

Primjena MXene-a u elektrokemijskim izvorima energije

Brzić, Augustin

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:667175>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Augustin Brzić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Augustin Brzić

Predao je izrađen završni rad dana: 17. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Hrvoje Kušić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Augustin Brzić

PRIMJENA MXene-a U ELEKTROKEMIJSKIM IZVORIMA ENERGIJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Komentor: dr. sc. Gabrijela Ljubek

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

prof. dr. Sc. Domagoj Vrsaljko

prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

Zagreb, rujan 2024.

SAŽETAK

Od njihovog otkrića 2011. godine MXene-i su zaniteresirali znanstvenike širom svijeta zbog njihovih izvanrednih svojstava. Njihova jedinstvena struktura od par atomskih slojeva karbida i nitrida prijelaznih metala omogućuje im veliku električnu vodljivost i veliku specifičnu površinu. Uz mnoge druge primjene ova svojstva ih čine idealnim materijalima za upotrebu u električnim izvorima energije poput litij-ionskih baterija, superkondenzatora i gorivnih članaka.

U baterijama se najčešće upotrebljavaju kao anodni materijali, jer osiguravaju brzu difuziju interkalirajućih iona i stabilnosti tijekom ciklusa pražnjenja i punjenja što omogućuje povećanje kapaciteta i poboljšanje dugotrajnosti baterija. U supekondenzatorima, MXene-i povećavaju specifičnu energiju što rezultira izvorom energije s velikom specifičnom energijom i snagom. Njihova katalitička svojstva dolaze do izražaja prilikom primjene u gorivnim člancima gdje ubrzavaju reakciju redukcije kisika. Također, njihova visoka vodljivost poboljšava prijenos naboja, smanjujući unutarnji otpor uređaja. Izvanredna mehanička svojstva MXene-a iskorištena su za pretvorbu energije u triboelektričnim nanogeneratorima (TENG), a njihova biokompatibilnost iskorištena je u mikrobnim gorivnim člancima (eng. Microbial fuel cell, MFC).

Navedene karakteristike čine MXene vrlo obećavajućim materijalima za budući razvoj visokoefikasnih i dugotrajnih sustava za pohranu energije, te otvaraju put prema održivoj energetskej budućnosti.

Ključne riječi: baterije, gorivni članci, MXene, superkondenzatori, TENG

SUMMARY

Since their discovery in 2011, MXenes have attracted attention worldwide due to their remarkable properties. Their unique structure, consisting of a few atomic layers of transition metal carbides and nitrides, grants them high electrical conductivity and a large specific surface area. Along with many other applications, these properties make them ideal materials for use in energy sources such as lithium-ion batteries, supercapacitors, and fuel cells.

In batteries, they are most commonly used as anode materials due to their ability for rapid intercalant ion diffusion and stability during charge and discharge cycles, which enhances capacity and improves battery longevity. In supercapacitors, MXenes increase specific energy resulting in a device with high specific energy and power. Their catalytic properties shine in fuel cells, where they accelerate the oxygen reduction reaction. Additionally, their high conductivity improves charge transfer, reducing the internal resistance of devices. The exceptional mechanical properties of MXenes have been utilized for energy conversion in triboelectric nanogenerators (TENG), and their biocompatibility has been applied in microbial fuel cells (MFC).

All these characteristics make MXenes highly promising materials for the future development of efficient and long-lasting energy storage systems, paving the way toward a sustainable energy future.

Keywords: batteries, fuel cells, MXenes, supercapacitors, TENG

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI PREGLED	2
2.1. MXene	2
2.1.1. Otkriće i sinteza	3
2.1.2. Svojstva.....	5
2.2. Elektrokemijski izvori energije.....	6
2.2.1. Baterije	7
2.2.2. Superkondenzatori	9
2.2.3. Gorivni članci.....	12
2.3. Primjena MXene	14
2.3.1. Primjena MXene u baterijama	14
2.3.2. Primjena MXene u superkondenzatorima.....	20
2.3.3. Primjena MXene u gorivnim člancima	30
2.3.4. Primjena u TENG	35
3. ZAKLJUČAK.....	39
4. POPIS KRATICA.....	40
5. LITERATURA	42
6. ŽIVOTOPIS.....	45

