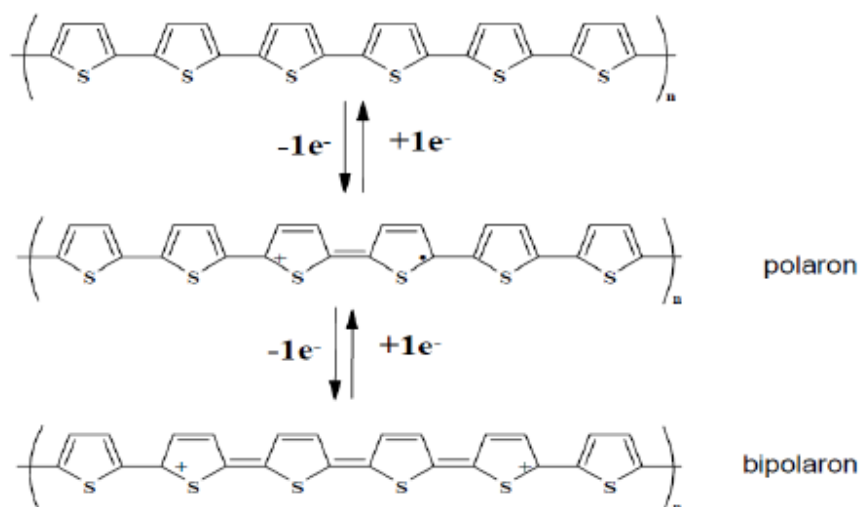
Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. Anioni odnosno kationi (protuioni) su nazvani dopanti. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Ovisno o stupnju dopiranja vodljivost kod vodljivih polimera može znatno varirati pri čemu se mogu postići vrijednosti koje odgovaraju metalnim vodičima (Slika 2.4.). [9]



**Slika 2.4.** Prikaz električne provodnosti vodljivih polimera i drugih materijala

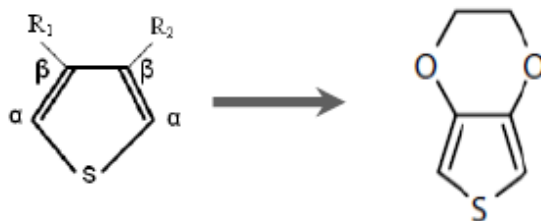
## 2.6. PEDOT

1982. elektropolimerizacijom tiofena na platinskoj elektrodi dobiven je politiofen s visokom izmjerenom provodnosti od  $10-100 \text{ S cm}^{-1}$ , što je dalo zamah daljnjem istraživanju politiofena. Kako bi se politiofen mogao primijeniti kao vodič, potrebno ga je dopirati (slika 2.5.). No, upravo dopirano stanje politiofena (bipolaron) nije dovoljno stabilno u prisutnosti zraka i vlage što onemogućava tehničku primjenu.



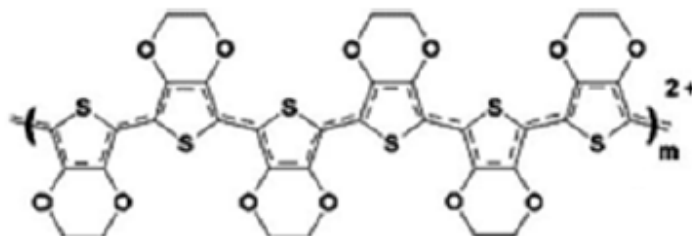
**Slika 2.5.** Oksidacija politiofena do nižeg stupnja oksidacije (polaron) i višeg stupnja oksidacije (bipolaron)

Velik problem predstavlja nemogućnost sinteze politiofena u vodenom mediju. Naime, radikal kation tiofena koji nastaje oksidacijom je vrlo nestabilan te brzo reagira s ostalim radikal kationima. Budući da je voda dobar nukleofil ona će i u malim količinama brzo napasti radikal kation i onemogućiti daljni rast polimernog lanca. Kako bi se osigurao nastanak što pravilnije strukture tiofena, uvelo se alkilne supstituente u  $\beta$ -položaje tiofenskog prstena (slika 2.6.). Iako je to rezultiralo pravilnijom strukturom, steričke smetnje uzrokovane disupstitucijom i smanjenje efektivne duljine konjugacije smanjile su provodnost takvog polimera. Također, ciklizacija alkilnih supstitenata u beta položajima nije pomogla, već je samo povećala potencijal oksidacije i učinila nastali radikal kation nestabilnijim. Ideja disupstitucije tiofena nije odbačena, već su umjesto alkilnih korišteni alkoksi supstituenti koji zbog svog elektrondonorskog efekta uzrokovanog atomom kisika mogu dobro stabilizirati pozitivan naboj radikal kationa tiofena. Nažalost ni to nije uspjelo dovoljno stabilizirati dopirano vodljivo stanje polimera zbog nedovoljne efektivne duljine konjugacije. Odlučujući korak bio je zatvaranje prstena između dva alkoksi supstituenta čime je postignuta visoka provodnost i stabilnost novonastalog spoja 3,4-etilendioksitiofena (EDOT-a), odnosno njegovog polimera poli(3,4-etilendioksitiofena) (PEDOT-a) [10].



**Slika 2.6.** Prikaz sinteze 3,4-etilendioksitiofena iz tiofena

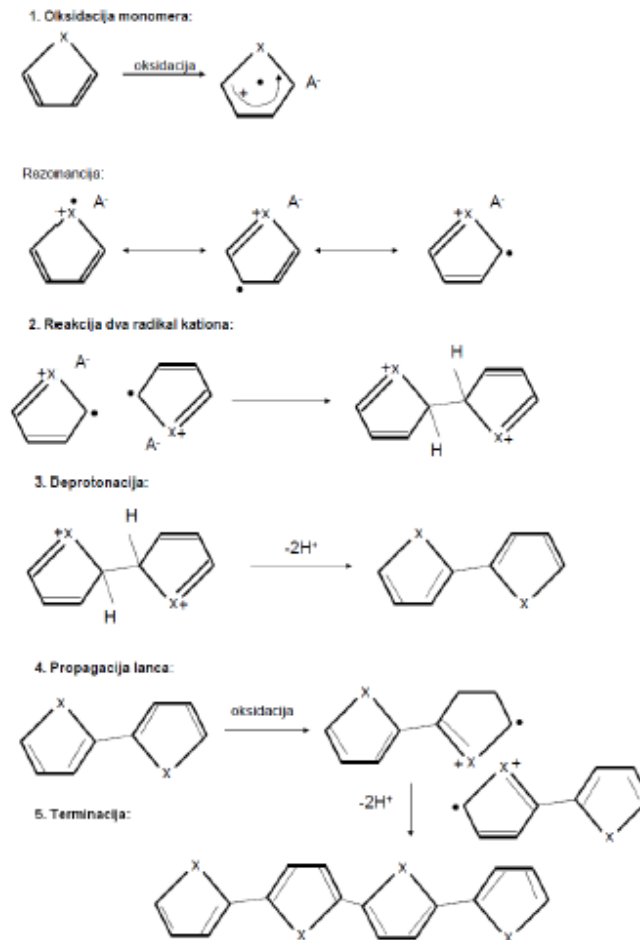
Visoka vodljivost PEDOT-a posljedica je njegove planarne strukture, zbog koje dolazi do visokog stupnja delokalizacije elektrona duž lanca polimera [11] kao što vidljivo na slici 2.7.:



**Slika 2.7.** Planarna struktura PEDOT [11]

Zbog jakih elektrondonorskih svojstava etilendioksi skupine koja značajno snizuju potencijal oksidacije monomera EDOT u usporedbi s ostalim tiofenima, polimerizacija EDOT sloja je moguća ne samo u organskom, već i u vodenom mediju. Zbog slabe topljivosti monomera EDOT u vodi, elektropolimerizacija u vodenom mediju se provodi uz pomoć površinski aktivnih tvari ili polielektrolita, kao što su natrijev dodecilsulfat (SDS), natrijev dodecilbenzensulfonat (SDBS), poli(natrij-4-stirensulfonat) (PSS) ili poliakrilna kiselina (PAA) [12]. Polimerizacija monomera odvija se u pogodnom otapalu, a može se provesti kemijskim ili elektrokemijskim putem. Oba podrazumijevaju prisutnost protuiona te oksidaciju monomera pri čemu nastaje radikal kation koji služi kao inicijator u procesu polimerizacije. U kemijskoj polimerizaciji za oksidaciju monomera koriste se oksidacijska sredstva poput  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Elektrokemijska

polimerizacija je elegantnija i provodi se polarizacijom elektrode pri čemu dolazi do oksidacije monomernih jedinica što je prikazano na slici 2.8.



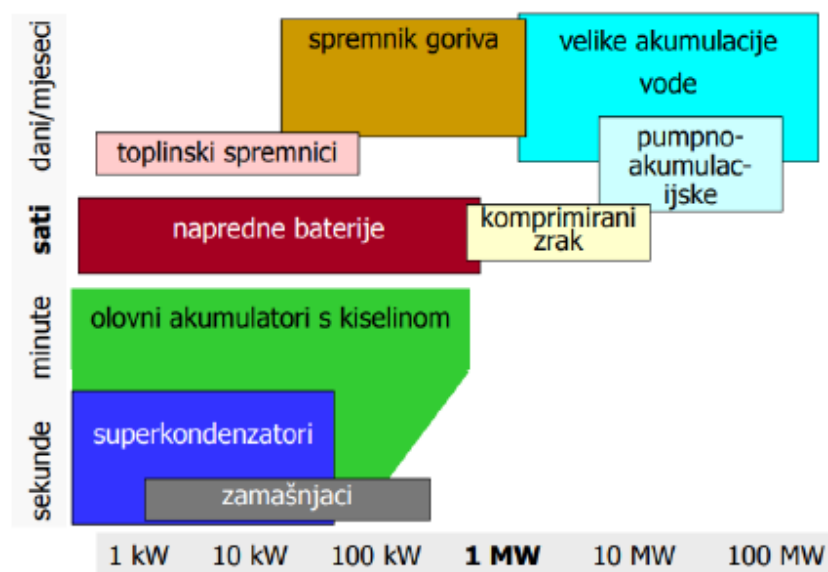
**Slika 2.8.** Shema polimerizacije

Prilikom oksidacije monomera nastaje rezonancijom stabilizirani radikal kation koji, u slučaju pogodnog otapala, reagira s drugim radikal kationom te nastaje dimer. Nastao dimer se dalje oksidira te dolazi do propagacije lanca. Terminacija podrazumijeva ili međusobnu reakciju dvaju radikal kationa ili reakciju s otapalom pri čemu u oba slučaja nastaje željeni polimer. Potencijal oksidacije monomera veći je nego potencijal oksidacije polimera jer je radikal kation koji nastaje stabilniji porastom duljine lanca.



## 2.7. Elektrokemijski izvori energije

Postoje indirektni i direktni pretvornici energije, a njihove glavne uloge su da služe kao izvor i za skladištenje električne energije. Indirektni pretvornici energije pohranjuju ili isporučuju električnu energiju prvobitnom pretvorbom ostalih oblika energije u električnu te njihova učinkovitost ovisi i limitirana je učinkovitošću Carnotovog procesa. Direktni pretvornici energije, elektrokemijski izvori struje i fotonaponske ćelije, pretvaraju kemijsku, odnosno svjetlosnu energiju direktno u električnu i nisu ograničeni Carnotovim procesom.



Slika 2.9. Pohrana i isporuka energije [13]

Elektrokemijski spremnici i izvori energije dijele se na elektrokemijske kondenzatore ili superkondenzatore te gorivne i galvanske članke. U današnje vrijeme većina električnih i elektroničkih uređaja koji služe za privremenu pohranu električne energije koriste tzv. elektrokemijske kondenzatore. Gorivni i galvanski članak razlikuju se u smještaju aktivnog materijala, kod galvanskog članka on je smješten unutar samog uređaja, dok se kod gorivnog članka aktivni materijal kontinuirano dovodi izvana. [13, 14]

Svaki elektrokemijski izvor energije sastoji se od elektroda: anode i katode na kojima se odvijaju polureakcija oksidacije i redukcije koje se odvijaju zasebno, elektrolita koji omogućava putovanje naboja te ćelije u kojoj se odvija reakcija. U elektrokemijskim izvorima energije

pohrana energije je omogućena pomoću elektrokemijske reakcije u elektrokemijskom članku na granici faza elektroda/elektrolit.

Postoje tri osnovna tipa kondenzatora prema načinu izrade i primjene:

- a) Elektrostatski
- b) Elektrolitski
- c) Elektrokemijski kondenzatori ili superkondenzatori

Klasični elektrostatski uređaji za pohranu električnog naboja sastoje se od dvije paralelne metalne ploče, odijeljene dielektrikom (električnim izolatorom). Kada se na vodljive elektrode dovede određeni napon, naboji različitog polariteta akumuliraju se na površini elektroda. Pošto je onemogućen prolaz naboja dielektrikom stvara se razlika potencijala između elektroda te dolazi do pojave električnog polja i akumulacije električne energije. Kapacitet, jedinica koja opisuje kondenzator, definira se kao omjer spremljenog naboja  $Q$  i primljenog napona  $U$ . Kapacitet ovisi o dielektriku a pokazuje koliku količinu naboja  $Q$  sadrži određeni kondenzator pri naponu  $U$ . Jednadžba 3. pokazuje vezu između naboja na pločama i napona između ploča kondenzatora.

$$Q = CU \quad (3)$$

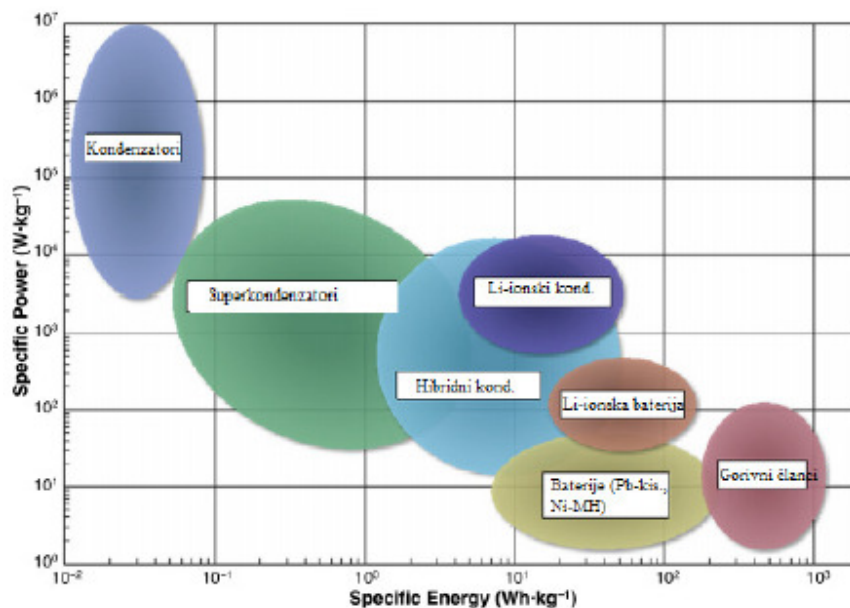
Napon ovisi o razmaku ploča  $d$ , aktivnoj površini elektroda  $A$ , i dielektriku između njih. Jakost električnog polja između ploča kondenzatora  $\bar{E}$  je homogena ukoliko je naboj jednoliko raspoređen na pločama kondenzatora. Jednadžba 4. pokazuje direktnu poveznicu naboja i napona između ploča. Osnovno svojstvo kondenzatora, kapacitet kondenzatora proporcionalan je dielektričnoj konstanti, aktivnoj površini elektroda, a obrnuto proporcionalan razmaku među njima, odnosno što je aktivna površina veća, razmak među njima biva manji, a kapacitet uz zadani dielektrik veći.

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\varepsilon AE}{\bar{E}d} = \frac{\varepsilon A}{d} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4)$$

Gdje je  $\varepsilon_0$  permitivnosti vakuuma,  $\varepsilon_r$  permitivnost dielektrika koji se nalazi u kondenzatoru.

## 2.8. Usporedba galvanskih članaka i superkondenzatora

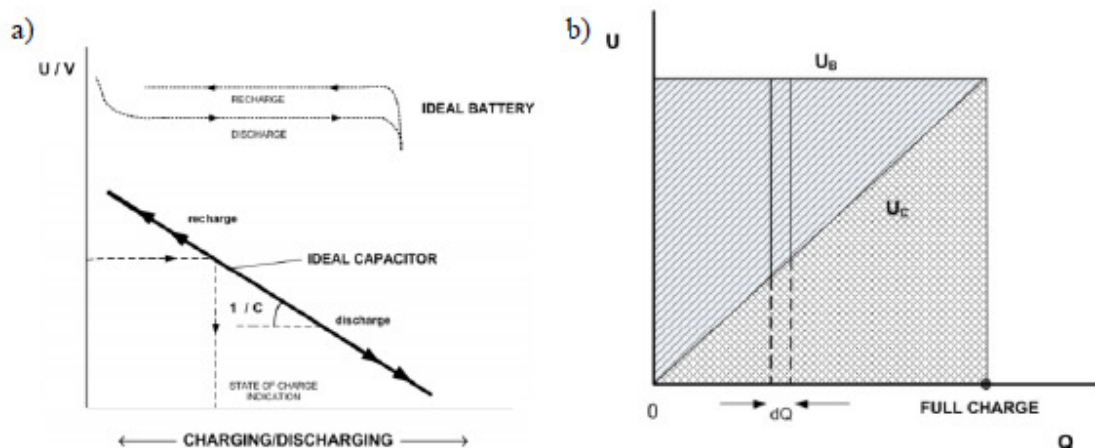
Galvanski članci i superkondenzatori pripadaju skupini elektrokemijskih izvora energije. Način pohrane energije razlikuje se za oboje. S jedne strane superkondenzator pohranjuje energiju fizičkim razdvajanjem naboja, dok galvanski članci (baterije) koriste kemijske reakcije za pohranu energije. Konvencionalni kondenzatori sadrže veću snagu od galvanskih i gorivnih članaka, a manju specifičnu energiju, te su ju u mogućnosti isporučiti znatno brže nego baterija. Superkondenzatori se nalaze između klasičnih kondenzatora i galvanskih članaka uspoređujući ih po mogućnosti isporuke specifične snage i energije. Imaju veću energiju od kondenzatora, a snagu od galvanskih članaka što je vidljivo na slici 2.10. Unutarnji otpor galvanskog članka veći je čak 10 puta od superkondenzatora, a superkondenzatori imaju 10 puta veći otpor nego konvencionalni kondenzatori. [15]



Slika 2.10. Ragoneov dijagram [16]

Baterije i superkondenzatori skladište električnu energiju na različite načine. Pretvorba potencijalno raspoložive kemijske energije odvija se indirektnim putem u električnu kod baterija. Prijenos elektrona odvija se preko dvosloja na kojem se odvijaju Faradejske reakcije oksidacije i redukcije čime ujedno dolazi i do kemijske promjene elektroaktivnog materijala. Prilikom odvijanja tih reakcija dolazi do oslobađanja naboja koji mogu obavljati električni rad prilikom prolaska naboja između dvaju elektroda različitih potencijala. Kod superkondenzatora ne dolazi

do prijenosa elektrona preko međufaze elektroda/elektrolit. Kada na elektrodama postoji razlika potencijala dolazi do nabijanja električnog dvosloja između elektroda. Nabijanjem električnog dvosloja dolazi do razdvajanja naboja i formiranja dvosloja čime dolazi do pohrane energije. Bitna razlika između dva navedena načina pohrane električne energije je u brzini procesa. Pošto kod superkondenzatora ne dolazi do kemijski promjena nego samo do razdvajanja naboja, proces je brz što omogućava superkondenzatoru više od 100 000 ciklusa punjenja i pražnjenja bez da dođe do vidljive promjene na elektrodama. S druge strane, baterije su ograničene na otprilike 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja prilikom čega dolazi do sve većih faznih promjena, a time i do nepovratnih izmjena materijala elektroda. Na slici 2.11. prikazana je razlika punjenja i pražnjenja baterije i superkondenzatora.

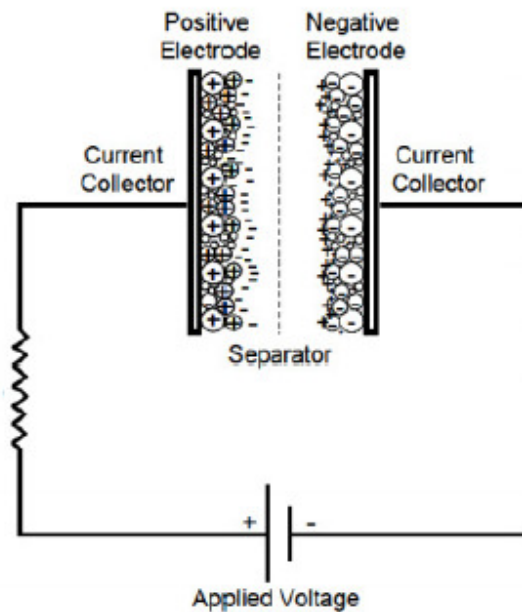


**Slika 2.11.** Prikaz a) razlike punjenja i pražnjenja baterije i kondenzatora i b) energija spremljena u bateriji pri idealnim uvjetima ( $U=U_B$ ) i kondenzatoru kod kojeg se napon mijenja kontinuirano ( $U=U_C$ ;  $W_B = QUB$  za bateriju tj. ;  $W_c=1/2 QUB$ ) [15]

Za idealan slučaj superkondenzatora krivulja punjenja i pražnjenja znatno se razlikuje od baterije, linearno se mijenja. Dakle prilikom punjenja kondenzatora dolazi do konstantnog porasta napona, a pohranjena energija  $W$  ovisi o pohranjenom električnom naboju. Nasuprot tome, baterije tijekom punjenja i pražnjenja pokazuju konstantan napon i vrijednosti pohranjene energije dvostruko veće vrijednosti za isti ćelijski napon. Nadalje, specifična snaga i brzina pražnjenja superkondenzatora znatno su veća u odnosu na baterije. [15]

## 2.9. Superkondenzatori (elektrokemijski kondenzatori)

Superkondenzatori rade po istom principu kao i konvencionalni kondenzatori, međutim kod superkondenzatora je značajno veća aktivna površina elektroda i manji je razmaka među njima. Drugim riječima superkondenzatori imaju puno veće specifične kapacitete,  $C_s$ , te mogu pohraniti značajno veću količinu energije pri istom iznosu napona. [16]



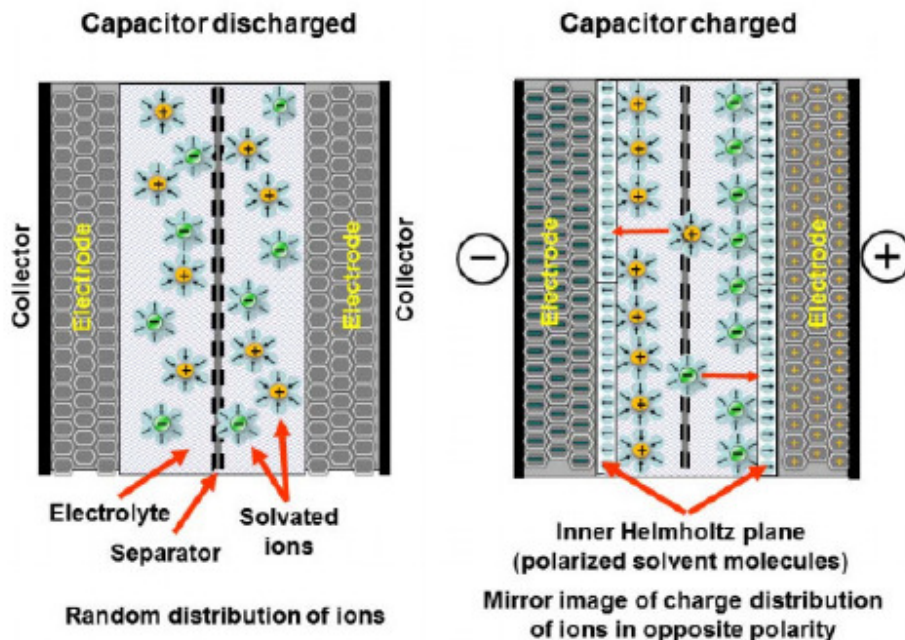
Slika 2.12. Shema superkondenzatora

Superkondenzatori, prema mehanizmu skladištenja naboja, se mogu podjeliti na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore (EDLC), pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore.

### a) Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (EDLC)

EDLC (Electric Double Layer Capacitor) pohranjuje energiju upravo razdvajanjem naboja u elektrokemijskom dvosloju. (slika 2.13.). Oni se najčešće sastoji od dvaju elektroda sačinjenih od aktivnog ugljika ili njegovih derivata (grafena, ugljikovih nanocijevi, ugljikovih vlakana itd.) EDCL se sastoji od elektrolita i dvije elektrode odijeljene separatorom. Djelatna tvar na elektrodama sačinjena je od materijala visoke poroznosti čim se povećava efektivna površina

elektrode. Kao elektrolit mogu biti korištene vodene otopine, organski ili polimerni elektroliti, odabir elektrolita diktira maksimalan radni napon superkondenzatora.



Slika 2.13. Prikaz ispražnjenog (lijevo) i napunjenog (desno) kondenzatora. [16]

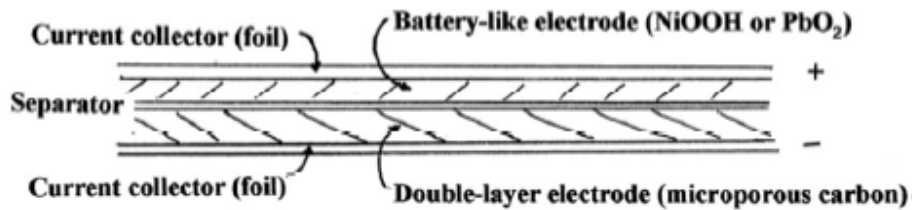
#### b) Elektrokemijski pseudokondenzatori

Za razliku od EDLC uređaja manjeg su specifičnog kapaciteta. Kod pseudokondenzatora se postižu viši kapaciteti. Razlog tome je način pohrane energije. U pseudokondenzatorima na površini elektrode odvijaju se faradejske reakcije. Radi se najčešće o brzim i reverzibilnim redoks reakcijama koje pokazuju pseudokapacitivna svojstva, ali ne dolazi do promjene u strukturi materijala već dolazi do interkalacije iona ili elektroadsorpcije na površinu elektrode. Faradejski prijenos naboja omogućava veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja bez degradacije aktivnog elektrodnog materijala. Najčešće se pripravlja od vodljivog polimera ili metalnog oksida.

#### c) Hibridni superkondenzatori

Predstavljaju kombinaciju pseudokondenzatora i dvoslojnih superkondenzatora (slika 2.14.). Drugim riječima radi se o asimetričnim superkondenzatorima gdje je jedna elektroda sačinjena

od aktivnog ugljika ili grafena, a druga od metalnog oksida ili vodljivog polimera. U hibridnim superkondenzatorima možemo uočiti sinergijski učinak oba materijala, dok se nedostaci pokušavaju minimalizirati korištenjem određenog elektrolita, separatora, narinutog napona itd. Prednost hibridnih kondenzatora je veća gustoća energije koju sadrže, međutim krivulja punjenja i pražnjenja odstupa od idealnog slučaja puno više negoli EDLC ili pseudokondenzatori.



**Slika 2.14.** Shematski prikaz hibridnog električnog superkondenzatora [16]

Kapacitet kondenzatora moguće je opisati jednačbom 4:

Energija koja se može pohraniti u superkondenzatoru,  $W$ , računa se uz pomoć jednačbe 5.:

$$W = \frac{1}{2}CU^2 \quad (5)$$

gdje je  $C$  kapacitet kondenzatora, a  $U$  je napon.

Snaga,  $P$ , omjer je energije,  $E$ , i vremena,  $t$ , vidljivo iz jednačbe 7:

$$P = \frac{W}{t} \quad (6)$$

Snaga se također može izraziti kao veličina koja ovisi o naponu i otporu superkondenzatora:

$$P = \frac{\Delta U^2}{4mR} \quad (7)$$

gdje  $R$  predstavlja ekvivalentni serijski otpor koji uključuje ukupni otpor unutar baterije (otpor elektrolita, otpor separatora, otpor elektroda).

## 2.10. Sastavni dijelovi superkondenzatora

Razvojem tehnologije omogućena je izvedba kondenzatora značajno većih površina elektroda i manjeg razmaka između njih čime je količina energije koju je moguće pohraniti u kondenzator pri jednakom iznosu napona znatno povećana. Superkondenzatori se sastoje od dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su načinjene od visoko vodljivog materijala velike površine. Razdvojene su membranom (separatorom) koja osigurava prolazak iona, no sprječava gibanje elektrona čime se ostvaruje električna izolacija između dvaju elektroda. Razmak između elektroda i sloja iona je nanometarskog iznosa. Osim toga, tehnologija je omogućila male iznose ekvivalentnog serijskog otpora zbog čega je gustoća snage superkondenzatora ostala velika. Pojavom razlike potencijala na elektrodama superkondenzatora dolazi do formiranja električnog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Kako bi se razvio konkurentan superkondenzator ionska vodljivost elektrolita i separatora moraju biti velike, kao i elektronska vodljivost elektroda. Zahtjeva se enormna površina elektroda i mala debljina separatora i elektroda.

### a) Elektrode

Prilikom izrade elektroda superkondenzatora potrebno je koristiti elektrokemijski inertne materijale što većih specifičnih površina kako bi se omogućila što veća površina izmjene naboja. Površina materijala za elektrodu u superkondenzatorima znatno je veća od površine baterija. Najčešće se koriste grafit, ugljična vlakna nanometarskih razina, aktivni ugljen, grafen, grafenski hidrogel, metalni oksidi i vodljivi polimeri za izradu elektroda superkondenzatora. Uz sam materijal od kojeg je sačinjena elektroda često se dodaju i druge tvari koje bi omogućile što bolji kontakt između elektroda i aktivnih tvari na elektrodi. Punjenjem dolazi do pohrane naboja u mikroporama na granici faza elektroda/elektrolit. Da bi se omogućile što veće gustoće snage i energije superkondenzatora (gustoću snage veću od  $1 \text{ kW kg}^{-1}$  i vremensku konstantu manju od  $1 \text{ s}$ ) potrebna je elektroda debljine  $d < 150 \text{ nm}$ , a promjer mikropora morao bi biti  $10\text{-}20 \text{ \AA}$ .



## b) Separator

Kako bi se spriječio kratki spoj dviju kondenzatorskih elektroda koristi se 10  $\mu\text{m}$  tanak, ionski visokoporozan, elektronski nevodljiv separator. Na karakteristike superkondenzatora značajan utjecaj ima i odabir separatora pošto separator omogućava gibanje nabijenih iona s jedne na drugu elektrodu istovremeno sprječavajući elektronski kontakt među elektrodama. Naime upotrebljavaju se određeni separatori za određen elektrolit. Kod superkondenzatora s organskim elektrolitom potrebno je odabrati polimerni ili papirni separator, dok prilikom korištenja vodenog elektrolita preferira se korištenje keramičkih separatora ili separatora sa staklenim vlaknima. Najčešće se koriste celulozni separator i separator ojačan polimernim vlaknima.

## c) Elektrolit

Moguće je koristiti čvrst ili tekuć elektrolit za izradu superkondenzatora te zavisno o odabiru elektrolita radni napon varira 1,2 – 3,2 V. Također poželjno je da su koncentracije elektrolita što veće. Elektrolit može biti vodenog ili organskog podrijetla. Organski elektroliti češće su korišteni zbog velikog radnog napona kojeg mogu doseći (čak do 2,5 V) što im omogućava postizanje do četiri puta veće gustoće energije od superkondenzatora s tekućim elektrolitom. Vodeni elektroliti sadrže znatno niži radni napon (do 1,25 V) međutim ekološki su puno prihvatljiviji. Od najpoznatijih tekućih elektrolita koriste se sumporna kiselina i kalijev hidroksid. Ukoliko aplikacija zahtjeva veliku gustoću snage izvora organski elektroliti ne pokazuju dobar izbor zbog niže vodljivosti elektrolita. Kako bi se omogućio rad na što višim naponima potrebno je koristiti elektrolit visoke vodljivosti i visoke elektrokemijske stabilnosti. [13, 17]

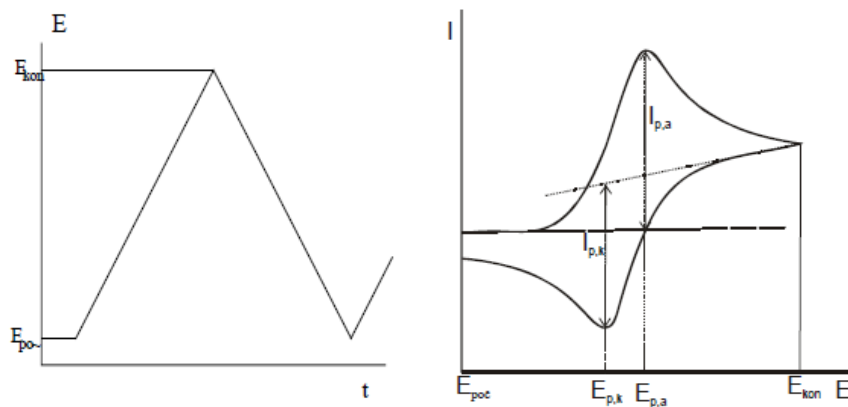
## 2.11. Metode karakterizacije

### 2.11.1. Ciklička voltametrij

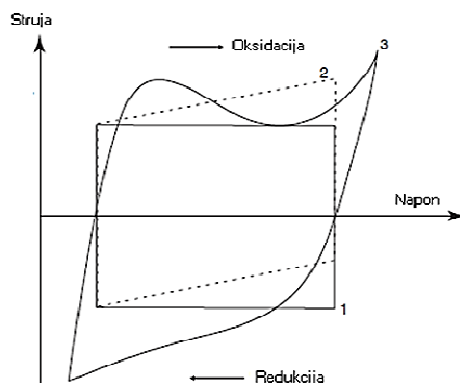
Jedna od najčešće korištenih metoda za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja je ciklička voltametrij. Ta metoda daje brzo informacije o termodinamici redoks procesa, kinetici heterogenih reakcija prijenosa elektrona i o adsorbiranim procesima.

Ciklički voltamogram se dobiva primjenom linearnog promjenjivog potencijala, na radnu elektrodu, što predstavlja signal pobude. Narinuti potencijal dovodi do oksidacije ili redukcije elektroaktivne specije u otopini, što rezultira signalom odziva odnosno strujom koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Struja je proporcionalna koncentraciji elektroaktivne specije u otopini. Osnovni princip metode je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala,  $E_{poč}$ , do konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i natrag. (Slika 2.16.a).

Rezultati ovakve linearne trokutaste pobude, elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja ( $I-E$  krivulja). Signal odziva cikličke voltametrije za reverzibilnu reakciju redoks para koji se nalazi u otopini ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom (Slika 2.16.b). Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako vrlo brze tako i spore elektrodne reakcije.



**Slika 2.16.** Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji

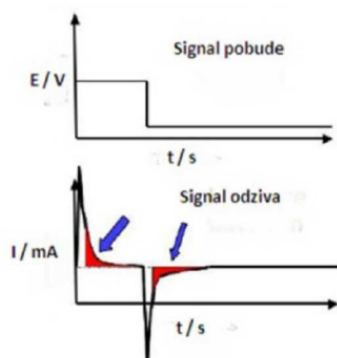


**Slika 2.17.** Ciklički voltamogram za: **1.** idealno kapacitivno ponašanje, **2.** kapacitivno ponašanje s izraženim otporom, **3.** pseudokapacitivno ponašanje

Kapacitivno ponašanje koje se dobiva uslijed nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja može se također opisati ovom metodom. Pri tome se u slučaju idealnog kapacitivnog ponašanja dobiva odziv opisan krivuljom 1 na Slici 2.17. Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije kapacitivnog odziva što je prikazano krivuljom 2. Materijali koji prilikom odvijanja redoks reakcije imaju sličan odziv kao sustavi u kojima dolazi do nabijanja i izbijanja dvosloja nazivaju se pseudokapacitivnima i njihovo ponašanje je ilustrirano krivuljom 3. [19]

### 2.11.2. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena (Slika 2.18.). Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsni signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću padaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal  $E_2$  dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. [20]



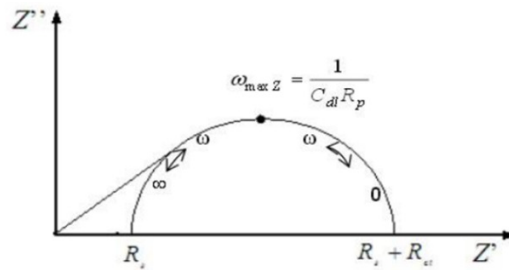
**Slika 2.18.** Shema dijagrama amperometrijskog mjerenja

### 2.11.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je nedestruktivna tehnika *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Jedna je od najmoćnijih metoda dostupnih u elektrokemiji danas i koristi se u svakom tehničkom sektoru, medicini, te mnogim područjima. [21] Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. [22] Kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule pa vrijedi jednačina 8.:

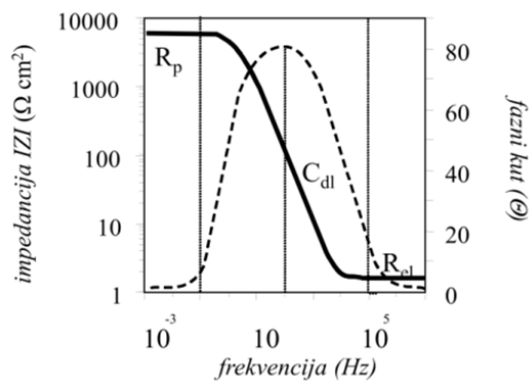
$$E = I * Z \quad (8)$$

$Z$  u jednačini predstavlja impedanciju koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuju se Nyquistovim i Bodeovim dijagramima.



**Slika 2.19.** Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [23]

Prikaz elektrokemijskih impedancijskih podataka kao ovisnost imaginarnog dijela impedancije,  $Z''$ , o realnom dijelu,  $Z'$ , za svaku pojedinu frekvenciju je poznat kao Nyquistov prikaz.



**Slika 2.20.** Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [23]

Bodeov dijagram daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $Z$  i faznog kuta,  $\varphi$  o logaritmu frekvencije,  $f$ . [23]

Prednosti Nyquistovog prikaza :

- jednostavno određivanje vrijednosti otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja
- moguće je uspoređivati rezultate dva odvojena eksperimenta koji se razlikuju samo u poziciji referentne elektrode
- naglašene su komponente kruga koje su spojene u seriju

Nedostaci Nyquistovog prikaza:

- vrijednosti frekvencije se ne vide iz prikaza

Prednosti Bodeovog prikaza:

- ovisnost impedancije i faznog kuta o frekvenciji je vidljiva
- osi su u logaritamskom obliku da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija, što ima prednosti kad impedancija značajno ovisi o frekvenciji, kao što je to slučaj sa kapacitetom.

#### **2.11.4. UV/Vis spektroskopija**

UV/Vis spektroskopija je tehnika koja omogućava određivanje koncentracije anorganskih i organskih tvari u otopini. Kao takva, UV/Vis spektroskopija se koristi u nastavi, istraživačkim i analitičkim laboratorijima za kvantitativnu analizu svih molekula koje apsorbiraju ultraljubičasto i vidljivo elektromagnetsko zračenje. UV/Vis spektrometri mogu se koristiti za mjerenje apsorbancije ultraljubičaste ili vidljive svjetlosti uzorka, bilo na samo jednoj valnoj duljini ili određenom rasponu valnih duljina u spektru.[24]

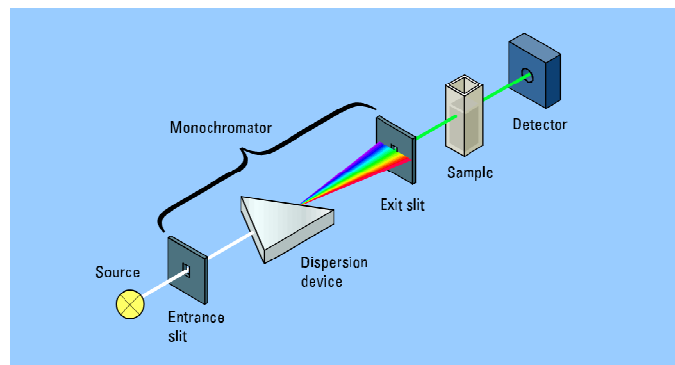
Intenzitet elektromagnetskog zračenja,  $I_0$ , smanjuje se prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar, a mijenja se s valnom duljinom. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz

uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona (jednadžba 9) :

$$A = \log_{10} (I_0/I) \quad (9)$$

Gdje je  $A$ , apsorbancija,  $I_0$  intenzitet upadnog elektromagnetskog zračenja,  $I$  intenzitet izlaznog elektromagnetskog zračenja.

Osnovni dijelovi spektrofotometra su: izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom,  $I_0$ , se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenata s dva snopa upadni snop se dijeli na dva dijela prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop,  $I_0$ , a drugi prolazi kroz uzorak,  $I$ . Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti te plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je najčešće širine 1 cm i napravljena je od kvarca. [25]



**Slika 2.21.** Prikaz UV/Vis spektrometra [26]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema otopina

U ovom radu provedena je sinteza i ispitivanje 2 seta različitih slojeva vodljivog polimera PEDOT i kompozita PEDOT/grafen u prisustvu površinski aktivne tvari. U prvom setu ispitivanja sinteze korištena je otopina površinski aktivne tvari otopina SDS, a u drugom setu otopina PSS. U svim slučajevima ispitivanje polimera provedeno je u otopini 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl. Korištene otopine pripremljene su iz kemikalija analitičke čistoće i redestilirane vode. Popis korištenih kemikalija i otopina se nalazi u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Popis korištenih kemikalija i otopina.

Kemikalije	Otopine	Proizvođač
Natrijev dodecilsulfat (SDS)	0,01 mol dm <sup>-3</sup>	Sigma Aldrich, Kina
poli(4-stiren sulfonat) (PSS)	0,01 mol dm <sup>-3</sup>	Acros Organics, SAD
Kalijev klorid (KCl)	0,1 mol dm <sup>-3</sup>	Lach-Ner, Češka
3,4-etilendioksitiofen (EDOT)	0,02 mol dm <sup>-3</sup>	Acros Organics, SAD
Grafenov oksid (GO)	2 mg ml <sup>-1</sup>	Graphenea, Španjolska

#### 3.2. Aparatura

Aparatura korištena u ovom radu sastojala se od slijedećih dijelova (slika 3.1.):

- elektrokemijska ćelija - troelektrodni sustav
- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- stolno računalo: program za cikličku voltometriju i program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju

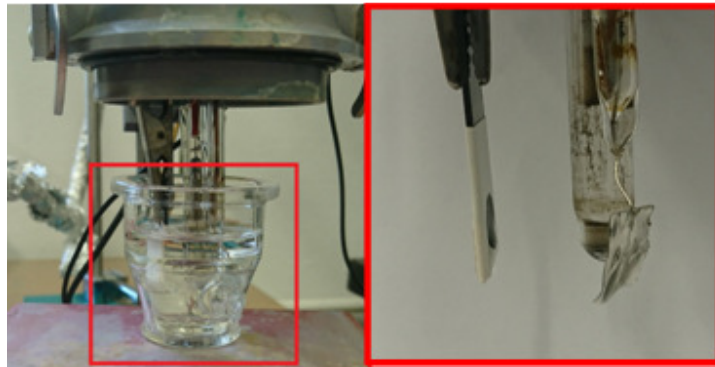




**Slika 3.1.** Potenciostat korišten u radu

Troelektrodni sustav sastojao se od (slika 3.2.):

- radne elektrode – staklasti ugljik (GC) (krug površine  $0,254 \text{ cm}^2$ )
- protuelektrode - Pt lim
- referentne elektrode - zasićena kalomel elektroda (ZKE)



**Slika 3.2..** Radna elektroda i troelektrodni sustav

Radna elektroda je prije svake sinteze sloja oprana, polirana prahom glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $d=0,01 \mu\text{m}$ ), isprana redestiliranom vodom te odmaščena u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji.

### 3.3. Sinteza sloja

Slojevi su sintetizirani elektrokemijskim putem na elektrodi od staklastog ugljika (slika 3.3.) pri konstantnom potencijalu pomoću metode kronoamperometrije. Uvjeti sinteze za danu metodu prikazani su u tablici 3.2.

**Tablica 3.2.** Uvjeti sinteze slojeva

SUSTAV	UVJETI SINTEZE	
	Potencijal	Vrijeme
PEDOT	1,0 V	300 s
PEDOT/GO	1,0 V	300 s
rGO/PEDOT/GO	1,0 V	300 s

Sinteza elektrode, PEDOT, provedena je elektrokemijskom tehnikom kronoamperometrijom. Sustav je pripremljen tako da je u 5 mL otopine površinski aktivne tvari koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  dodano  $10 \text{ }\mu\text{L}$  EDOT monomera kako bi se dobila koncentracija  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ . Elektrokemijska sinteza kompozitnog sloja PEDOT/GO provodila se u  $2,5 \text{ mL}$   $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  površinski aktivne tvari uz dodatak  $2,5 \text{ mL}$  GO koncentracije  $2 \text{ mg mL}^{-1}$  i  $10 \text{ }\mu\text{L}$  EDOT monomera kako bi se dobila koncentracija  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ .

rGO/PEDOT/GO sustav pripremljen je na način da se najprije na pripremljenu GC elektrodu nakapa i osuši pod IR lampom  $14 \text{ }\mu\text{L}$  GO koncentracije  $2 \text{ mg mL}^{-1}$ . Zatim se na osušen GO sintetizira sloj PEDOT/GO prema prethodno opisanoj proceduri. Time se dobije isti sustav kao PEDOT/GO samo na drugoj podlozi, u ovom slučaju GO podloga koja se naknadno elektrokemijskim putem reducira u reducirani grafenov oksid (rGO). Navedena redukcija GO provedena je pri uvjetima od  $-1,04 \text{ V}$ , u trajanju od  $600 \text{ s}$ , metodom kronoamperometrije.



**Slika 3.3.** Elektroda pripremljena za sintezu

### **3.4. Ispitivanje sintetiziranih slojeva**

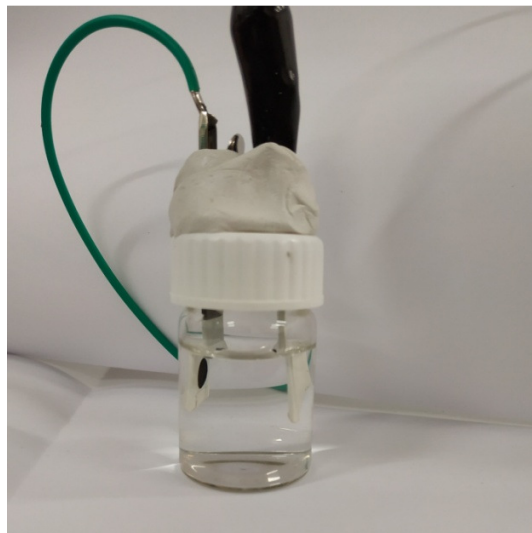
Za ispitivanje sintetiziranih slojeva korištene su metoda cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije u otopini kalijevog klorida ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Ciklička voltametrija provodila se pomoću odgovarajućeg programa (EG&G Princeton Applied Research, model 263A). Primjenjivani su potencijali u rasponu  $-0,9 - 0,6 \text{ V}$ ,  $-0,6 - -0,2 \text{ V}$ ,  $-0,2 - 0,2 \text{ V}$  i  $0 - 0,8 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i 2 ciklusa. Slojevi su ispitivani pri istim uvjetima prije i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je pri sobnoj temperaturi na računalno upravljanoj aparaturi korištenjem potenciostata (EG&G Princeton Applied Research, model 263A), detektora frekvencije (EG&G Princeton Applied Research, model 5210) i elektrokemijskog impedancijskog softvera (model 398). Mjerenja su provedena u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz uz izmjeničnu komponentu napona  $\pm 5 \text{ mV}$ . Mjerila se samo radna elektroda nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

### 3.5. Ispitivanje superkondenzatora

Prije nego smo krenuli sa ispitivanjima superkondenzatora najprije ga je bilo potrebno sastaviti. Umjesto bužira koristili smo staklenu bočicu ispunjenu elektrolitom KCl koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a elektrode pričvrstili na vrhu čepa tako da su fizički odvojene i uronjene u elektrolit (Slika 3.4.).