1. UVOD

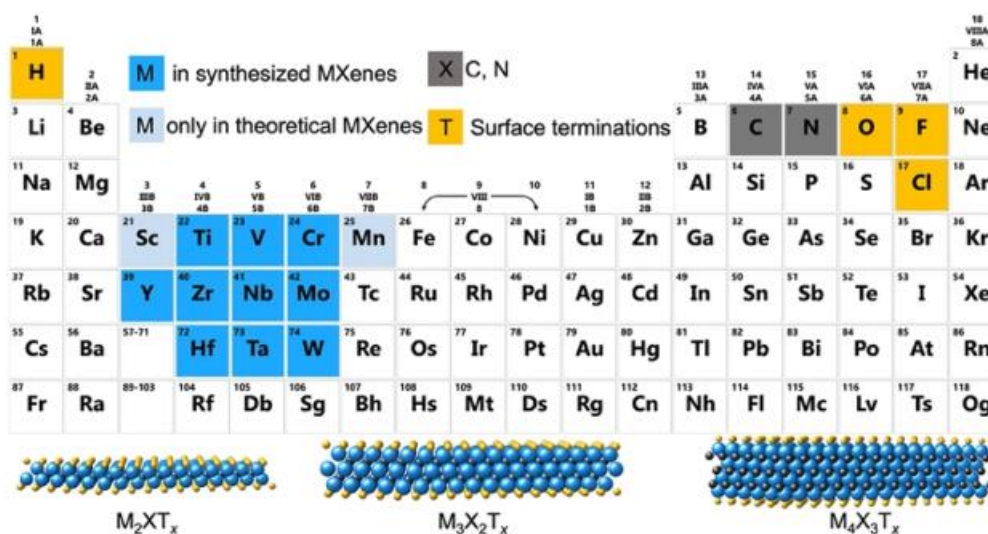
Početak 21. stoljeća obilježen je sa povećanom potražnjom za uređajima za pohranu energije. Najvažniji predstavnici su baterije koje su uz superkondenzatore i gorivne članke glavni predstavnici elektrokemijskih izvora energije. Svoju upotrebu pronalaze u električnim vozilima, pametnim telefonima i nosivoj tehnologiji, a raste i interes za njihovu upotrebu za skladištenje energije iz obnovljivih izvora. Svjetska energetska potražnja ubrzano raste te još uvijek oko 70% energije se proizvodi iz fosilnih goriva. Smanjenje emisija CO₂ i borba protiv klimatskih promjena može se provesti povećanom proizvodnjom energije iz obnovljivih izvora, no njihov glavni problem je nestabilnost. Zbog toga dolazi do potrebe za uređajima za pohranu energije koji su veće specifične energije i snage, jeftiniji i ekološki prihvatljiviji. [1] [2]

Ovakav napredak može se postići samo razvojem novih materijala čiji su elementi lako dostupni i ekološki prihvatljivi. Sve veći interes pobuđuju i nanomaterijali, a upravo MXene-i su skupina 2D materijala koja ispunjava sve ove uvjete. Cilj ovog rada opisati je MXene i njihova svojstva sa naglaskom na njihovu upotrebu u elektrokemijskim izvorima energije. Prekursori za MXene, MAX faze čiji su gradivni elementi većinski Ti i C ili N, su lako dostupni u velikim količinama te se već koriste i sintetiziraju u industrijskim pogonima. Pomno je analizirana njihova primjena u baterijama, superkondenzatorima i gorivnim člancima gdje su pokazane njihove prednosti naspram drugih materijala. Nadalje ispitana je i njihova potencijalna primjena u novim vrstama uređaja za pohranu i pretvorbu energije poput mikrobnih gorivnih članaka (MFC) i triboelektričnih nanogeneratora (TENG).