Slika 3.4. Superkondenzator sastavljen u bočici

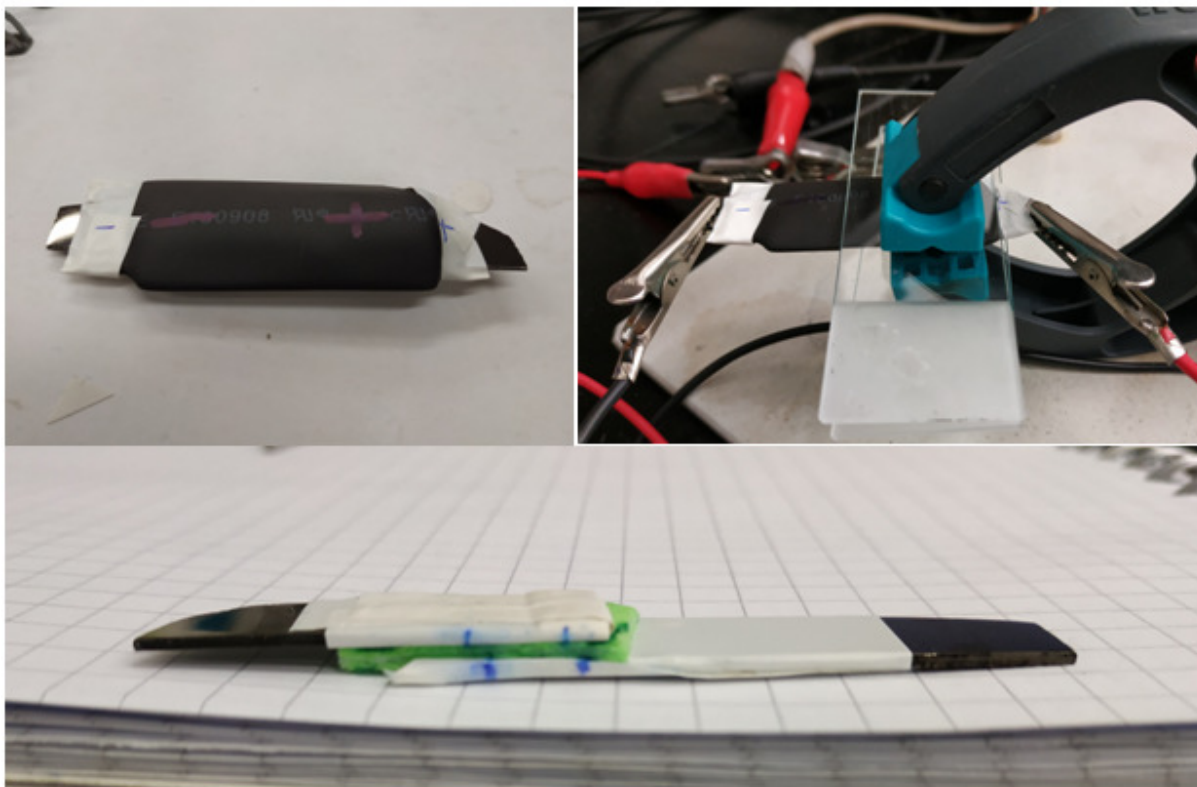
Ciklička voltometrija u dvoelektrodnom sustavu provodila se pri sljedećim uvjetima:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = 0 \text{ V}$
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$
- brzinama potencijala:  $v = 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500 \text{ mV s}^{-1}$

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provodila se pri naponu  $0 \text{ V}$  u rasponu frekvencija od  $100 \text{ kHz}$  do  $10 \text{ mHz}$ . Mjerenje se provodila prije i nakon  $1000$  ciklusa punjenja/praznjenja.

### 3.6. Sastavljanje superkondenzatora u polimernom kućištu

Sustav PEDOT/GO rađen s PSS ispitan je također na način da su elektrode smještene u bužir te razdvojene separatorom (Slika 3.5.).



**Slika 3.5.** Gore lijevo: sklopljeni superkondenzator u bužiru, gore desno: ispitivanje superkondenzatora, dolje: dvije elektrode odvojene separatorom

### 3.7. Galvanostatsko nabijanje / izbijanje superkondenzatora

1000 ciklusa galvanostatskog nabijanja / izbijanja provodilo se pri uvjetima konstantne gustoće struje koja je iznosila  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ . Korišten potencijostat/galvanostat Autolab (slika 3.6.). Tijekom kronopotencijometrije dolazi do punjenja/praznjenja superkondenzatora kroz 1000 ciklusa.

Struja nabijanja/izbijanja određuje se iz mase sintetiziranog sloja na radnoj elektrodi za pojedini superkondenzator prema jednadžbi 8.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (8)$$

gdje su  $m$ , masa sintetiziranog sloja,  $I$ , struja,  $t$ , vrijeme,  $M$ , molarna masa EDOT monomera,  $n$ , broj elektrona koji sudjeluju u reakciji,  $F$ , Faradayeva konstanta.

Sustave s PSS je podvrgnut galvanostatskim ciklusima punjenja/pražnjenja pri većim strujama. Mase sintetiziranih slojeva i vrijednosti struja pri kojima smo proveli ispitivanja prikazane su u tablici 3.3.

**Tablica 3.3.** Mase sintetiziranih slojeva i vrijednosti struja punjenja/pražnjenja

Naziv elektrode	Otopina	Podloga	Masa, mg	Gustoća struje, A g <sup>-1</sup>
PEDOT	EDOT+PSS	GC	0,029	6,0
PEDOT/GO	EDOT+PSS+GO	GC	0,033	6,0



**Slika 3.6.** Potencijostat/galvanostat Autolab

## 4. REZULTATI

### 4.1. Sinteza slojeva

Ispitivali smo 2 sustava, PEDOT sintetiziran uz osnovni elektrolit SDS i PEDOT sintetiziran u osnovnom elektrolitu PSS. U tablicama 4.1. i 4.2. prikazane su mase sintetiziranog sloja PEDOT na radnoj elektrodi uz prisustvo SDS kao površinski aktivne tvari, dok su u tablici 4 prikazani isti sustavi, ali uz prisustvo PSS.

**Tablica 4.1.** Mase sintetiziranih slojeva PEDOT u osnovnom elektrolitu **SDS**

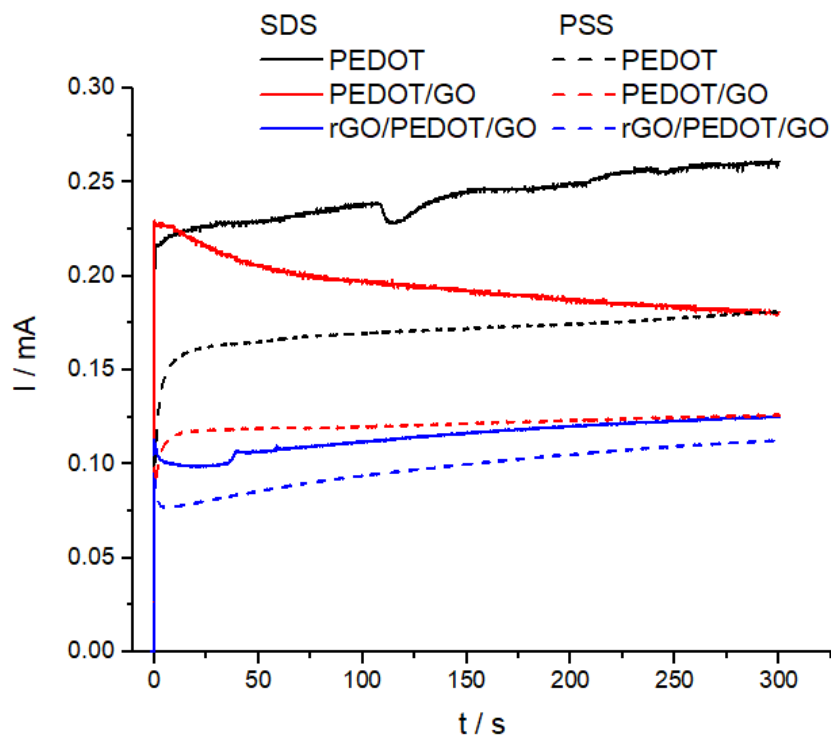
Naziv elektrode	Sloj	*Masa sloja / mg
PEDOT	PEDOT	0,053
PEDOT/GO	PEDOT+GO	0,042
rGO/PEDOT/GO	PEDOT+GO	0,025

\*Masa je izračunata prema jednadžbi 8.

**Tablica 4.2.** Mase sintetiziranih slojeva PEDOT u osnovnom elektrolitu **PSS**

Naziv elektrode	Sloj	*Masa sloja / mg
PEDOT	PEDOT	0,037
PEDOT/GO	PEDOT+GO	0,027
rGO/PEDOT/GO	PEDOT+GO	0,021

\*Masa je izračunata prema jednadžbi 8.



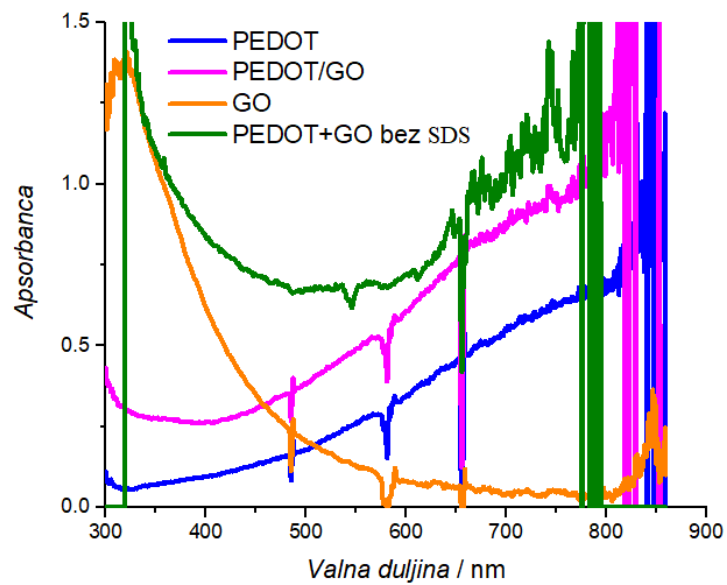
**Slika 4.1.** Kronoamperometrijski odazivi zabilježeni tijekom sinteze raznih slojeva

Na slici su prikazani kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteza. Sinteza je provedena anodnom polarizacijom GC elektrode pri potencijalu 1.0 V u trajanju od 300 sekundi.

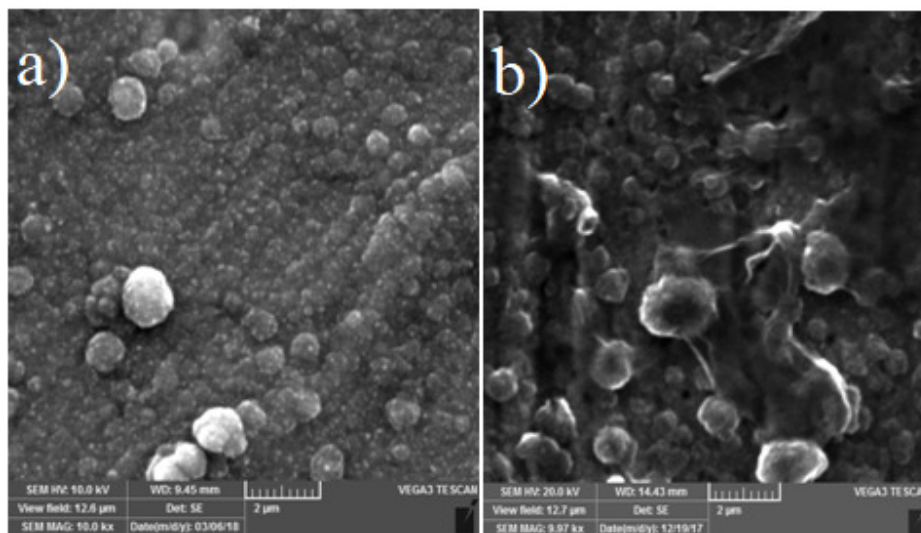
#### 4.2. Morfologija slojeva

Ugradnju GO u strukturu vodljivog polimera dokazali smo korištenjem metoda UV/Vis spektroskopije i SEM. Na slici 4.2. vidljiv je porast apsorbancije na oko 350 nm koji nam ukazuje na prisutnost GO u strukturi vodljivog polimera. Na slikama 4.3. dobivenim SEM metodom vidljiva je karakteristična naborana grafenska struktura unutar polimerne matrice.





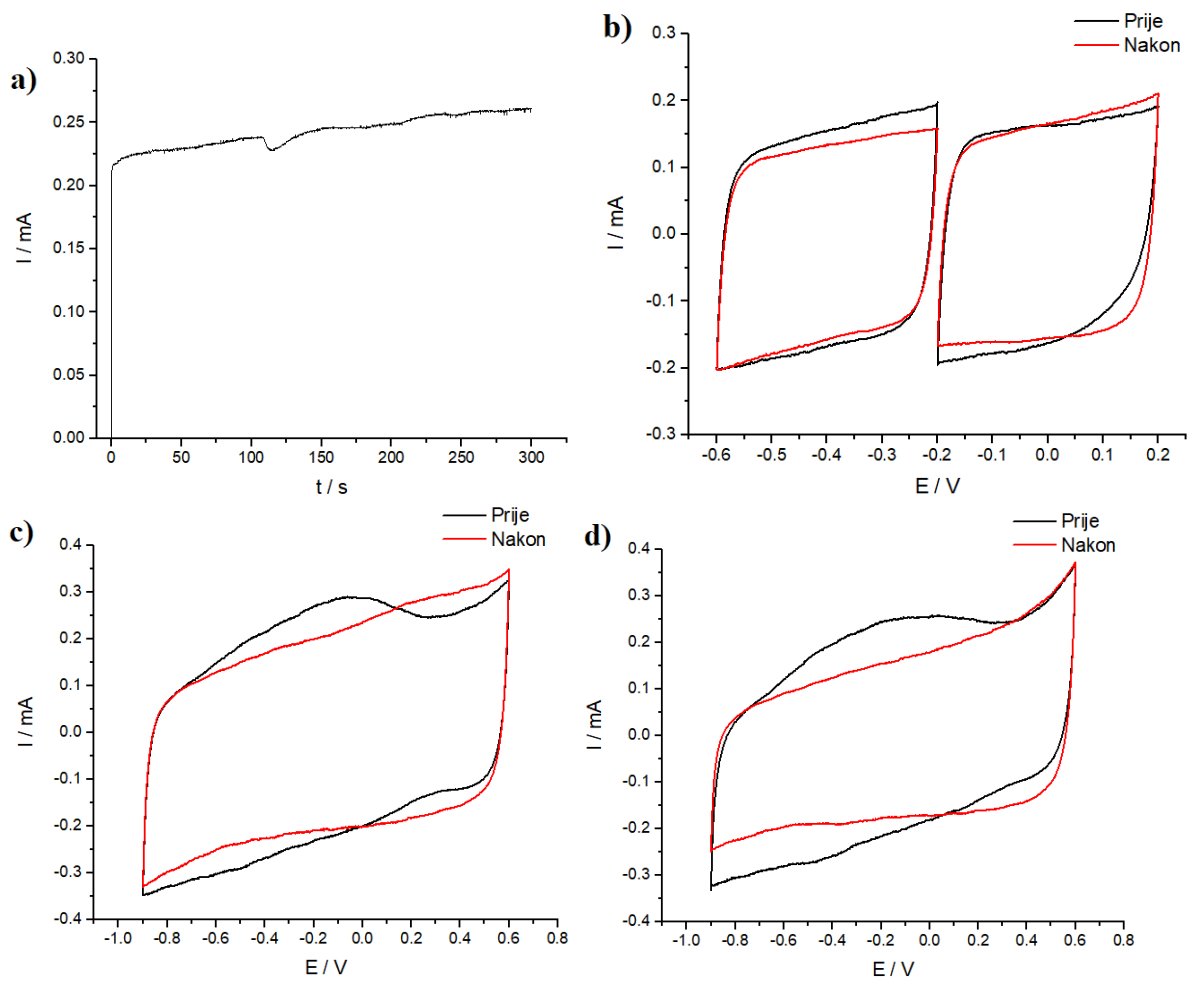
**Slika 4.2.** UV/Vis spektar za PEDOT slojeve sintetiziran u otopini SDS bez GO (plava) i uz GO (ružičasta), PEDOT sloj sintetiziran u otopini GO (zelena) i čisti GO (narančasta).



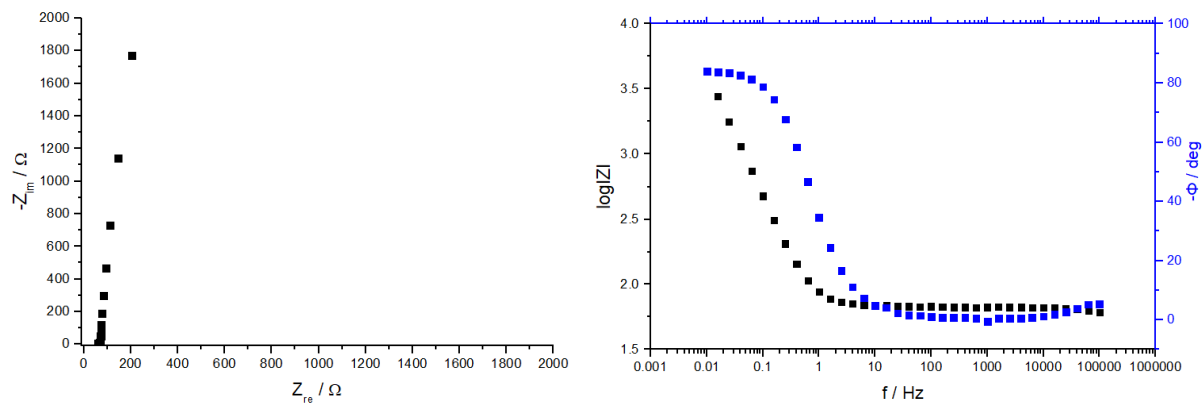
**Slika 4.3.** SEM mikrografija PEDOT sloja sintetiziranog u otopini SDS a) koja ne sadži GO i b) koja sadži GO.

### 4.3. Elektrokemijska ispitivanja slojeva

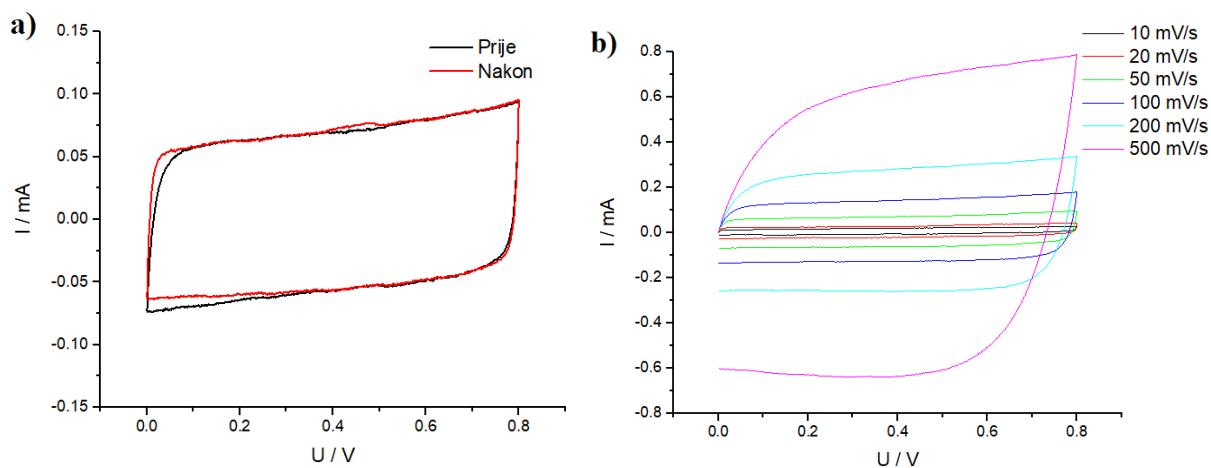
#### 4.3.1. Rezultati ispitivanja PEDOT elektrode sintetizirane u otopini SDS



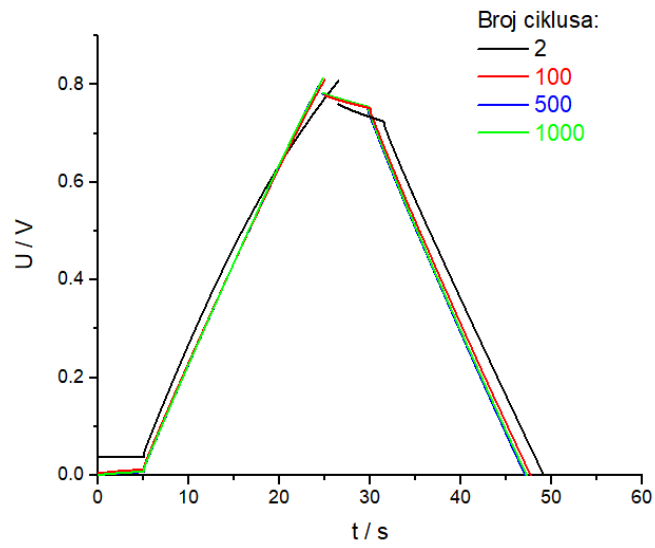
**Slika 4.4.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/pražnjenja superkondenzatora.



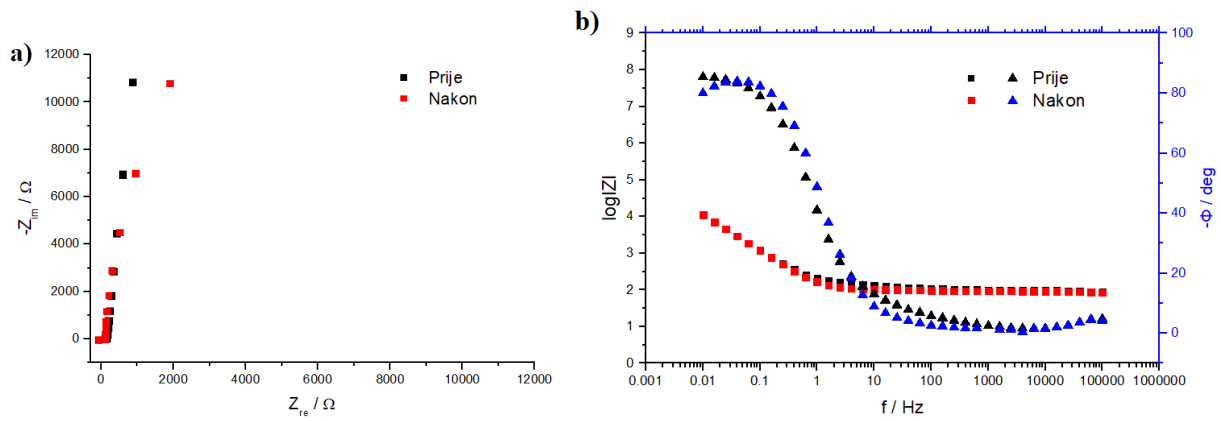
Slika 4.5. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT elektrodu kod 0 V.



Slika 4.6. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT a) prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala

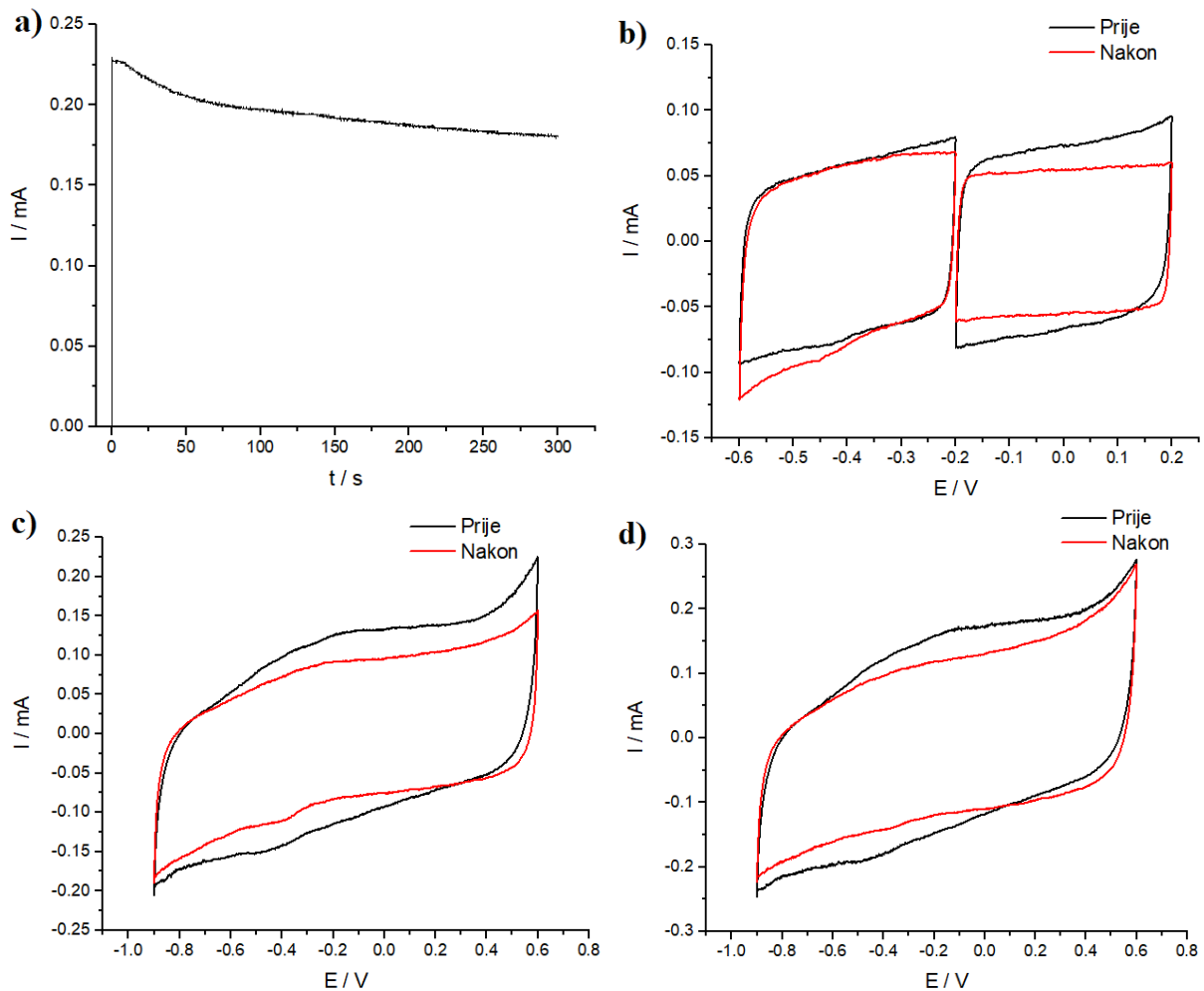


**Slika 4.7.** Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .

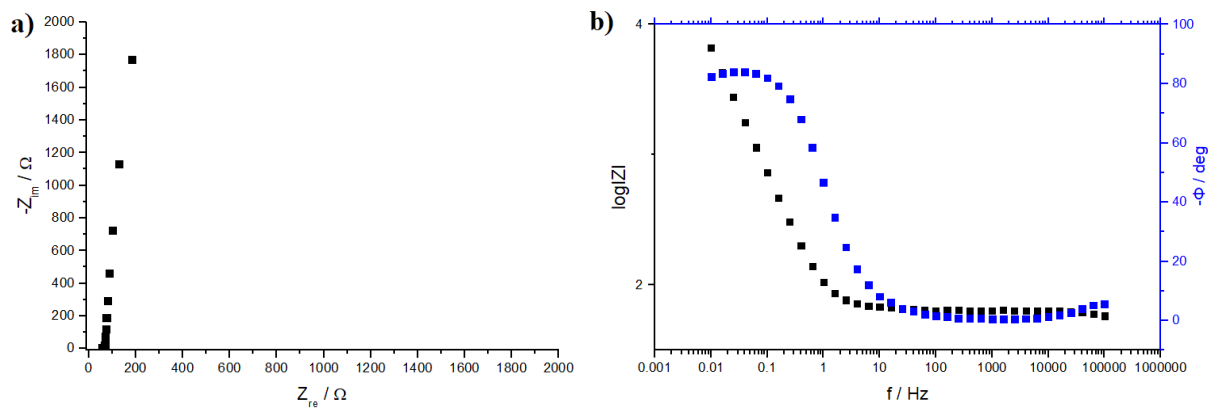


**Slika 4.8.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/praznjenja.

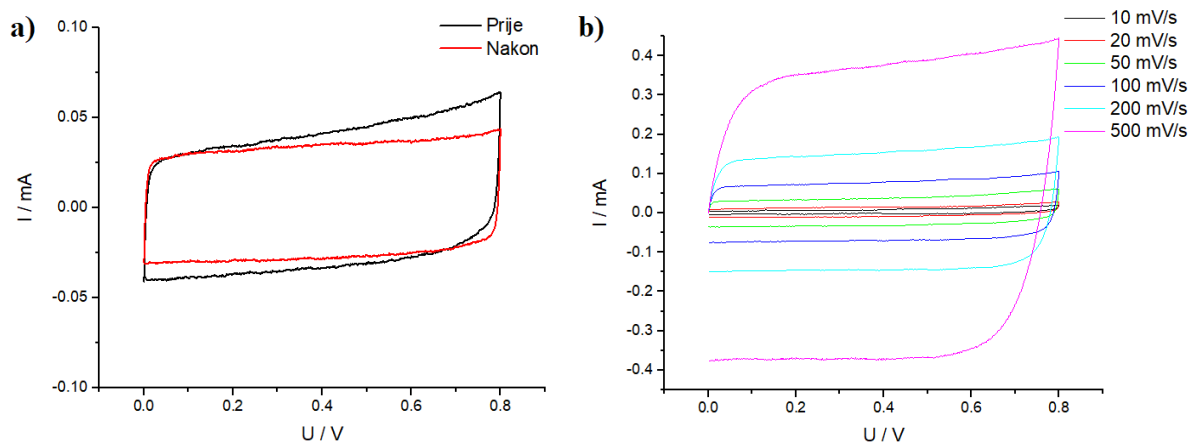
### 4.3.2. Rezultati ispitivanja PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini SDS



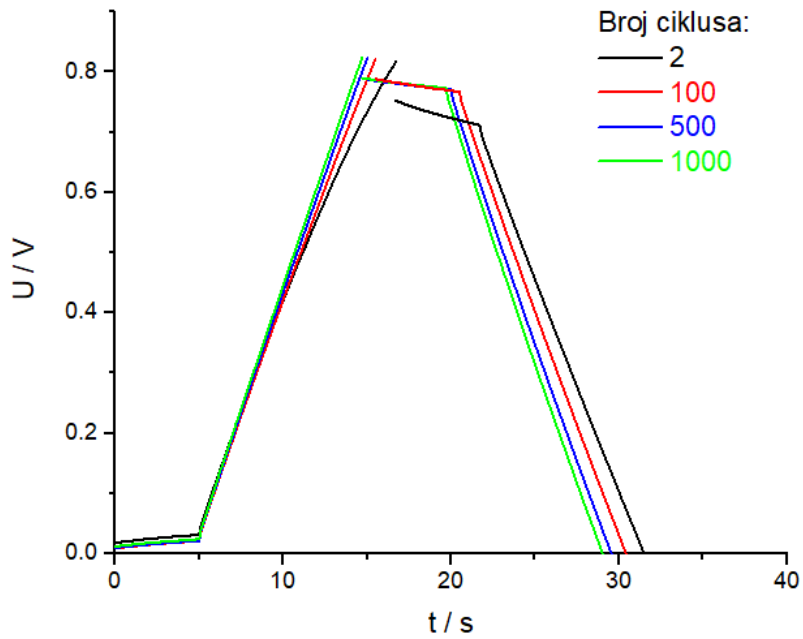
**Slika 4.9.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT/GO sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT/GO sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/praznjenja superkondenzatora.



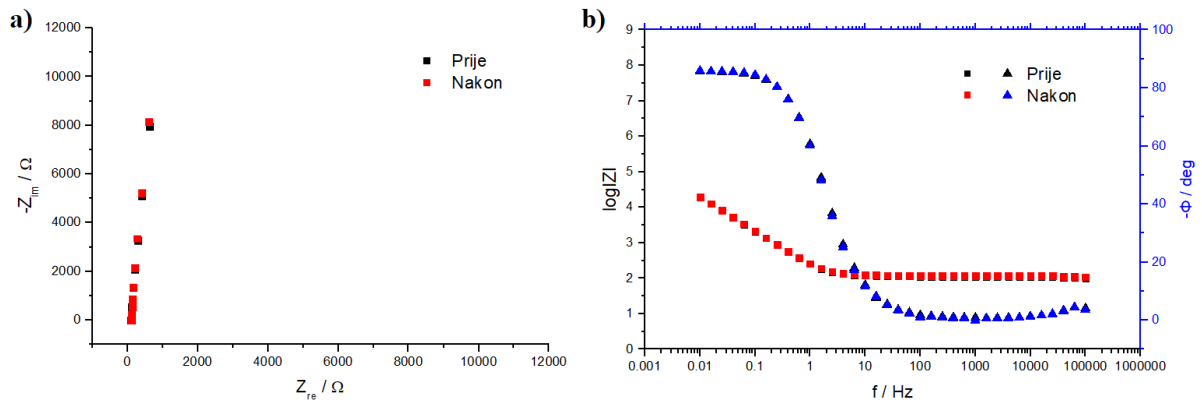
**Slika 4.10.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT/GO elektrodu kod 0 V



**Slika 4.11.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT/GO a) prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala

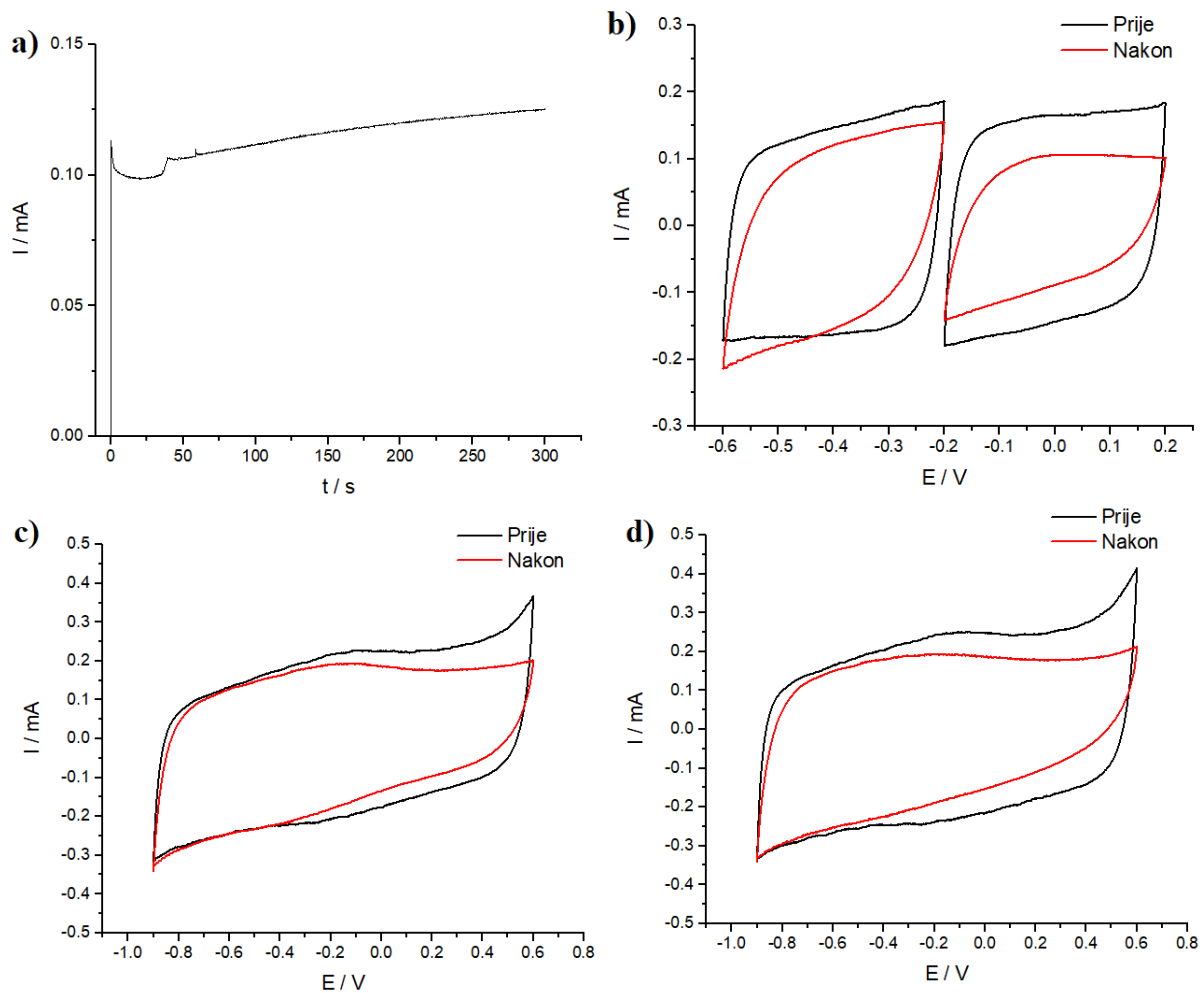


Slika 4.12. Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT/GO kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



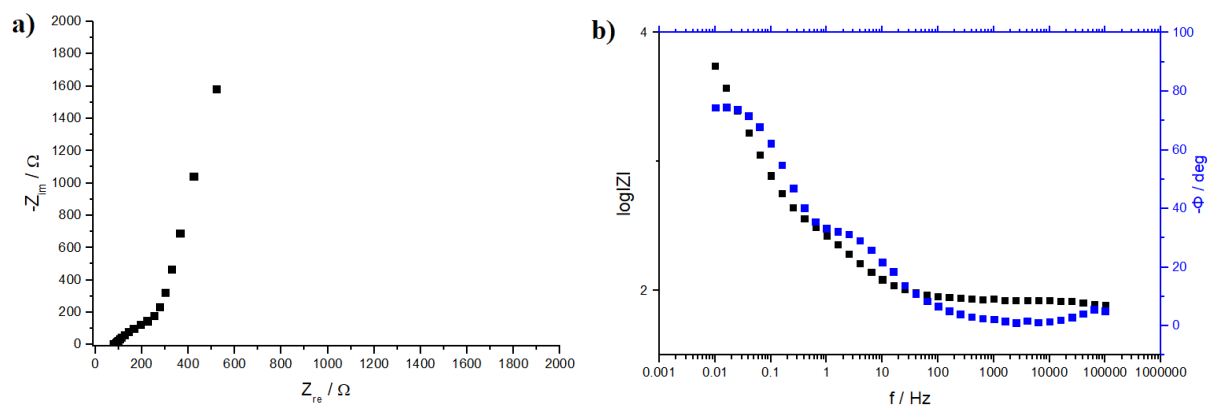
Slika 4.13. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT/GO zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/pražnjenja.

### 4.3.3. Rezultati ispitivanja rGO/PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini SDS

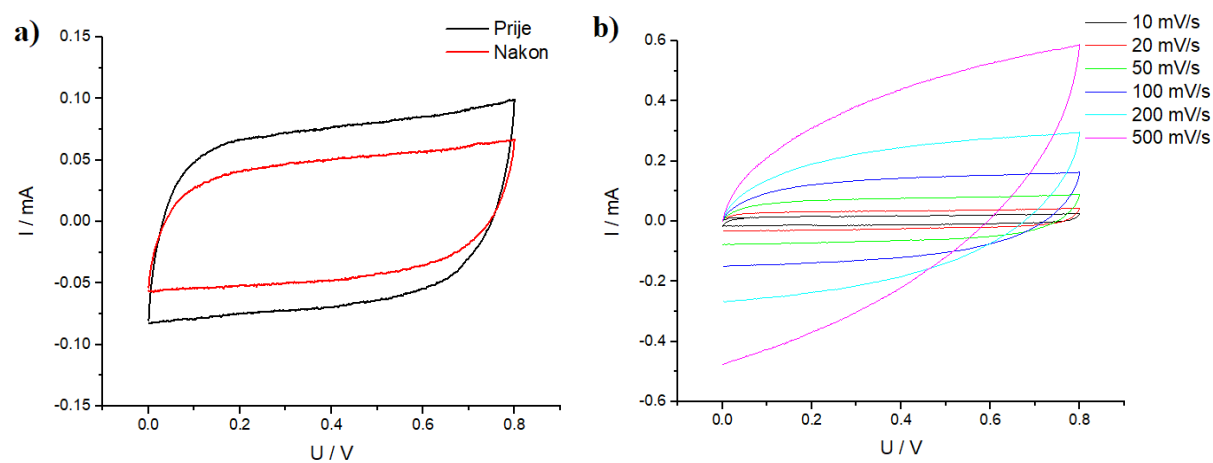


**Slika 4.14.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze rGO/PEDOT/GO sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za rGO/PEDOT/GO sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/praznjenja superkondenzatora.

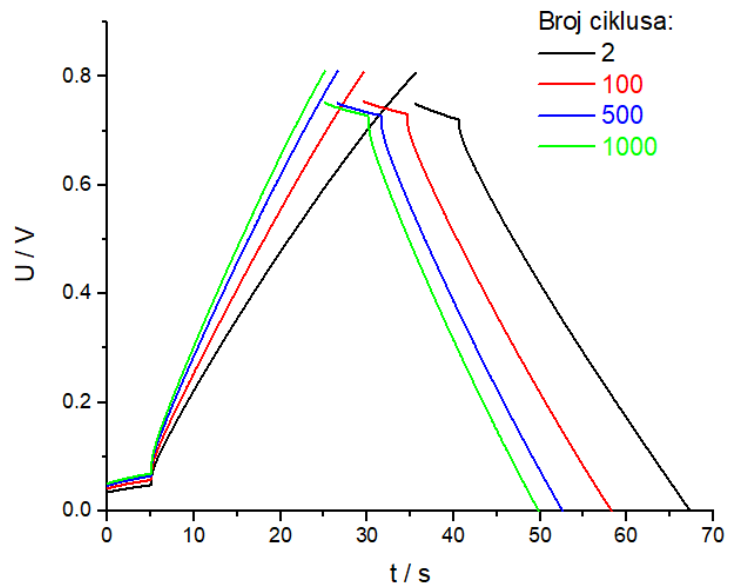




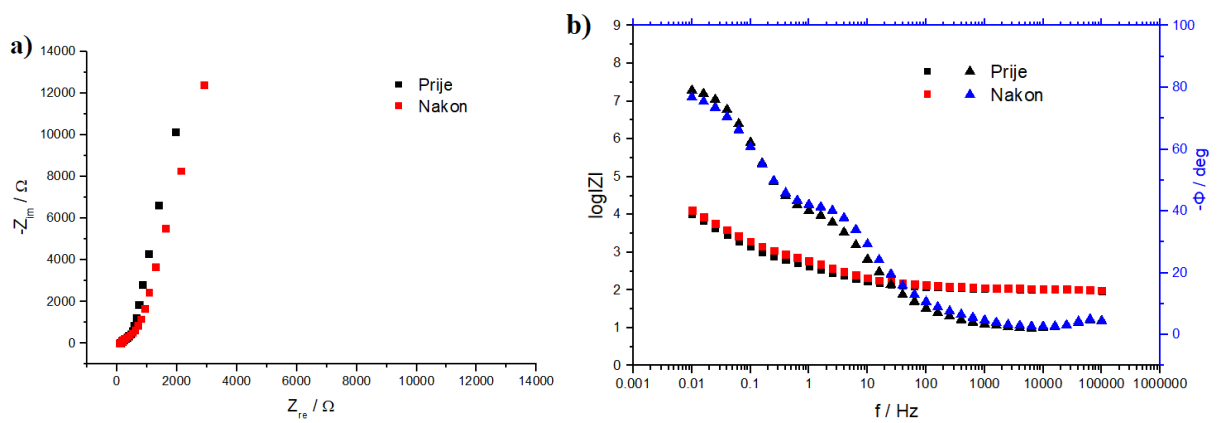
Slika 4.15. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za rGO/PEDOT/GO elektrodu kod 0 V



Slika 4.16. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator rGO/PEDOT/GO a) prije i nakon punjenja/praznjenja i b) za različite brzine promjene potencijala

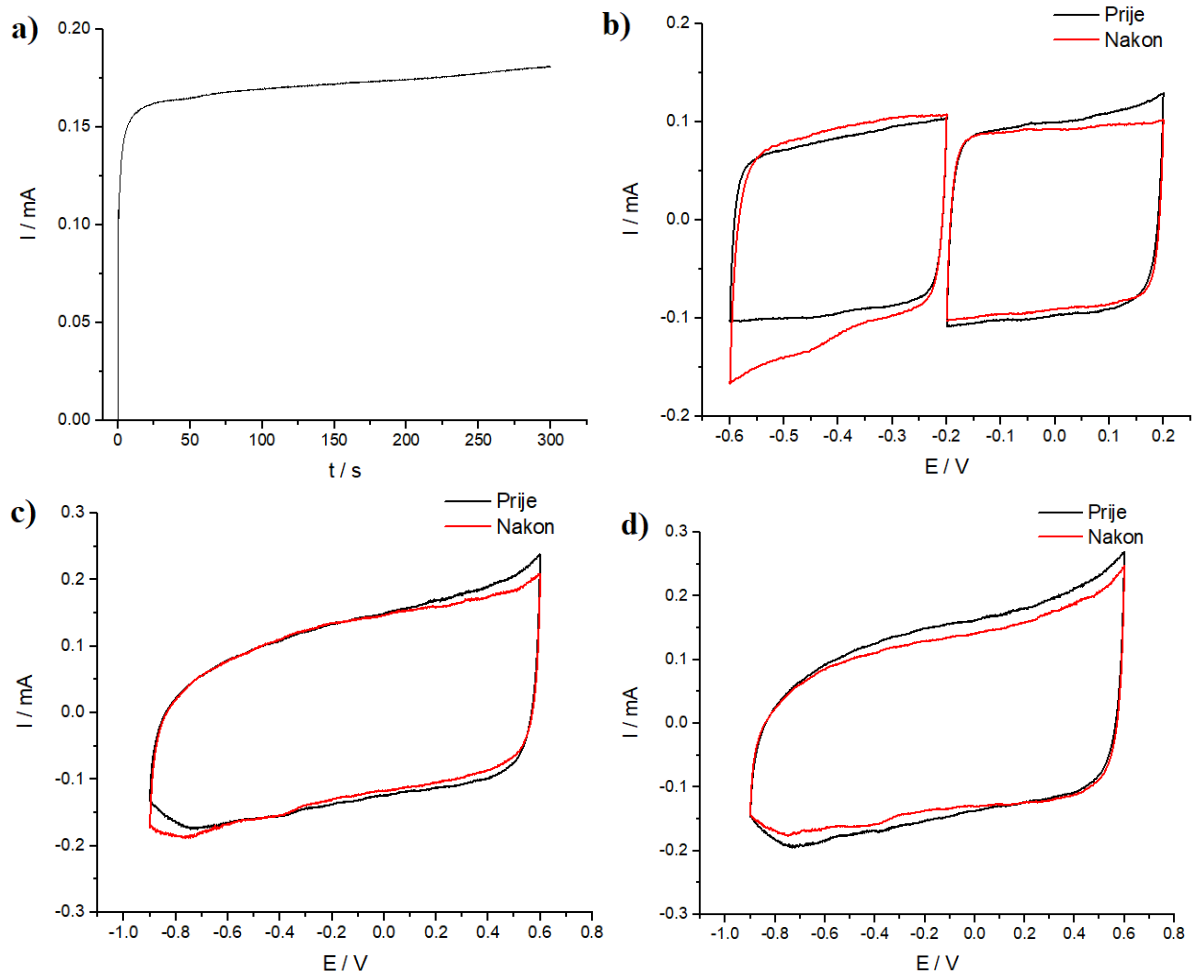


**Slika 4.17.** Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator rGO/PEDOT/GO kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .

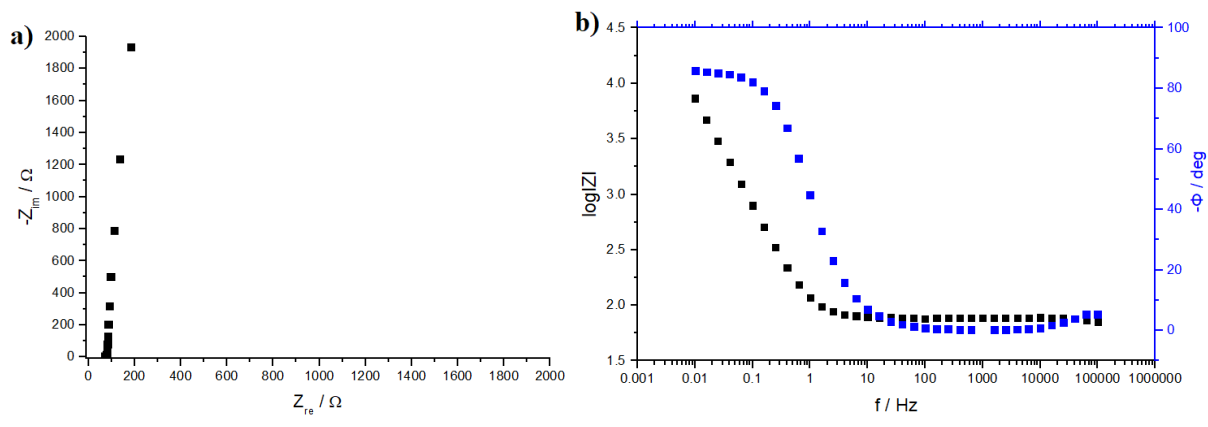


**Slika 4.18.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator rGO/PEDOT/GO zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/praznjenja.