2. TEORIJSKI PREGLED

2.1. MXene

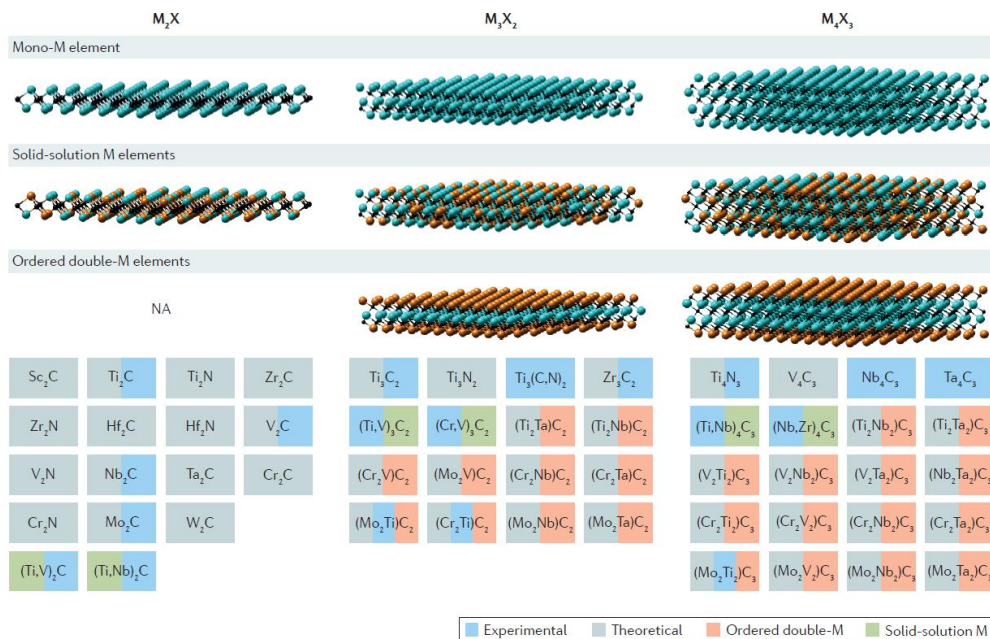
MXene-i (čitaj „makseni“) skupina su dvodimenzionalnih (2D) materijala koja doživljavaju nagli porast u istraživanjima i primjeni. To su karbidi i nitridi prijelaznih metala. Opće kemijske formule $M_{n+1}X_nT_x$, gdje M označava atom prijelaznog metala (Ti, Zr, Ta, Nb, V, Mi, itd.), X ugljik ili dušik, a T funkcijske skupine na površini i rubovima 2D strukture (O, OH, F i/ili Cl). U općoj formuli n može poprimati vrijednosti od 1 do 3. Neki od najčešćih primjera su Ti_2CT_x , $Ti_3C_2T_x$ i $Nb_4C_3T_x$. [3]



Slika 1. Prikaz elemenata prisutnih u MXene-ima [3]

Do danas se najveći broj istraživanja o MXene-ima odnosi na $Ti_3C_2T_x$ koji je ujedno i prvi otkriven. Upravo se i sam izraz MXene koristi kao sinonim za ovaj spoj što može dovesti do zabune, jer MXene čini ogroman broj struktura i spojeva. MXene-i mogu imati najmanje tri različite formule: M_2X , M_3X_2 i M_4X_3 . Mogu se pripremiti u tri različita oblika: mono-M elementi (npr. Ti_2C i Nb_4C_3); čvrsta otopina barem dva različita M elementa (npr. $(Ti,V)_3C_2$ i $(Cr,V)_3C_2$); ili uređeni dvostruki M elementi, gdje jedan prijelazni metal zauzima vanjske slojeve, a drugi

ispunjava središnje M slojeve (npr. Mo_2TiC_2 i $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$, gdje su vanjski M slojevi Mo, a središnji M slojevi Ti). Postoji barem 100 stehiometrijskih sastava MXene-a te još veći broj čvrstih otopina. Mijenjajući broj M i X elemente, kao i vrstu površinskih funkcijskih skupina, moguće je utjecati na svojstva MXene-a ovisno o njihovoj namjeni. [3] [4] [5]



Slika 2. Kemijska raznolikost svih postojećih MXene sustava [4]

2.1.1. Otkriće i sinteza

MXene-i su otkriveni 2011. godine od strane znanstvenika s Drexel University koje je predvodio Yury Gogotsi. Unatoč tome tek 2013. godine prvi put su izolirane jednoslojne strukture. [6]

Do danas najzastupljenija metoda sinteze MXena je selektivno jetkanje slojeva iz MAX faza. MAX faze su skupina struktura kemijske formule $M_{n+1}AX_n$ gdje je A element iz 13 ili 14 skupine periodnog sustava, npr. Al, Si ili Ga. Poznato je više od 70 MAX-struktura sa još većim brojem čvrstih otopina. [3]

M M in MAX and MXene **X** C, N
M M only in MAX **T** Surface terminations
A A group element **I** Intercalated ions

1 1A 1A	2 IIA 2A	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
H	He											B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr																
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
Lanthanide Series		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
1M	2M	SS	1A	SS													

1M Single M 2M Ordered double M SS Solid solution double M 1A Single A element SS Solid solution in A layers

Slika 3. Prikaz elemenata prisutnih u MAX fazama [3]

Zbog metalne prirode M-X veze nije moguće razdvojiti $M_{n+1}X_n$ slojeve mehaničkim procesima iz MAX faze. Međutim, M-A veza je veće kemijske aktivnosti od jačih M-X veza te je moguće visoko selektivno jetkanje slojeva što je nužni uvjet za sintezu MXene-a. Glavni predstavnik MAX faze je Ti_3AlC_2 koji se upotrebljava kao prekursor za dobivanje $Ti_3C_2T_x$, a od svih mogućih A elemenata Al je jedini dosada uspješno jetkan iz MAX faze. [4]