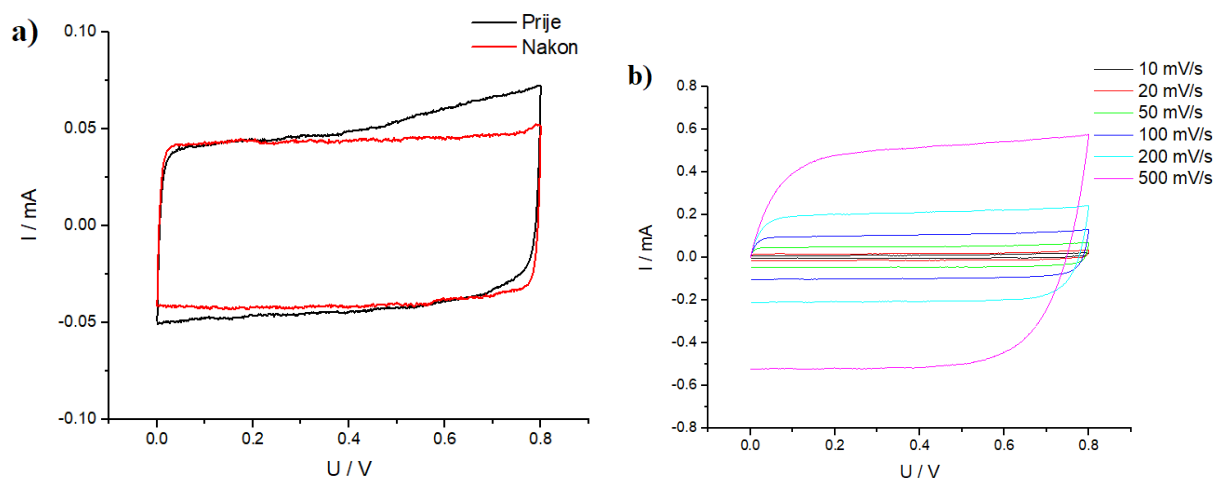
#### 4.3.4. Rezultati ispitivanja PEDOT elektrode sintetizirane u otopini PSS



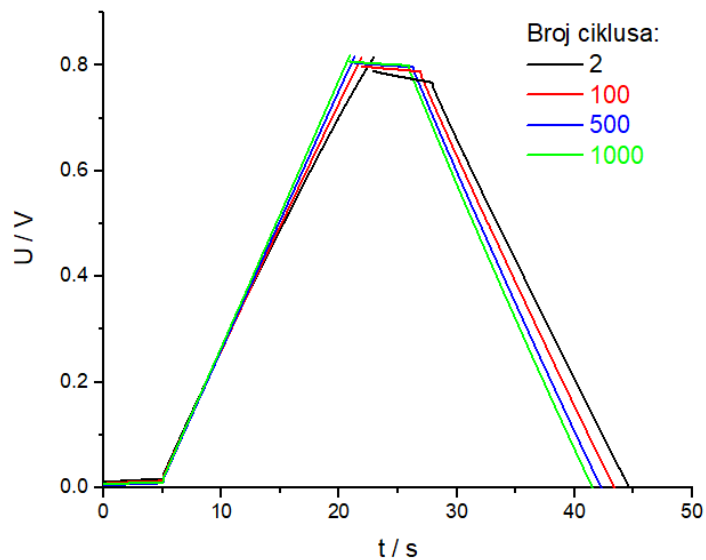
**Slika 4.19.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/praznjenja superkondenzatora.



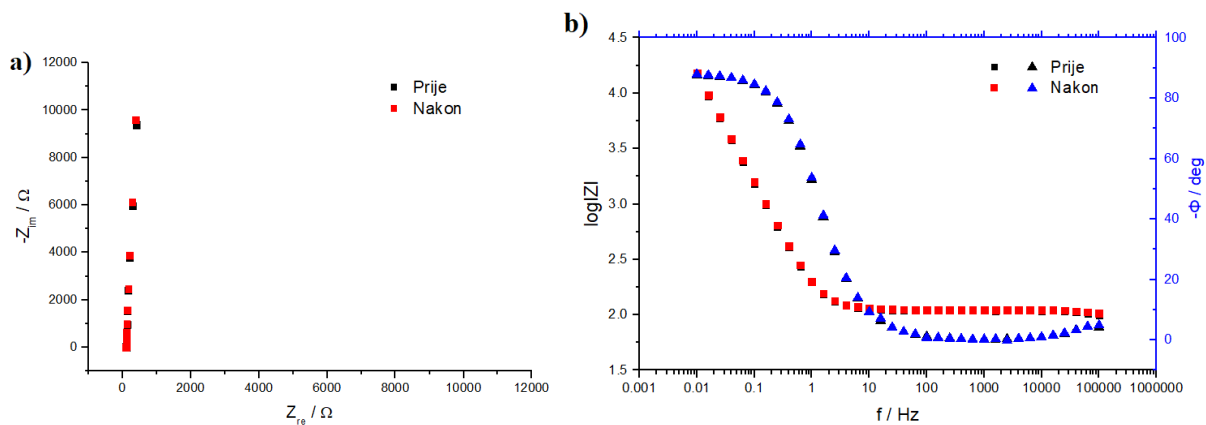
Slika 4.20. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT elektrodu kod 0 V



Slika 4.21. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT a) prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala

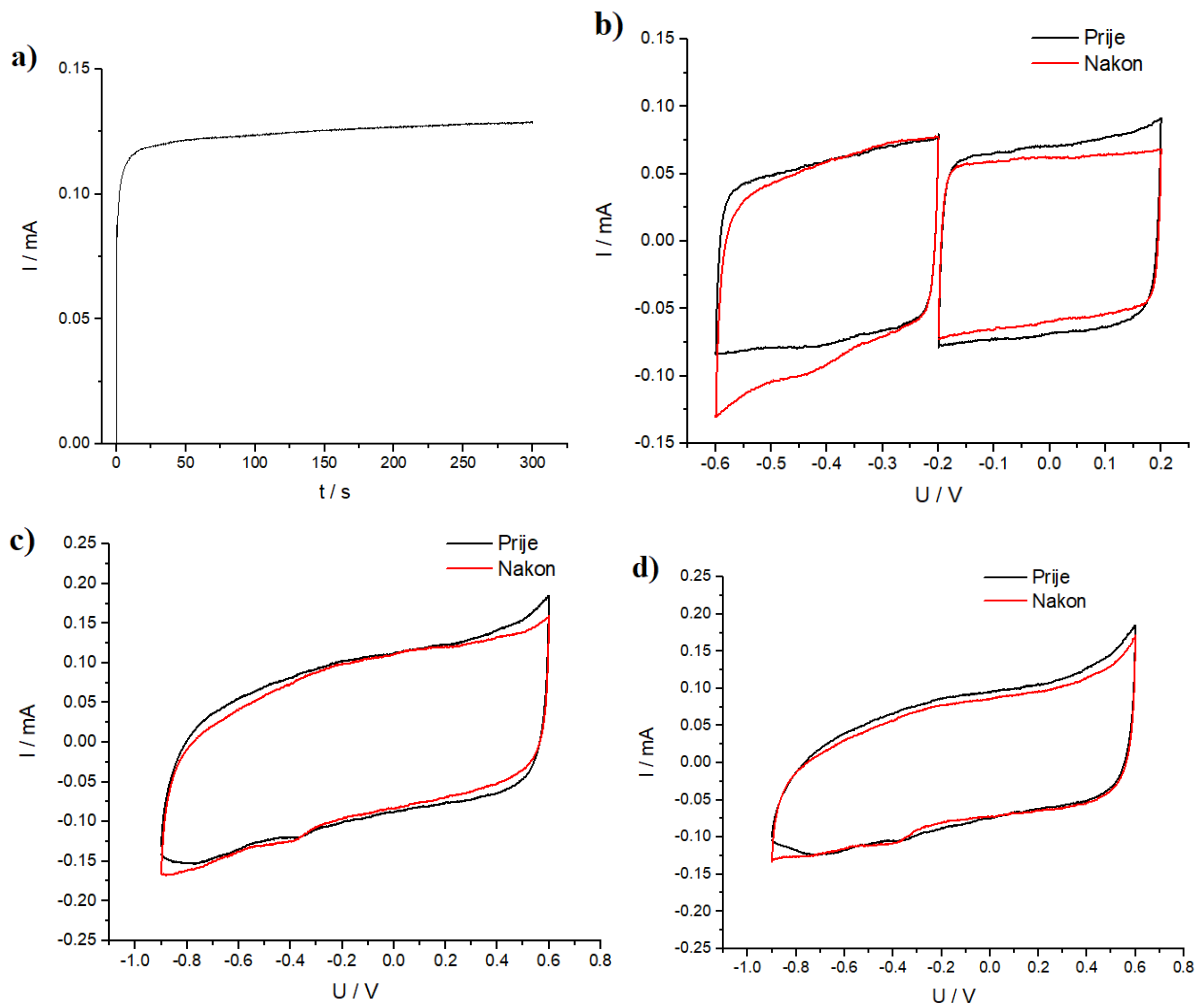


**Slika 4.22.** Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .

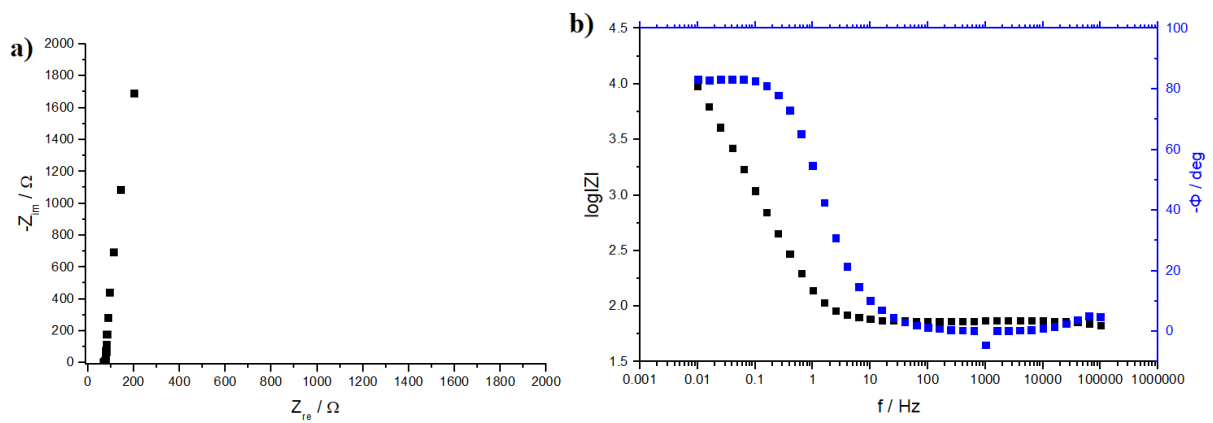


**Slika 4.23.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/pražnjenja.

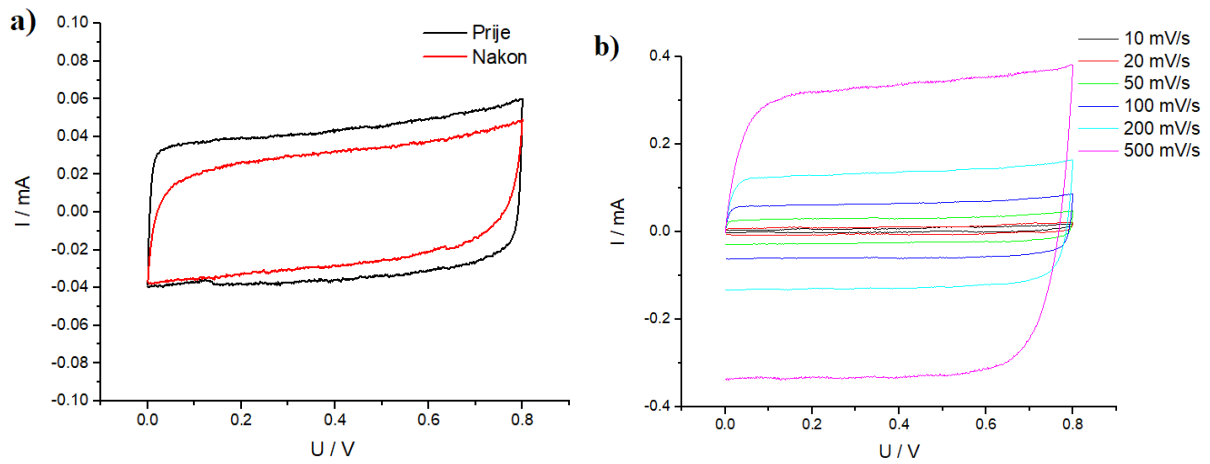
#### 4.3.5. Rezultati ispitivanja PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS



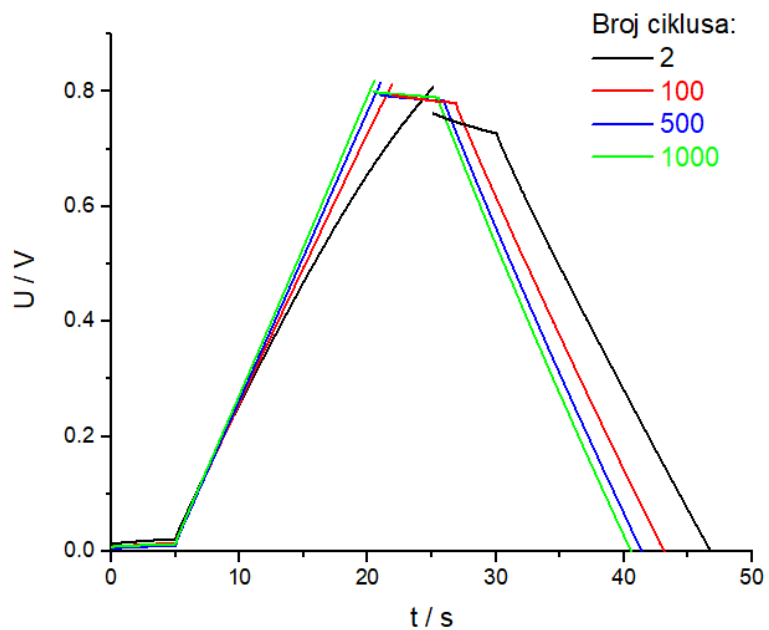
**Slika 4.24.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT/GO sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT/GO sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/praznjenja superkondenzatora.



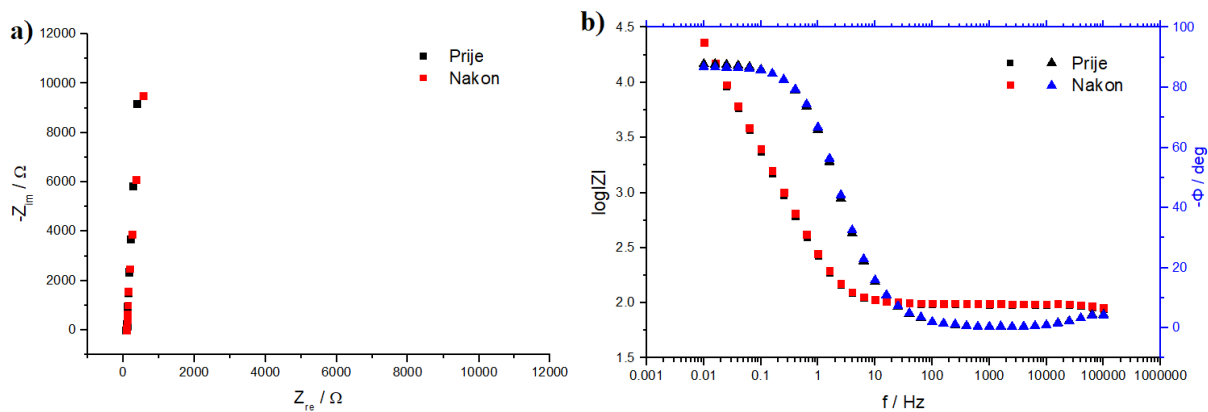
Slika 4.25. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT/GO elektrodu kod 0 V



Slika 4.26. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT/GO a) prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala



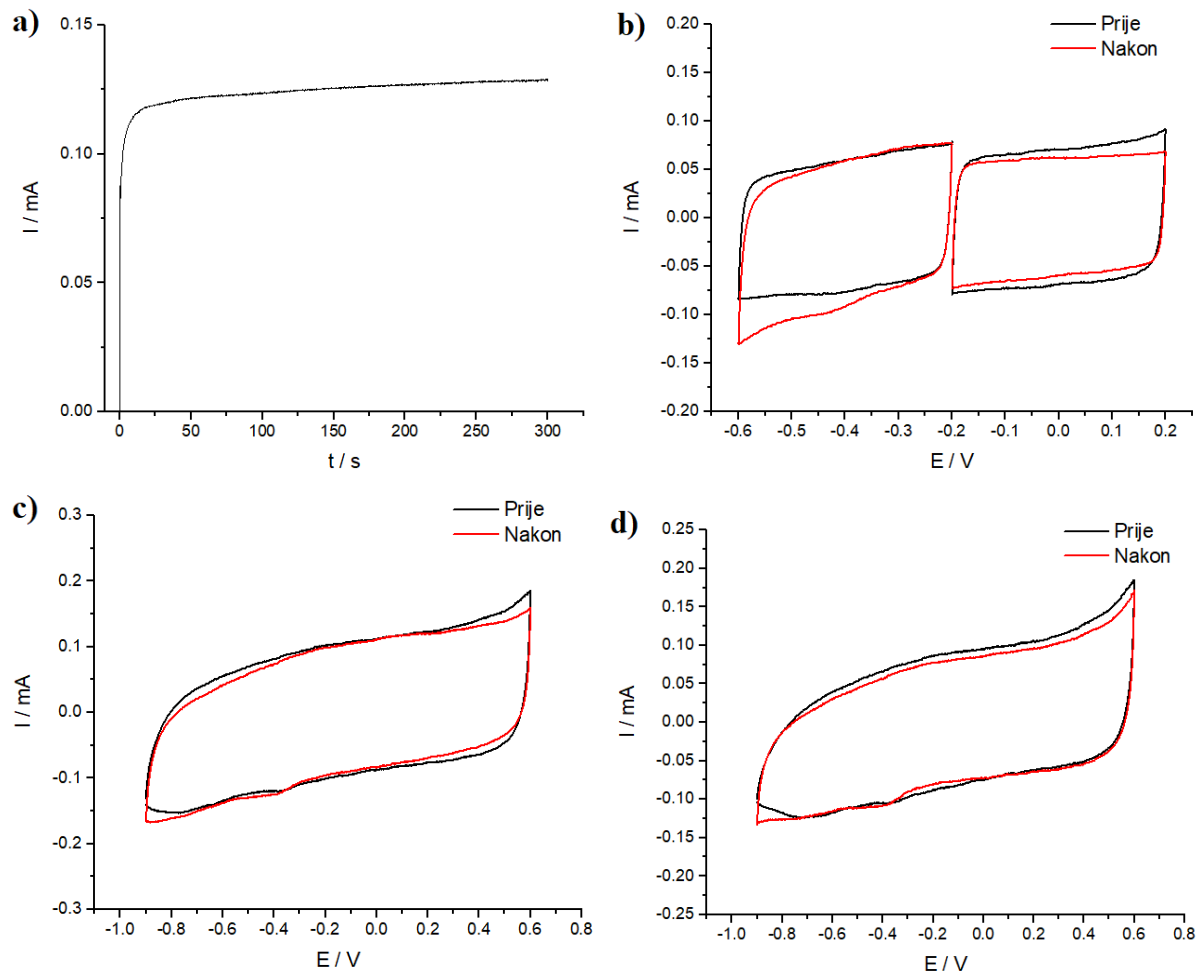
Slika 4.27. Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT/GO kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



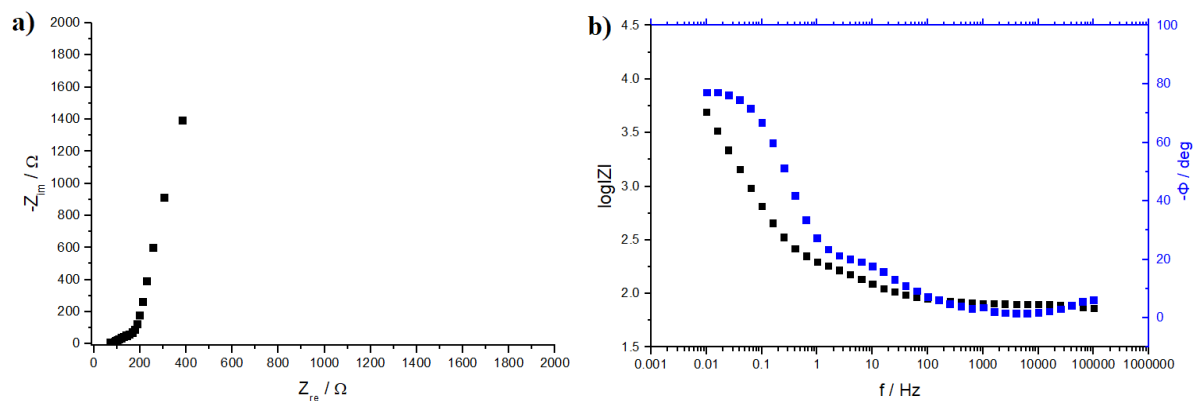
Slika 4.28. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT/GO zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/pražnjenja.



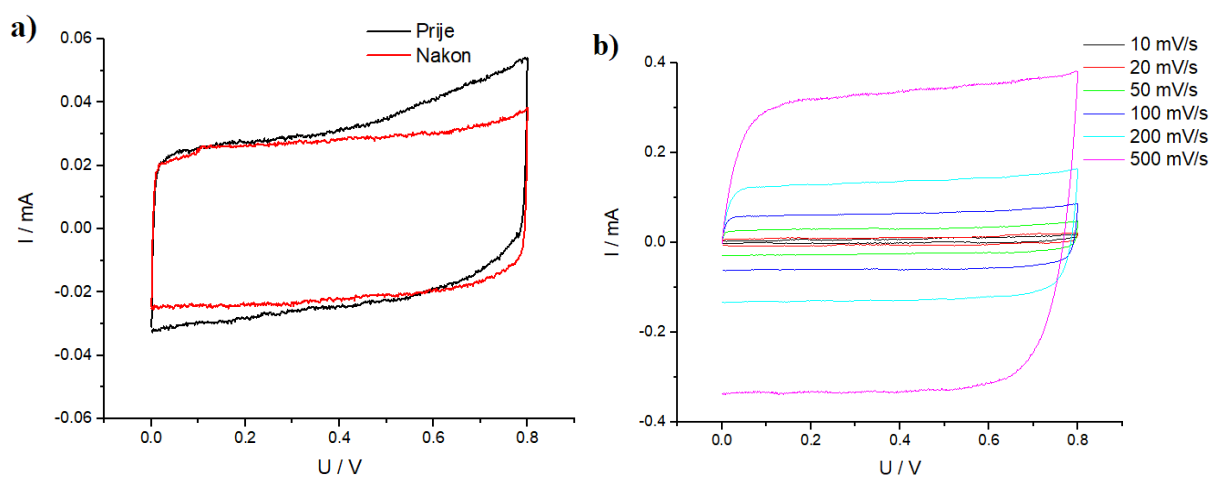
#### 4.3.6. Rezultati ispitivanja rGO/PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS



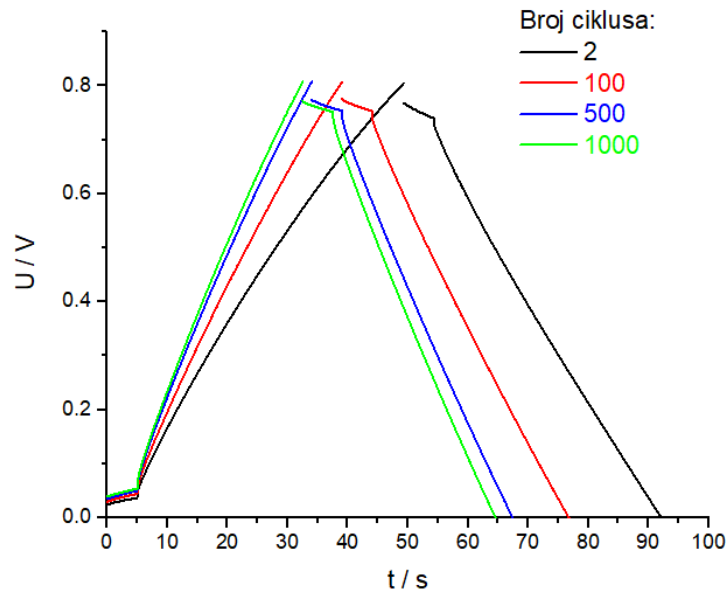
**Slika 4.29.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze rGO/PEDOT/GO sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za rGO/PEDOT/GO sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/pražnjenja superkondenzatora.



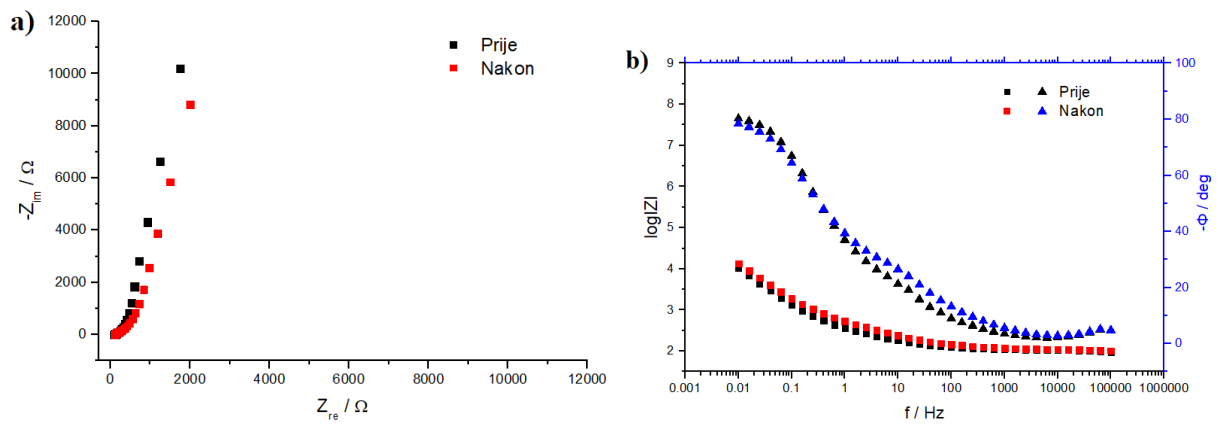
Slika 4.30. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za rGO/PEDOT/GO elektrodu kod 0 V



Slika 4.31. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator rGO/PEDOT/GO a) prije i nakon punjenja/praznjenja i b) za različite brzine promjene potencijala



**Slika 4.32.** Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator rGO/PEDOT/GO kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



**Slika 4.33.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator rGO/PEDOT/GO zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/praznjenja.

#### 4.3.7. Tablični prikaz rezultata svih ispitivanih sustava

U tablicama 4.3. i 4.4. prikazane su dobivene vrijednosti računanjem iz krivulja punjenja/pražnjenja koristeći jednadžbe 10, 11 i 12:

$$C_s = \frac{I * \Delta t}{m * \Delta U} \quad (10)$$

gdje je  $C_s$  specifični kapaciteta,  $I$  je konstantna struja,  $\Delta t$  je vrijeme pražnjenja,  $m$  je ukupna masa aktivnog materijala jedne elektrode, a  $\Delta U$  je pad napona tijekom procesa pražnjenja.

$$E_s = 0,5 * C_s * \Delta U^2 \quad (11)$$

$$P_s = \frac{\Delta U^2}{4 * m * ESR} \quad (12)$$

Specifična energija ( $W_s$ ) i specifična snaga ( $P_s$ ) važni su parametri prilikom dizajniranja uređaja za pohranu električne energije. ESR je električni serijski otpor koji predstavlja ukupni unutarnji otpor kondenzatora, a on uključuje otpor elektrolita, kontakta, aktivnog materijala i separatora.

**Tablica 4.3.** Vrijednosti specifičnog kapaciteta  $C_s$ , specifične energije  $W_s$  i specifične snage  $P_s$  za 2. i 1000. ciklus punjenja pražnjenja uz gustoće 1,5 A g<sup>-1</sup>. Vrijednosti su dobivene iz testa punjenja/pražnjenja superkondenzatora čije elektrode su priređene u otopini SDS.

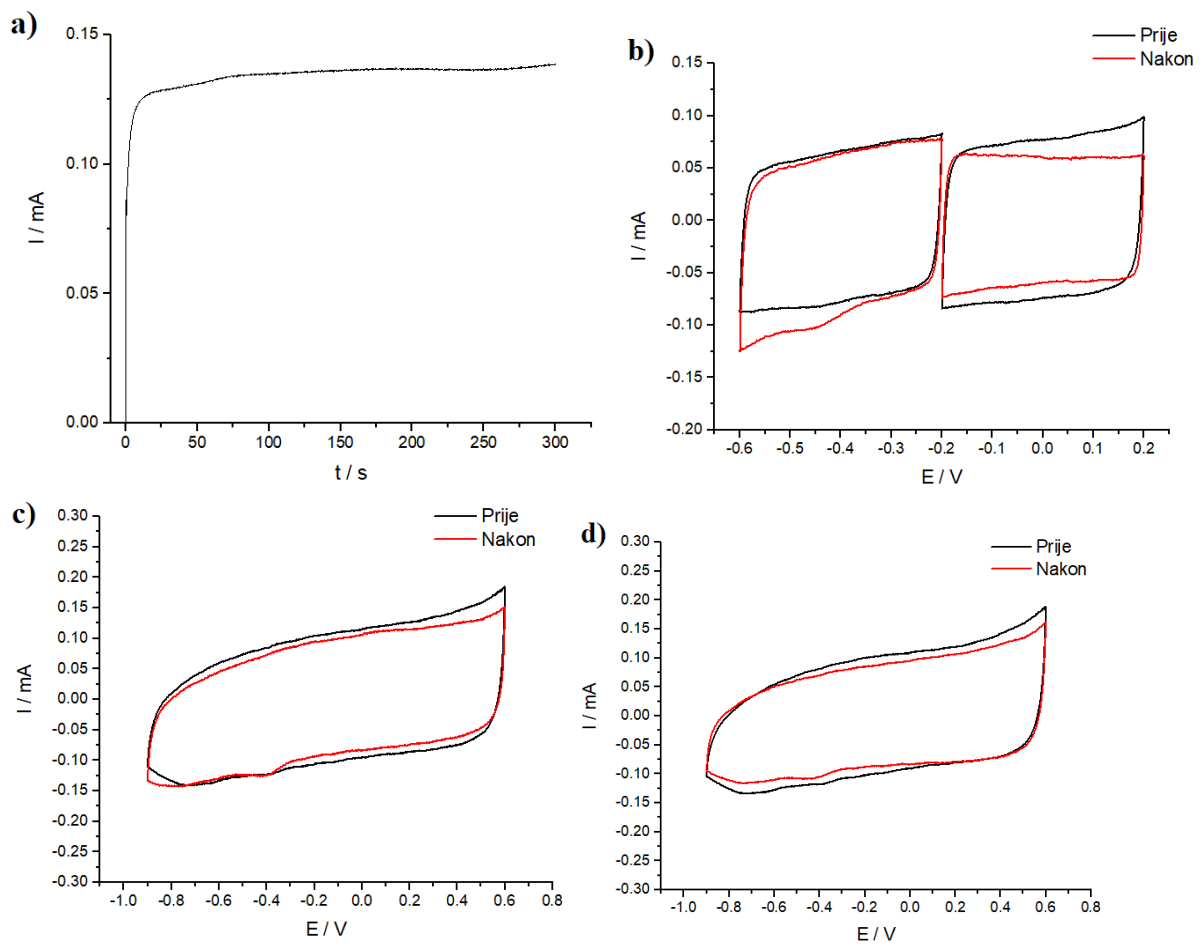
SDS	PEDOT	PEDOT/GO	rGO/PEDOT/GO
$C_{s,2} / F g^{-1}$	28,71	19,67	59,92
$C_{s,1000} / F g^{-1}$	27,10	17,33	43,34
$W_s / Wh kg^{-1}$	2,06	1,33	4,19
$P_s / kW kg^{-1}$	22,31	26,52	21,00

**Tablica 4.4.** Vrijednosti specifičnog kapaciteta  $C_s$ , specifične energije  $W_s$  i specifične snage  $P_s$  za 2. i 1000. ciklus punjenja pražnjenja uz gustoće struje  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ . Vrijednosti su dobivene iz testa punjenja/pražnjenja superkondenzatora čije elektrode su priredene u otopini PSS.

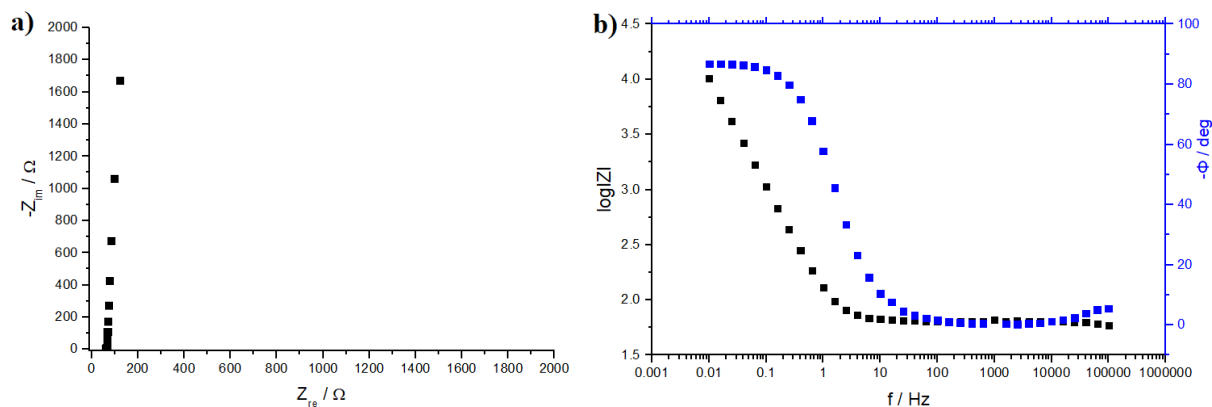
PSS	PEDOT	PEDOT/GO	rGO/PEDOT/GO
$C_{s,2} / \text{F g}^{-1}$	29,51	33,82	74,67
$C_{s,1000} / \text{F g}^{-1}$	26,53	28,32	53,38
$W_s / \text{Wh kg}^{-1}$	4,09	2,50	5,60
$P_s / \text{kW kg}^{-1}$	37,65	49,18	26,19

## 4.4. Ispitivanje uz veće struje

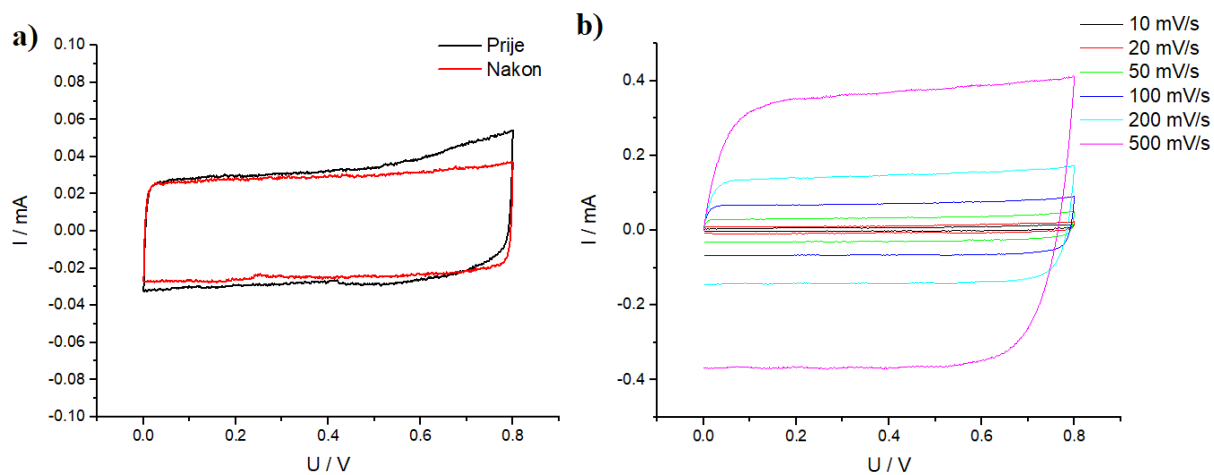
### 4.4.1. Ispitivanje PEDOT elektrode sintetizirane u otopini PSS kod većih vrijednosti struja



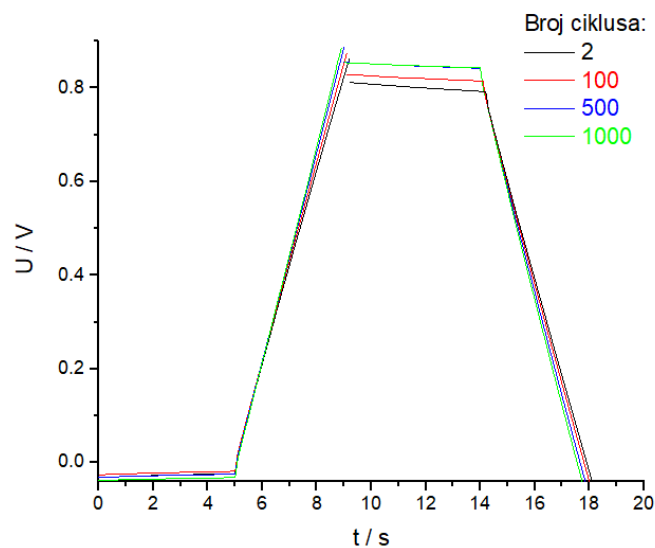
**Slika 4.34.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/praznjenja superkondenzatora.



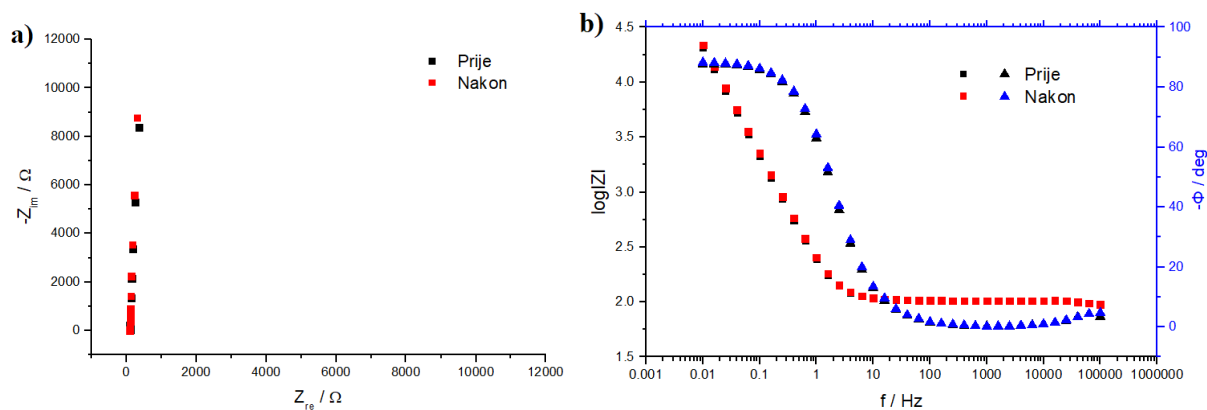
Slika 4.35. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT elektrodu kod 0 V



Slika 4.36. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT a) prije i nakon punjenja/praznjenja i b) za različite brzine promjene potencijala



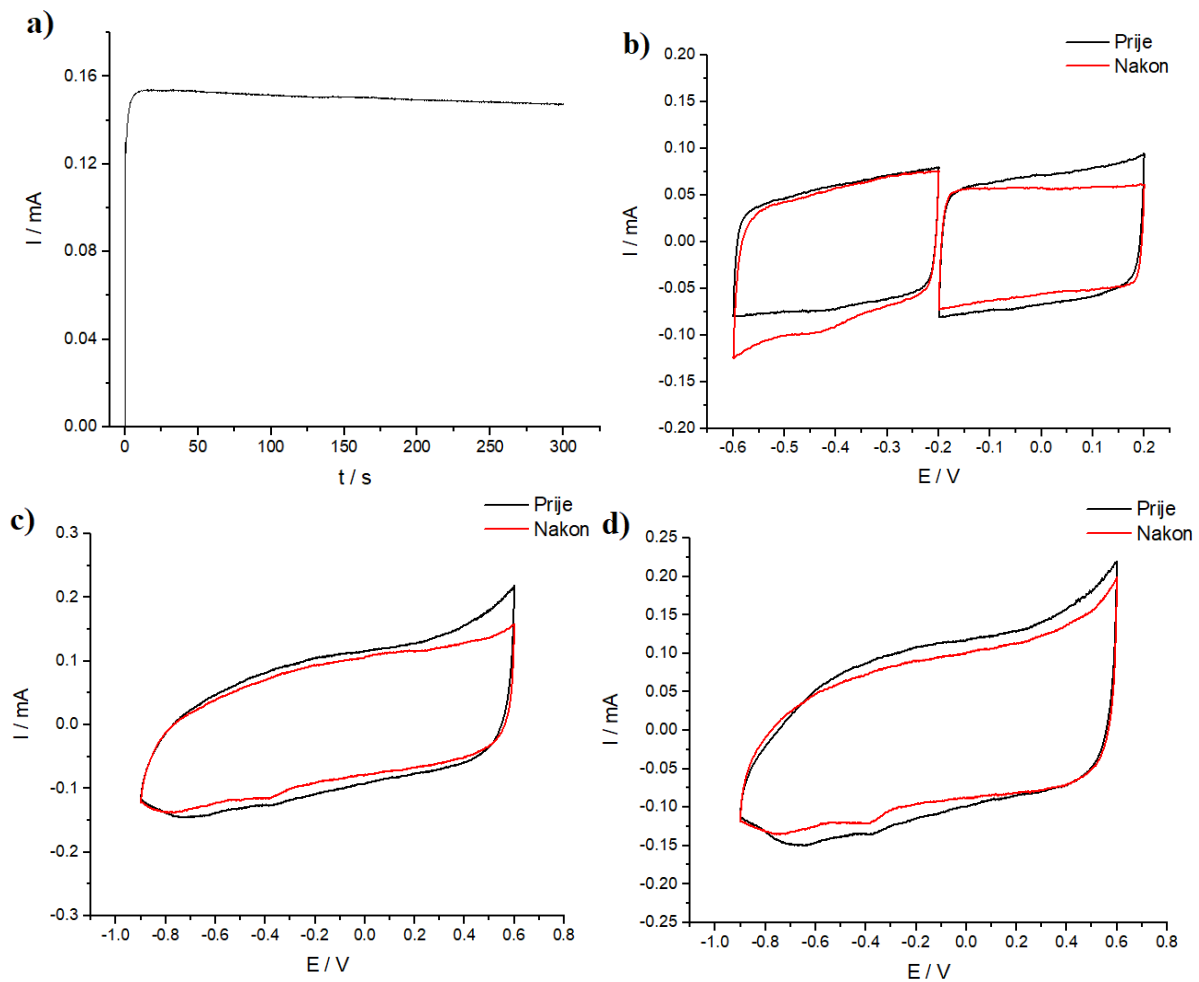
**Slika 4.37.** Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $6,0 \text{ A g}^{-1}$ .



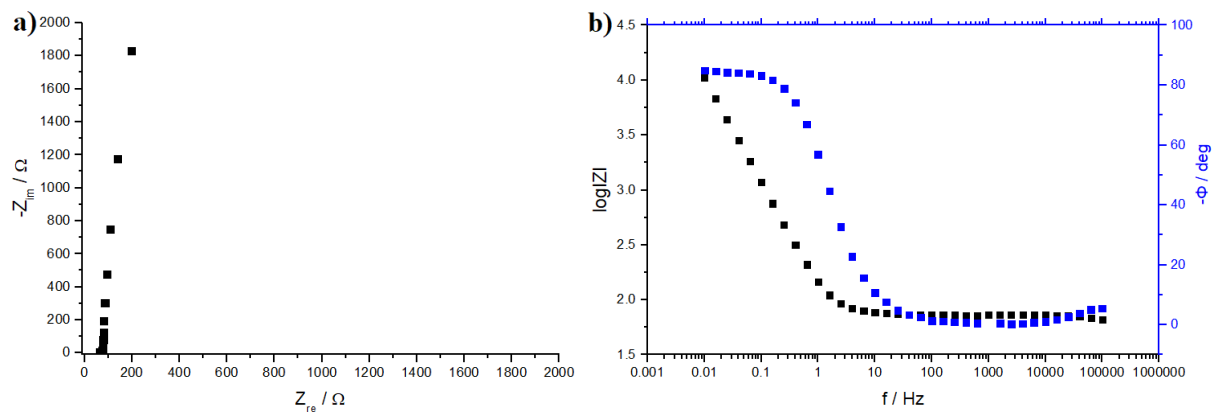
**Slika 4.38.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/pražnjenja.



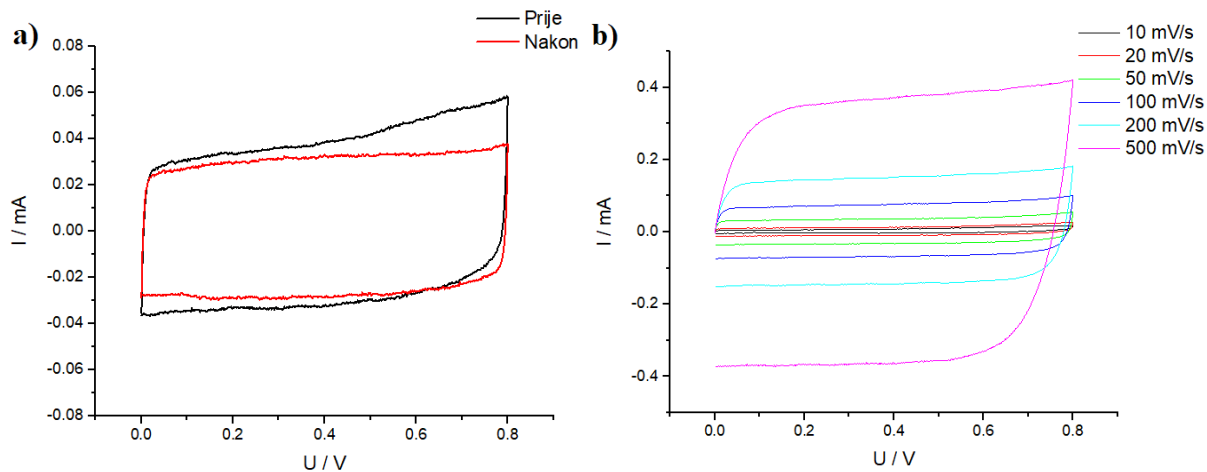
#### 4.4.2. Ispitivanje PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS kod većih struja



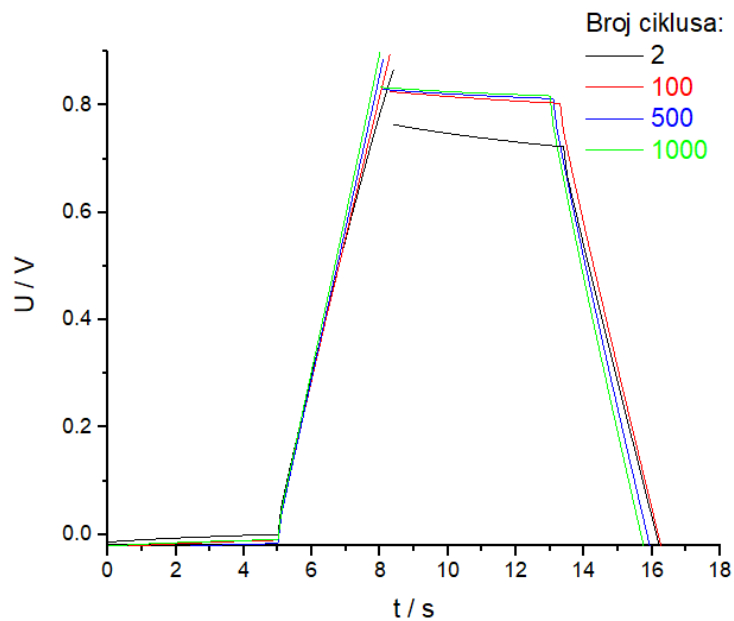
**Slika 4.39.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT/GO sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT/GO sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/praznjenja superkondenzatora.