Najvažnije i najučestalije sredstvo za jetkanje Al iz MAX faze su kisele vodene otopine koje sadrže fluoridne ione. Pri tome je moguća sinteza upotrebom vodene otopine HF ili *in situ* stvaranjem HF reakcijom HCl i fluoridne soli, najčešće LiF. [4]

Kemijsko jetkanje sa HF provodi se pri temperaturama od 25 °C do 55°C te se kontrolom trajanja reakcije i koncentracije HF mogu sintetizirati različiti MXene-i. Reakcija je pod kinetičkom kontrolom, svaki MXene iziskuje drukčije vrijeme reakcije. Dulje vrijeme i veća koncentracija HF potrebno je za jetkanje MAX faza u kojima je M većeg atomskog broja i s većim faktorom n u $M_{n+1}C_nT_x$. Razlog tome je metalna priroda veze M-Al. Promjenom navedenih parametara utječe se na kvalitetu produkta, defekte i površinske funkcijske skupine. [4]

Jetkanje sa fluoridnim solima temelji se na reakciji jake kiseline poput HCl i fluoridne soli poput LiF koja *in situ* proizvodi HF. Prednost ove metode je interkalacija metalnog iona u MXene strukturu što povećava udaljenost između slojeva te rezultira boljom delaminacijom. [4]

Delaminacija je ključni korak u pripremi svih 2D materijala. Zbog puno jačih interakcija među slojevima kod MXena, slojeve nije moguće razdvojiti mehaničkim putem kao na primjer kod grafena kojeg je moguće raslojiti već sa ljepljivom trakom. Radi poboljšanja delaminacije MXene-a upotrebljavaju se različite polarne molekule kao hidrazin, urea, dimetil sulfoksid (DMSO) i izopropilamin ili velike organske baze kao tetrabutilamonijev hidroksid (TBAOH), tetrametilamonijev hidroksid (TMAOH) i n-butilamin. Proces interkalacije navedenih molekula među slojeve MXene-a odvija se usporedno s delaminacijom višeslojnih MXene-a do mono- ili nekoliko slojnih MXene listova. [4]

2.1.2. Svojstva

MXene-i pokazuju jako dobra fizička, mehanička, termička, optička i električna svojstva. Teorijski izračuni pokazali su kako su M_2X konfiguracije čvršće i jače od M_3X_2 i M_4X_3 . Mehanička ispitivanja provedena su samo na filmovima, a ne na jednoslojnim MXene-ima. Papir debljine $5\mu m$ napravljen od $Ti_3C_2T_x$ pri ispitivanjima uspio je podržati oko 4000 puta svoje težine, a kompozitni materijal sa 10% masenog udjela polivinil alkohola (PVA) i do 15 000 puta svoje težine. [7]

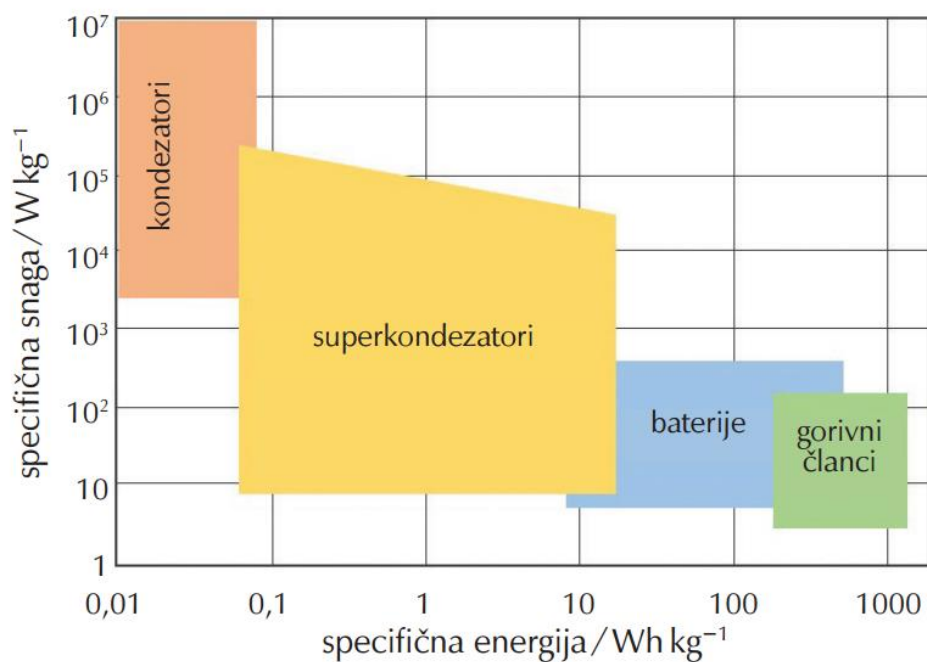
Tanki filmovi MXene-a pokazuju odličnu optičku transparentnost sa više od 80% transmitacije vidljivog svjetla za slojeve debljine 15 nm. [7] Električna svojstva MXene-a ovisna su o sastavu i načinu pripreme te mogu biti metalna do poluvodička. Mala količina defekata i povećanjem jednoslojne strukture povećava se i električna vodljivost. Rezultat toga je električna vodljivost $Ti_3C_2T_x$ u rasponu vrijednosti manjih od $1000 S cm^{-1}$ za visoko defektne diskove proizvedene jetkanjem u HF, do $6400 S cm^{-1}$ za nježnije jetkane vakuumski filtrirane tanke filmove nanosene rotacijskim oblaganjem. [4] Mjerenja na uzorcima sintetiziranim najnovijim metodama postižu vrijednosti i do $11000 S cm^{-1}$. Navedene vrijednosti su veće od električne vodljivosti koju postiže grafen oko $3000 S cm^{-1}$. [8]