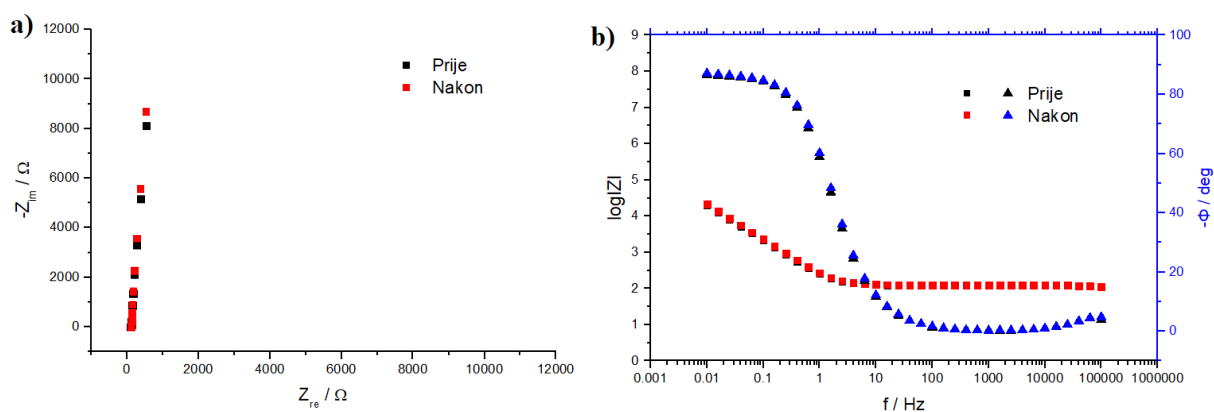
Slika 4.40. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT/GO elektrodu kod 0 V



Slika 4.41. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT/GO a) prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala



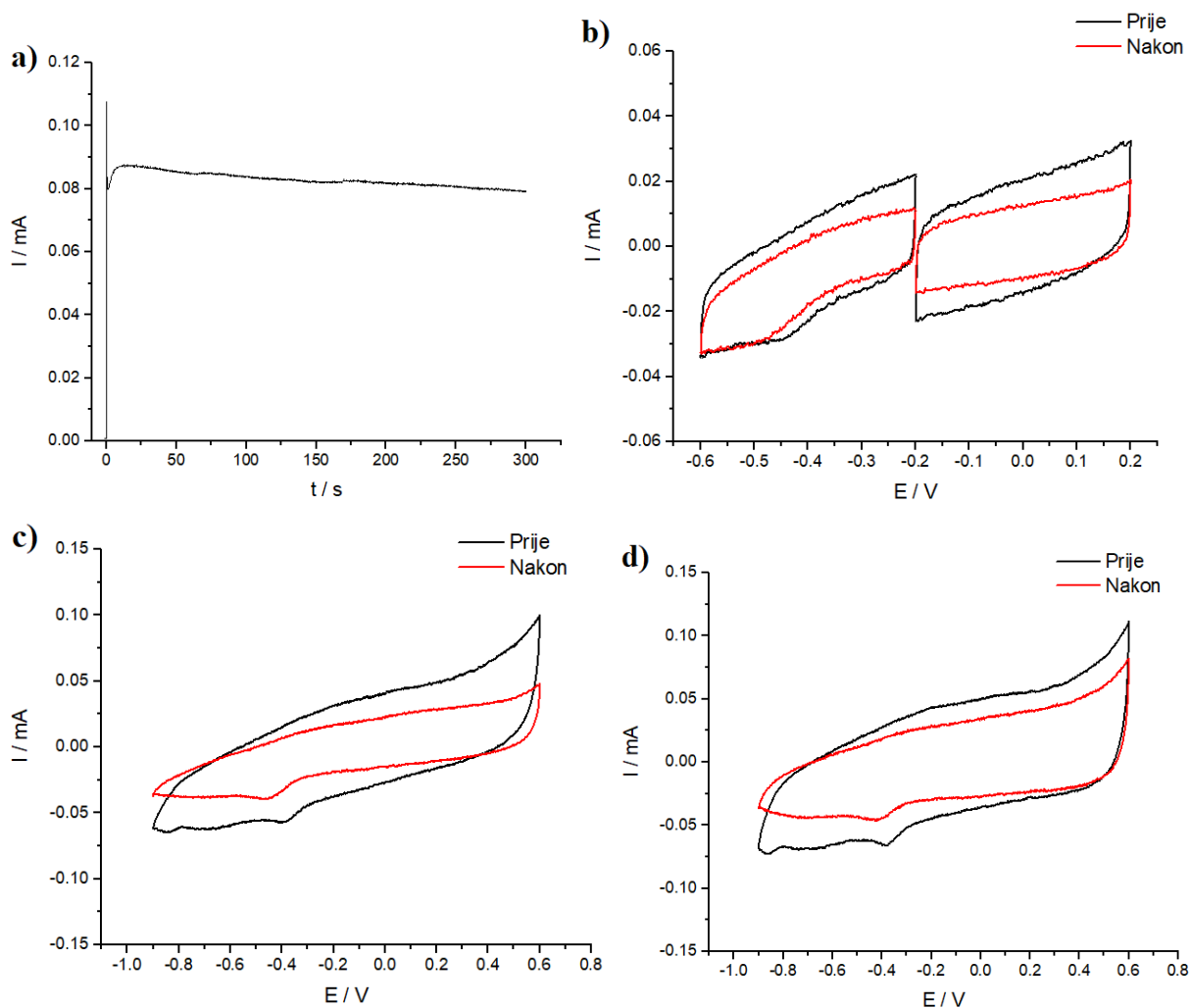
**Slika 4.42.** Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT/GO kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $6,0 \text{ A g}^{-1}$ .



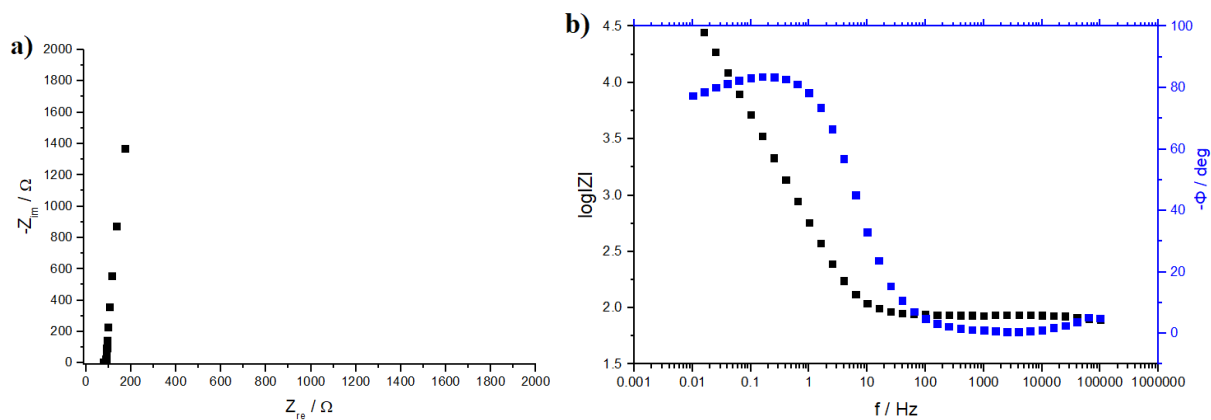
**Slika 4.43.** a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT/GO zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/praznjenja.

#### 4.4.3. Ispitivanje PEDOT/GO elektrode sintetizirane u otopini PSS superkondenzatora sastavljenog u polimernom kućištu

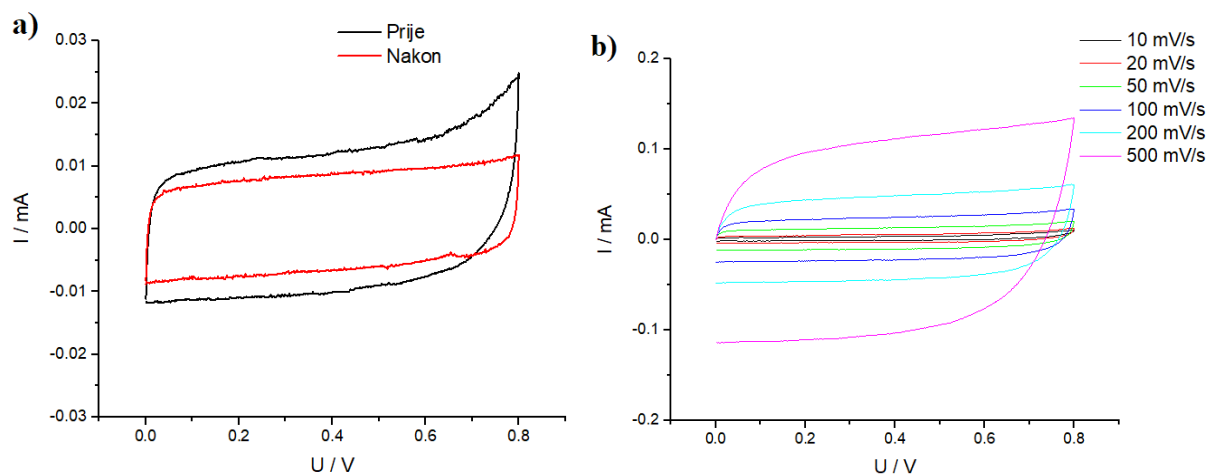
Masa sintetiziranog sloja iznosila je 0,021 mg, dok je struja punjenja/pražnjenja iznosila 0,03 mA.



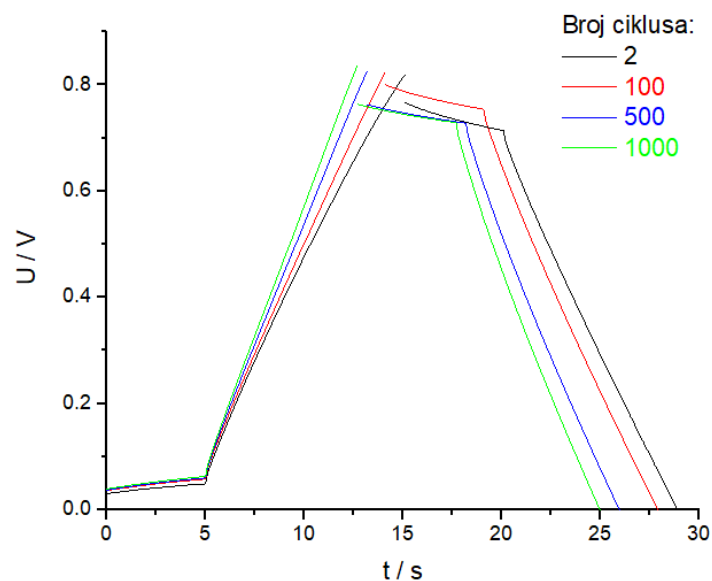
**Slika 4.44.** a) Strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT/GO sloja na pozitivnoj elektrodi i ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT/GO sloj, b) u užem području potencijala za pozitivnu elektrodu, c) u širem području potencijala za pozitivnu elektrodu i d) u širem području potencijala za negativnu elektrodu prije i nakon punjenja/pražnjenja superkondenzatora.



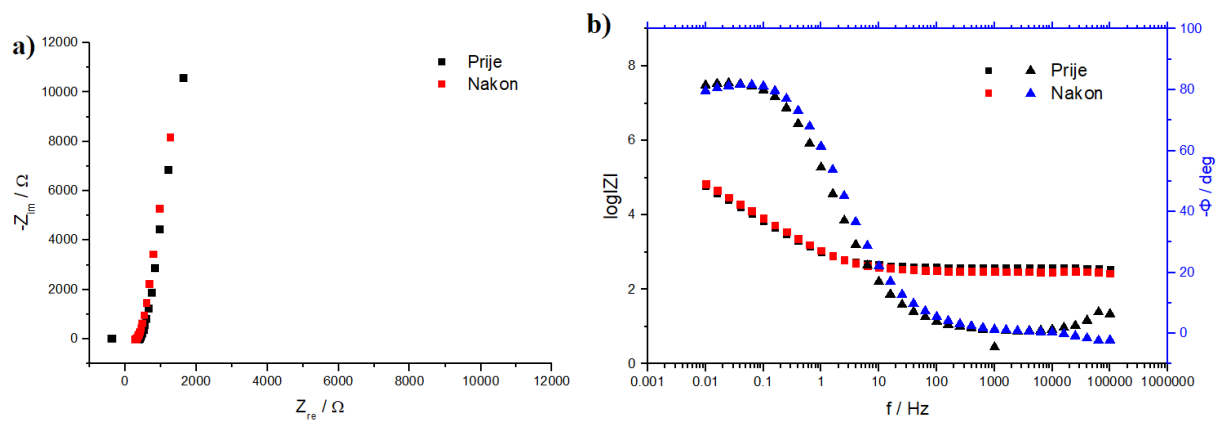
Slika 4.45. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za PEDOT/GO elektrodu kod 0 V



Slika 4.46. Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator PEDOT/GO a) prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala



Slika 4.47. Ovisnost napona o vremenu za superkondenzator PEDOT/GO kod različitog broja ciklusa. Gustoća struje iznosi  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



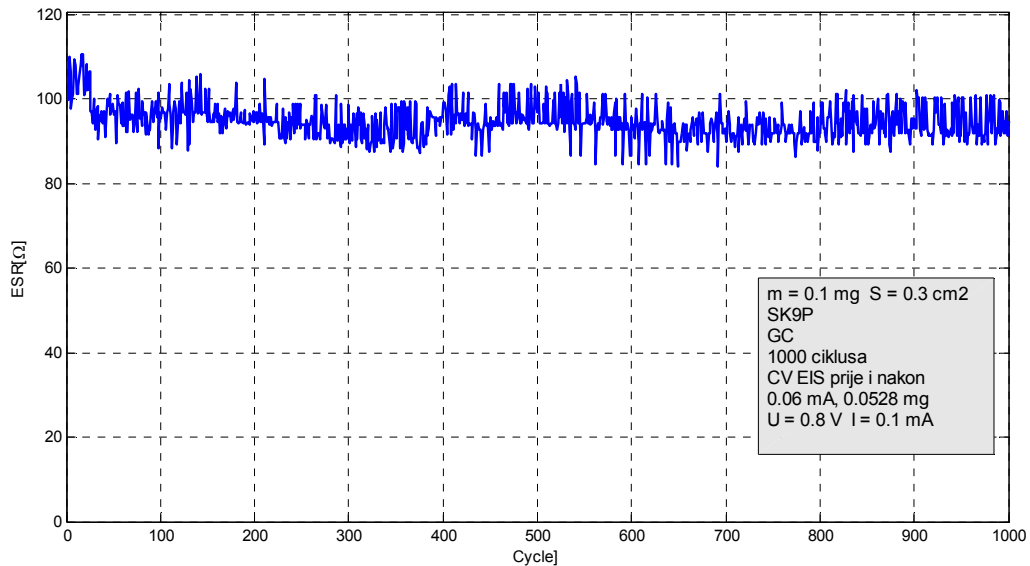
Slika 4.48. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za superkondenzator PEDOT/GO zabilježeni kod 0 V prije i nakon punjenja/pražnjenja.

U tablici 4.5. prikazane su dobivene vrijednosti računanjem iz krivulja punjenja/praznjenja.

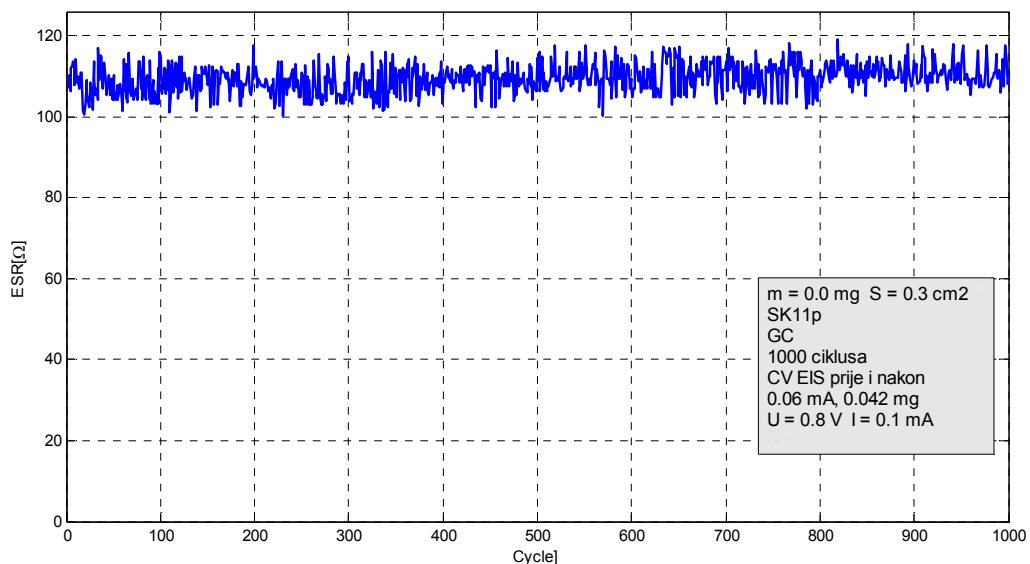
**Tablica 4.5.** Vrijednosti specifičnog kapaciteta  $C_s$ , specifične energije  $W_s$  i specifične snage  $P_s$  za 2. i 1000. ciklus punjenja praznjenja uz različite gustoće struje za različite slojeve. Vrijednosti su dobivene iz testa punjenja/praznjenja superkondenzatora čije elektrode su priređene u otopini PSS.

PSS	PEDOT	PEDOT/GO	PEDOT/GO u bužiru
$I / A g^{-1}$	6,0	6,0	1,5
$C_{s,2} / F g^{-1}$	26,50	23,84	18,61
$C_{s,1000} / F g^{-1}$	24,42	20,96	15,28
$E_s / Wh kg^{-1}$	3,88	3,40	1,78
$P_s / kW kg^{-1}$	6,57	5,29	2,85

#### 4.5. Ovisnost ESR o broju ciklusa

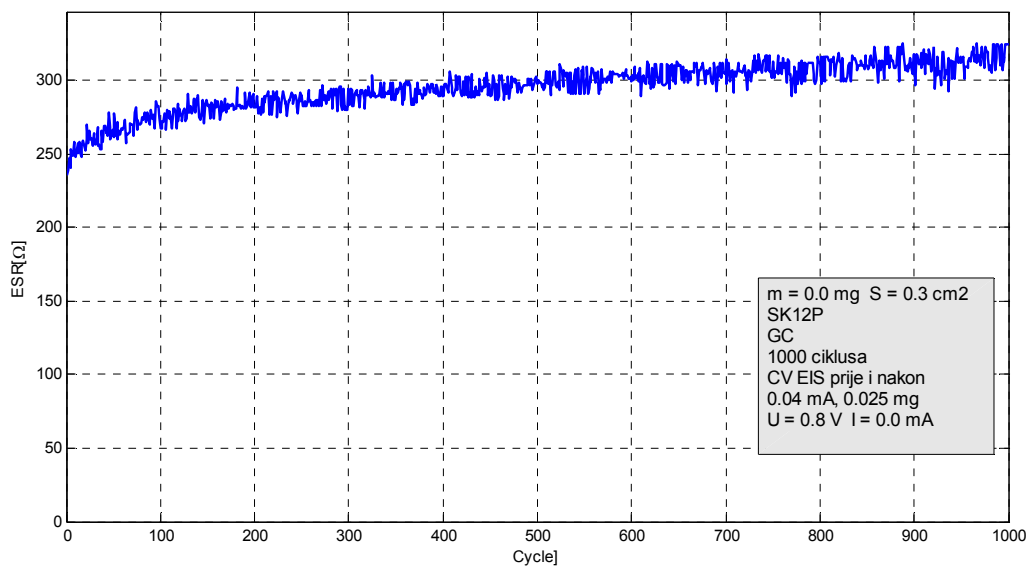


**Slika 4.49.** Ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator PEDOT čije su elektrode priređene u otopini SDS, a superkondenzator punjen/pražnjen uz struje 1,5 A g<sup>-1</sup>.

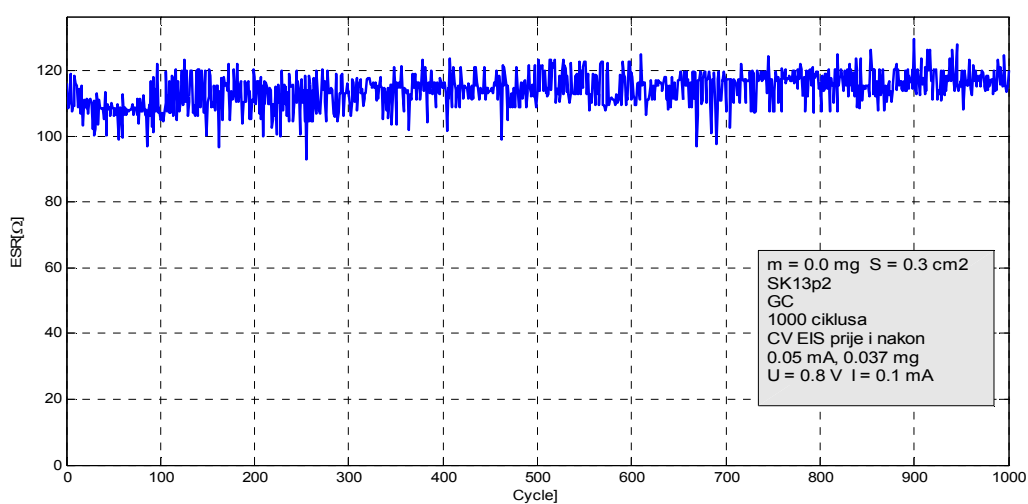


**Slika 4.50.** Ovisnost ESR o broju ciklusa za sustav superkondenzator PEDOT/GO čije su elektrode priređene u otopini SDS, a superkondenzator punjen/pražnjen uz struje 1,5 A g<sup>-1</sup>.

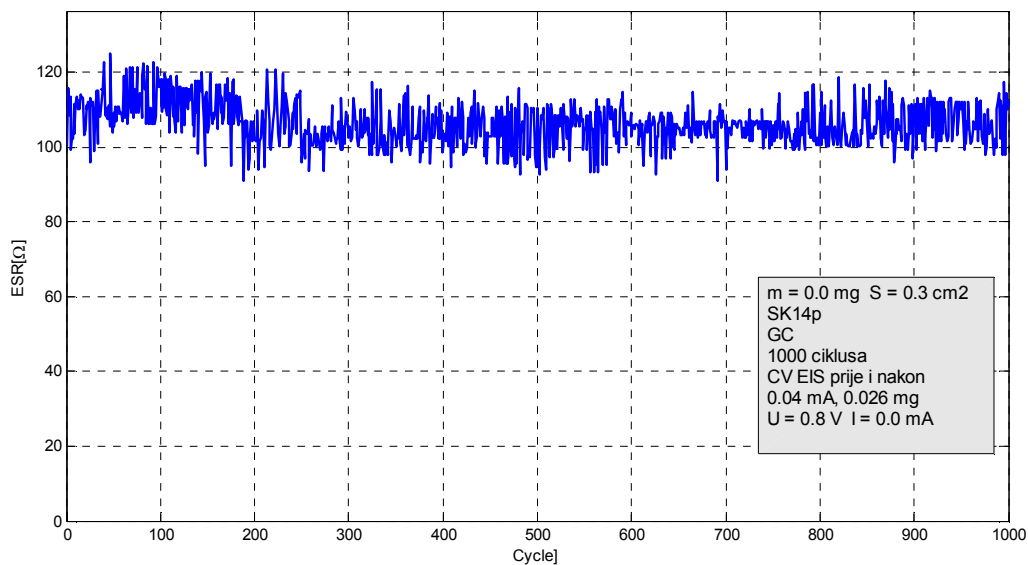




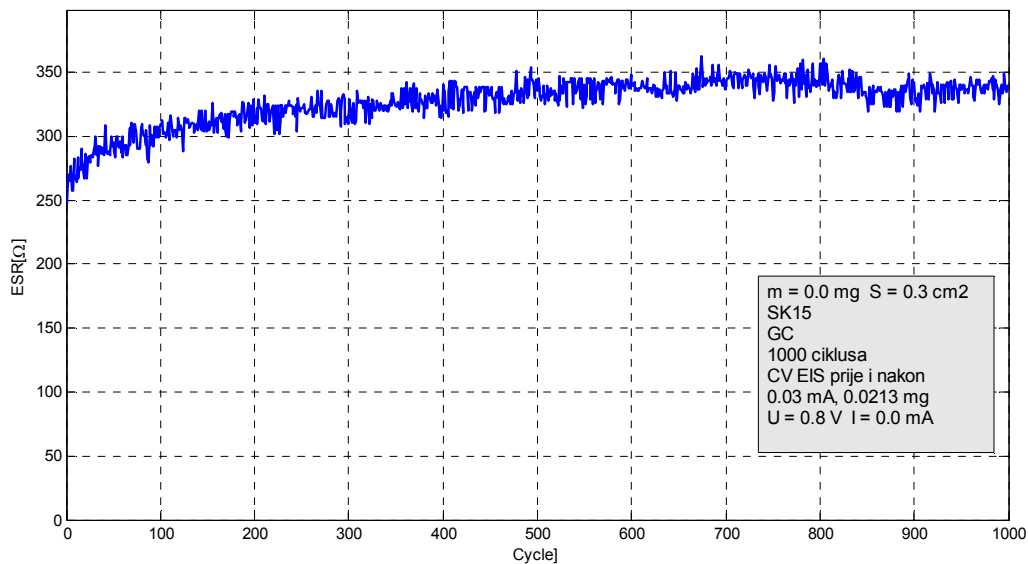
**Slika 4.51.** Ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator rGO/PEDOT/GO čije su elektrode priređene u otopini SDS, a superkondenzator punjen/praznjen uz struje  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



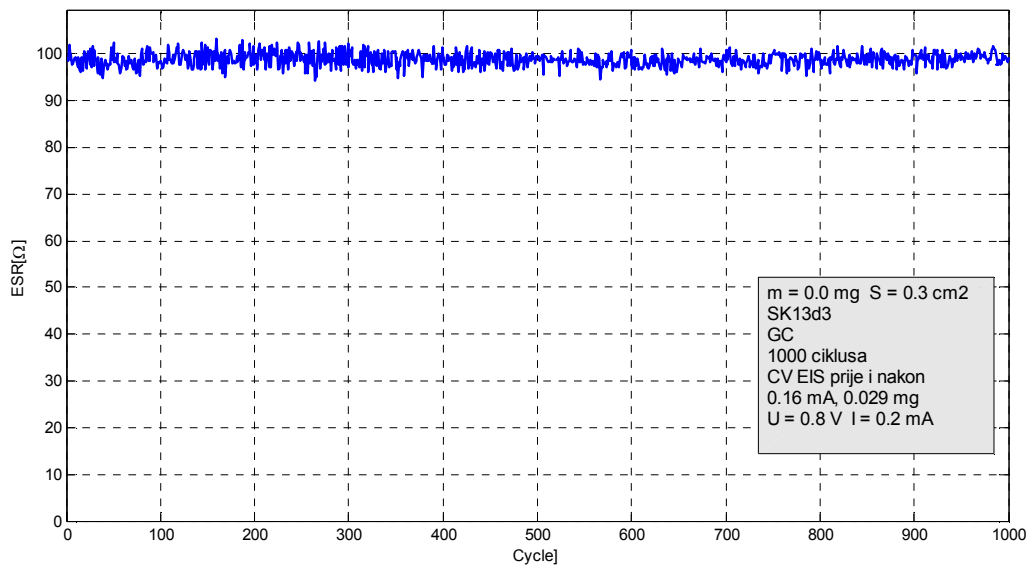
**Slika 4.52.** ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator PEDOT čije su elektrode priređene u otopini PSS, a superkondenzator punjen/praznjen uz struje  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



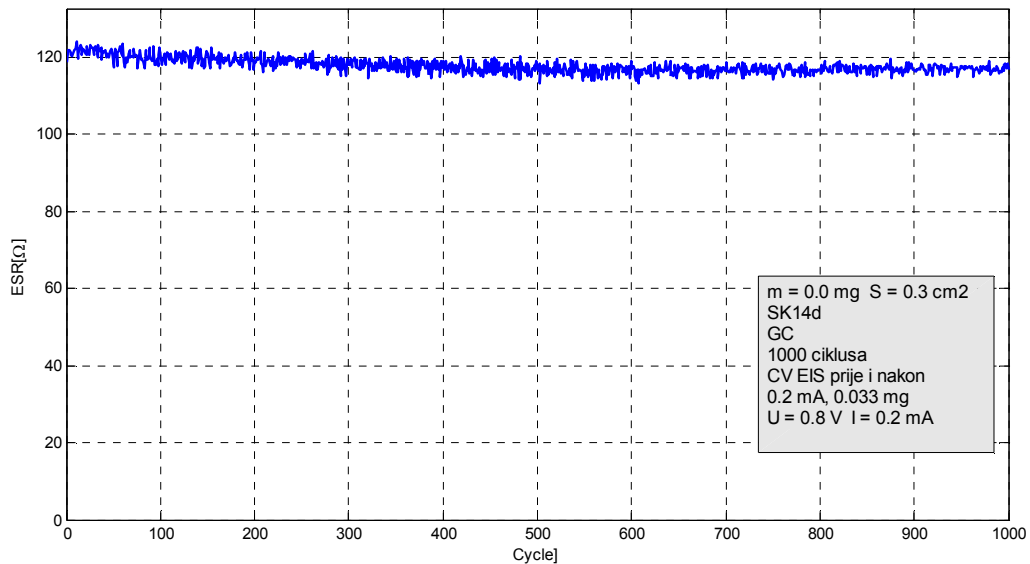
**Slika 4.53.** ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator PEDOT/GO čije su elektrode priređene u otopini PSS, a superkondenzator punjen/pražnjen uz struje  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .



**Slika 4.54.** Ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator rGO/PEDOT/GO čije su elektrode priređene u otopini PSS, a superkondenzator punjen/pražnjen uz struje  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .

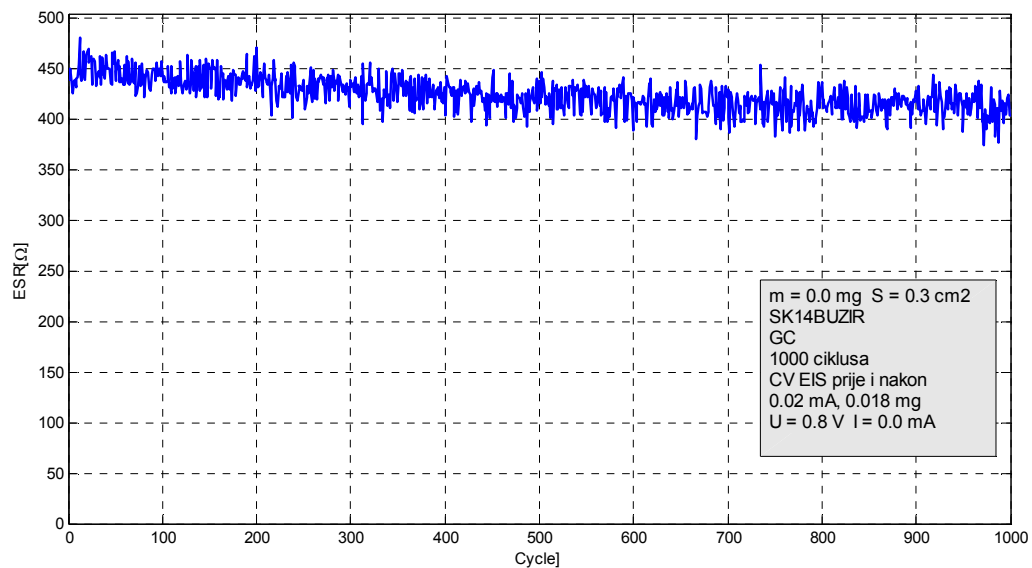


**Slika 4.55.** ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator PEDOT čije su elektrode priređene u otopini PSS, a superkondenzator punjen/praznjen uz struje  $6,0 \text{ A g}^{-1}$ .



**Slika 4.56.** ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator PEDOT/GO čije su elektrode priređene u otopini PSS, a superkondenzator punjen/praznjen uz struje  $6,0 \text{ A g}^{-1}$ .

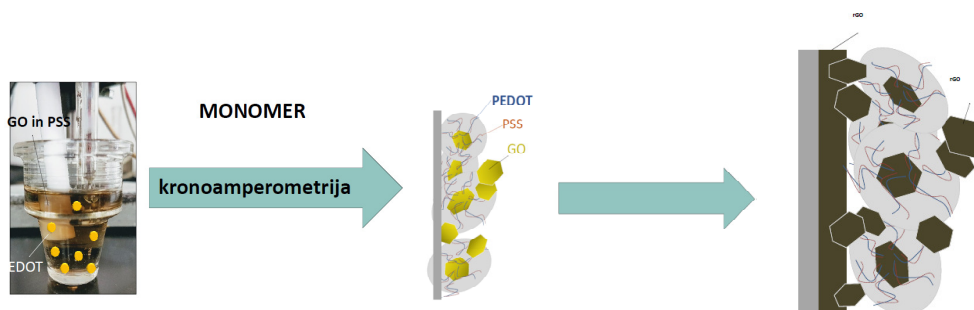
## Superkondenzator sastavljen u polimernom kućištu



**Slika 4.57.** ovisnost ESR o broju ciklusa za superkondenzator PEDOT/GO u bužiru čije su elektrode priređene u otopini PSS, a superkondenzator punjen/praznjen uz struje  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ .

## 5. RASPRAVA

Cilj ovog rada je bila izrada simetričnog superkondenzatora s vodljivim polimerom PEDOT kao elektroaktivnim materijalom te poboljšanje njegovih svojstava ugradnjom grafenovog oksida (GO) u strukturu polimera. [2] Sinteza PEDOT slojeva je provedena koristeći SDS i PSS kao osnovni elektrolit, PSS i SDS poboljšavaju topivost EDOT monomera, smanjuju oksidacijski potencijal monomera te mogu poboljšati fizikalno-kemijska svojstva sintetiziranog sloja. [12] Tijekom sinteze polimera u otopinu je dodan GO pa se očekivalo da će se GO ugraditi u strukturu polimera. Ugradnjom GO trebala bi nastati poroznija struktura PEDOT sloja kod koje je olakšana interkalacija iona što bi trebalo rezultirati većim brzinama pseudokapacitivnih reakcija. GO ne pridonosi porastu električne provodnosti s obzirom da nije vodljiv. U slučaju redukcije PEDOT sloja pri  $-1,04$  V očekuje se da je GO preveden u rGO i to ne samo na površini elektrode već i unutar PEDOT sloja. rGO pokazuje veću električnu provodnost u odnosu na GO te bi trebao doprinijeti porastu električne provodnosti PEDOT sloja (slika 5.1.).



Slika 5.1. Prikaz sinteze rGO/PEDOT/GO sloja

Iz slike 4.1. vidimo da je brzina polimerizacije EDOT monomera, veća kad se kao osnovni elektrolit koristi SDS u odnosu na PSS pa se očekuje da je veća i masa sintetiziranog sloja. Iz struja zabilježenih na slici 4.1. izračunata je masa PEDOT slojeva prema jednadžbi 8. Usporedbom dobivenih vrijednosti, osim razlike kod SDS i PSS, uočava se trend smanjenja mase sintetiziranog sloja s dodatkom GO pa tako kod sinteze na podlozi od GO dobivamo najmanju masu sloja (tablica 4.1. i 4.2.). Zaključujemo da dodatak GO smanjuje količinu sintetiziranog

vodljivog polimera, tj. da prisutnost GO smanjuje brzinu polimerizacije EDOT monomer bilo da se nalazi u otopini ili istaložen na površini elektrode.

Ugradnju grafena u strukturu vodljivog polimera potvrđena je UV/Vis spektrom, slika 4.2., gdje se uočava porast apsorbancije pri 350 nm.. Za usporedbu na slici je prikazana apsorbancija otopine GO kod koje se u području 320 nm formira apsorbancijski maksimum. Isto tako, u slučaju kad je PEDOT sintetiziran bez prisustva površinski aktivne tvari (SDS ili PSS), u otopini GO koja je ujedno služila kao osnovni elektrolit, apsorbancija je izraženija u odnosu kad je polimer sintetiziran iz otopine koja je sadržavala SDS i PSS. Da je grafen doista ugrađen u strukturu vodljivog polimera potvrdila je i SEM mikrografijom, slika 4.3., gdje je vidljiva specifična naborana grafenska struktura interkalirana unutar polimerne matrice.

Metoda cikličke voltametrije je pokazala da priređene elektrode (slike 4.4., 4.9., 4.14., 4.16, 4.19., 4.24., 4.29.). kao i priređeni superkondenzatori (slike 4.6., 4.11., 4.16., 4.21., 4.26., 4.31.) pokazuju konstantnu struju pri promjeni potencijala što ukazuje na dobra kapacitivna svojstva. Promijene u cikličkom voltamogramu nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja manje su izražene u prisutnosti PSS u odnosu na SDS. To ukazuje na veću stabilnost slojeva priređenih u prisustvu PSS.

Iz rezultat elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) vidi se da sve elektrode pokazuju dobra kapacitivna svojstva, osim onih s podlogom od rGO. Iz Nyquistova prikaza uočava se da se imaginarna komponenta impedancije mijenja sa smanjenjem frekvencije dok se kod realne komponente impedancije ne uočavaju promjene sa smanjenjem frekvencije. U području visokih frekvencija može se uočiti mali polukrug. Iz Bodeovog prikaza ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije ( $\log |Z|$ ) o frekvenciji oblik krivulja prikazuje dvije linearne ovisnosti što ukazuje na dva elementa ekvivalentnog strujnog kruga. Prvi element javlja se kod viših frekvencija, nagib mu je približno 0, a označava otpor elektrolita. Drugi element se pojavljuje kod nižih frekvencija sa negativnim nagibom i označava kapacitivni otpor. Drugi dio Bodeovog dijagrama prikazuje ovisnost faznog kuta o frekvenciji. Na grafičkom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji mogu se primijetiti tri područja ovisnosti. U području visokih frekvencija, fazni kut je 0 i u tom području su struja i potencijal u fazi što je karakteristika otpora elektrolita. Što su frekvencije niže, fazni kut raste što je posljedica pojave kapacitivne impedancije. U području najnižih frekvencija, u slučaju PEDOT i PEDOT/GO, fazni kut raste prema vrijednosti

od  $90^\circ$ . Idealno bi bilo da je fazni kut u području niskih frekvencija  $90^\circ$  i da se ne mijenja s promjenom frekvencije što bi bila karakteristika superkondenzatora. Odstupanje je posljedica nehomogenosti sintetiziranih slojeva. Vrijednosti faznog kuta od približno  $80^\circ$  koje su dobivene ispitivanjem su zadovoljavajuće.

U slučaju rGO/PEDOT/GO vidimo odstupanje od ostalih rezultata EIS (slika 4.15., 4.18., 4.30., 4.33.). Na podlozi od rGO dolazi do vidljivog narušavanja svojstava kod korištenja oba surfaktanta. To je vidljivo iz odaziva cikličke voltametrije gdje se smanjuje reverzibilnost, ali također i iz elektrokemijske impedancijske spektroskopije kod koje uočavamo pojavu dodatne vremenske konstante kod Bodeovog prikaza u području srednjih frekvencija. Dodatna vremenska konstanta može biti posljedica otpora ili difuzijskih procesa. Kod Nyquistovog dijagrama vidimo da se realna komponenta impedancije značajnije mijenja u području srednjih frekvencija. Tijekom rada je također uočeno da dolazi i do mehaničkog oštećenja rGO/PEDOT/GO sloja.

Gotovo u svim slučajevima krivulje punjenja/pražnjenja pokazuju linearnu promjenu napona u vremenu (slike 4.7., 4.12., 4.22, 4.27.). Linearna ovisnost se javlja kod sustava koji pokazuju dobra kapacitivna svojstva. Linearna ovisnost je narušena u slučaju elektroda s podlogom od rGO koje ujedno pokazuju i manju stabilnost tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

Nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja, dolazi do neznatnog smanjenja struja odziva cikličke voltametrije, odstupanje od navedenog pravila pokazuje sustav rGO/PEDOT/GO kod kojeg dolazi do znatnog smanjenja struja. U slučaju rGO/PEDOT/GO sloja također dolazi do narušavanja reverzibilnih svojstava što se očituje iz činjenice da struja nije konstantna s promjenom potencijala.

Kod svih superkondenzatora nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja je došlo do smanjenja kapaciteta što je vidljivo u tablicama 4.3. i 4.4.

Iz tablica 4.3. i 4.4. vidimo da slojevi sintetizirani uz osnovni elektrolit PSS pokazuju bolja svojstva od onih sa SDS odnosno veće vrijednosti  $C_s$ ,  $W_s$  i  $P_s$ . Prema dobivenim vrijednostima za specifičnu snagu i energiju, priređeni superkondenzatori doista spadaju u domenu superkondenzatora prema Ragoneovom dijagramu na slici 2.10.

Kod superkondenzatora se očekuju veće vrijednosti snage u odnosu na ostale elektrokemijske izvore energije, a pa prema jednadžbi 12 proizlazi da je poželjna što manja vrijednost ESR. U slučaju superkondenzatora s elektrodama priređenim u prisustvu SDS, najmanji vrijednost ESR je zabilježena kod PEDOT sloja ( $99 \Omega$ ) (slika 4.49.), vrijednost zatim raste dodatkom GO ( $110 \Omega$ ) (slika 4.50.), da bi kod rGO/PEDOT/GO bila čak dvostruko veća ( $250 \Omega$ ) (slika 4.51.). ESR vrijednost kod rGO/PEDOT/GO sloja također raste porastom broja ciklusa što nije slučaj kod ostalih slojeva gdje je stabilna kroz svih 1000 ciklusa. Upravo iz navedenih razloga najmanja vrijednost snage zabilježena je za rGO/PEDOT/GO sloj. Za PEDOT/GO sloj dobivena je nešto veća snaga nego za PEDOT sloj što nije u suglasnosti s ESR vrijednostima. Razlog tome je manja masa PEDOT/GO pa je iz navedenog razloga prema jednadžbom 12 dobivena veća vrijednost  $P_s$ .

Što se tiče ESR kod superkondenzatora s elektrodama priređenim u prisustvu PSS, najmanji vrijednosti je zabilježena kod PEDOT/GO ( $105 \Omega$ ) (slika 4.53.), neznatno veći ko PEDOT ( $110 \Omega$ ) (slika 4.52.), da bi kod rGO/PEDOT/GO bio čak dvostruko veći ( $250 \Omega$ ) (slika 4.54.). ESR vrijednost kod rGO/PEDOT/GO sloja također raste porastom broja ciklusa što ukazuje na smanjenu stabilnost ovog sloja tijekom punjenja/praznjenja.

Kod superkondenzatora testiranog sa većim strujama ( $6 \text{ A g}^{-1}$ ) vidljiv je mali porast ESR u odnosu na niže struje ( $1,5 \text{ A g}^{-1}$ ) (slika 4.55., 4.56.), a prema tome dobivene su i manje vrijednosti snage. Snaga u slučaju većih struja pada od vrijednosti  $37,65$  i  $49,18 \text{ kW kg}^{-1}$  na  $6,57$  i  $5,29 \text{ kW kg}^{-1}$ . Kod većih struja također se uočava da su dobivene manje vrijednosti  $C_s$  jer se pri većim strujama može iskoristiti manje aktivnog materijala. Kao posljedica manje vrijednosti  $C_s$  dobivene su i manje vrijednosti  $W_s$  čija ovisnost je dana u relaciji 11.

Kod superkondenzatora sklopljenog u polimernom kućištu na slici 4.57. uočavamo najveći ESR od  $450 \Omega$  što je posljedica isparavanja elektrolita i dodatnog otpora uslijed prisutnosti separatora u sustavu. Ovaj superkondenzator ujedno pokazuje najmanje vrijednosti  $C_s$ ,  $W_s$  i  $P_s$  u odnosu na ostale superkondenzatore priređene u PSS osnovnom elektrolitu.



## 6. ZAKLJUČAK

- Morfološka ispitivanja i ispitivanja metodom UV/Vis spektrofotometrije ukazuju na ugradnju GO unutar sloja PEDOT
- Brzina polimerizacije se smanjuje u prisustvu GO.
- Prisustvo GO u PEDOT sloju rezultira s većim vrijednostima specifičnih kapaciteta u slučaju sloja sintetiziranog iz osnovnog elektrolita PSS
- Najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta su dobivene za rGO/PEDOT/GO slojeve, međutim navedene slojeve karakterizira manja specifična snaga i manja stabilnost tijekom 1000 ciklusa punjenja/praznjenja
- Superkondenzatori koji sadrže aktivne materijale sintetizirane u prisustvu PSS pokazuju bolja svojstva od onih koji sadrže aktivne materijale sintetizirane u prisustvu SDS

## 7. LITERATURA

- [1] N. Mesaroš, Hidrotermalna metoda redukcije grafenova oksida, Završni rad, FKIT, Zagreb, rujan 2017.
- [2] A. Österholm, T. Lindfors, J. Kauppila, P. Damlin, C. Kvarnström, *Electrochim. Acta* 83 (2012) 463-470.
- [3] G. Ljubek, M. Grbac, P. Švelić, M. Kraljić Roković, Elektrokemijsko ugrađivanje grafena u sloj polipirola za primjenu kod superkondenzatora// 25. *HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA* s međunarodnim sudjelovanjem 3. simpozij „VLADIMIR PRELOG“: Knjiga sažetaka
- [4] L. Benić, R. Kranjčec, N. Mesaroš, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s aktivnim materijalom grafen/vodljivi polimer, Vježbe iz inženjerstva materijala, FKIT, Zagreb, veljača 2019.
- [5] Korištenje interneta: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044> (30.06.2019.)
- [6] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M. L. Terranova, D. Passeri, Growth mechanisms, morphology and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium, *Synthetic Metals* 159 (2009) 406–414
- [7] P. Chandrasekhar: *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999
- [8] G. Inzelt, in: F. Scholz (Ed), *Conducting Polymers, A New era in Electrochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [9] M. Kraljić Roković, predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017., Zagreb
- [10] Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., Reuter, K., *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2011, str. 31-46

- [11] Hwang, J., Amy, F., Kahn, A., Spectroscopic study on sputtered PEDOT • PSS: Role of surface PSS layer, *Organic Electronics* 7 (2006) 387-396
- [12] Nasybulin, E., Wei, S., Kymissis, I., Levon, K., Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 638-643
- [13] H. Vučić, Razvoj i određivanje svojstava elektrokemijskih superkondenzatora za primjenu u „pametnim mrežama“ i električnim vozilima, **1** (2011) 1 – 17
- [14] N. Mandić, Skladištenje energije, interna skripta, 2015., FER
- [15] M. K. Roković, Elektrokemijski izvori energije, interna skripta, 2016., FKIT
- [16] J. Collins, G. Gourdin, M. Foster, D. Qu, Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation, *Carbon* **92** (2015) 193 – 244
- [17] A. Lutvica, Priprava i karakterizacija kompozita MnO<sub>2</sub>/grafena za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, 2015., 6 – 11
- [18] J. Lončar, Superkondenzatori, Seminarski rad, FER, 2013.
- [19] N. Stankir, Sinteza grafenahidrotermalnim postupkom i njegova primjena u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, srpanj 2017., str. 35.-36.
- [20] K. Ivić, Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016.
- [21] A. Matošević, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2015.
- [22] E. Stupnišek - Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007
- [23] H. Otmačić Ćurković, Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2008
- [24] Introduction to ultraviolet- visible spectroscopy; The Royal Society of chemistry, 2009

[25] M. Bjelobradić, P. Vukić; Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripremu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora, Studentski rad nagrađen Rektorovom nagradom, FKIT, Zagreb, 2015.

[26] korištenje interneta:

[http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labmatters/instruments/uv\\_vis/cary50.htm](http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labmatters/instruments/uv_vis/cary50.htm) ( 30.06.2019.)

## 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Nikola Vugrinec

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### Obrazovanje

rujan 2017. – srpanj 2019. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, kemija i inženjerstvo materijala – diplomski studij

rujan 2012. – rujan 2017. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, kemija i inženjerstvo materijala – preddiplomski studij

rujan 2007. - lipanj 2011. Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin – Tehničar nutricionist

Osnovna škola Trnovec

### Sudjelovanje na znanstvenim skupovima

1. Superkondenzatori temeljeni na kompozitnim materijalima vodljivi polimer/grafen, 9th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Hrvatska - 14. lipanj 2019. (prezentacija)

2. G. Ljubek, N. Vugrinec, M. Kraljić Roković, PEDOT-based composites prepared by one-step electrochemical method for supercapacitors applications, 7 th Regional Symposium on

Electrochemistry – South East Europe & 8 th Kurt Schwabe Symposium, Split (Hrvatska), 27.-30.05.2019., V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, Z. Mandić (ur.), International Association of Physical Chemists, knjiga sažetaka, poster, str. 111.