Funkcijske skupine na površini čine MXene hidrofilnima i spremnima za vezivanje na različite spojeve te omogućuju efikasnu apsorpciju elektromagnetskog zračenja. Ta činjenica i visoki negativan zeta potencijal (od -30 do -80 mV) omogućuju stabilne koloidne otopine u vodi. [3]

2.2. Elektrokemijski izvori energije

Svjetska potrošnja električne energije u posljednjem desetljeću naglo je porasla. Dok je još uvijek oko 70% svjetske energije proizvedeno iz fosilnih goriva. U nastojanju smanjenja emisija CO₂ i borbi protiv klimatskih promjena proizvodnja se nastoji prebaciti na čiste izvore energije poput hidroelektrana, vjetroelektrana i solarne energije. Nažalost takvi izvori električne energije imaju problem nepouzdanosti te ne omogućavaju stabilnost električne mreže. Zbog toga, ali i sve većeg broja uređaja i vozila koje pokreće električna energija, raste interes za uređajima za pohranu energije. Oni služe kao stabilizatori električne mreže te izvori energije u uređajima koji nisu spojeni na mrežu poput električnih automobila. Upravo među njima najvažniji i najupotrebljavaniji predstavnici su elektrokemijski izvori energije: baterije, superkondenzatori i gorivni članci. [6] [2]

Dobar pokazatelj razlika između ova tri izvora električne energije jest Ragoneov dijagram koji uspoređuje energetske gustoće uređaja. Dijagram pokazuje međusobnu ovisnost specifične snage ($W\ kg^{-1}$) i specifične energije ($Wh\ kg^{-1}$). Iz dijagrama je jasno vidljivo kako kondenzatori imaju veliku specifičnu snagu, a malu specifičnu energiju što ukazuje na mogućnost brzih ciklusa punjenja i pražnjenja, ali pritom nemogu pohraniti velike količine energije. Suprotno tome gorivni članci i baterije mogu pohraniti veće količine energije, no one nisu jednako brzo dostupne kao kod kondenzatora što je vidljivo iz male specifične snage, ali velike specifične energije. Položaj superkondenzatora u Ragoneovom dijagramu je između klasičnih kondenzatora (elektrostatskih i elektrolitskih) te baterija i gorivnih članaka. Ragoneov dijagram široko se koristi u razvoju energetskih uređaja za usporedbu, kombiniranje i predviđanje budućih uređaja. [9] [10]



Slika 4. Ragonev dijagram [10]

2.2.1. Baterije

Punjiva baterija najrašireniji je oblik elektrokemijskog spremnika energije u industriji i svakodnevnom životu. Baterije se sastoje od više elektrokemijskih ćelija spojenih u seriju ili paralelno proizvodeći struju pri željenom naponu. Svaka ćelija je zatvoreni sustav s anodom i katodom na kojima se odvijaju redoks reakcije. Bitna je i prisutnost elektrolita koji može biti vodeni ili organsko otapalo. Anodni materijali u baterijama moraju biti dobri reducensi pa se najčešće koriste metali, jer se lako oksidiraju, dobri su vodiči električne energije i imaju dobra mehanička svojstva. Katodni materijali moraju biti dobri oksidansi, a najčešće su to oksidi metala poput miješanih metalnih oksida (LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$, LiMn_2O_4 , i Li_2MnO_3) i oksida prijelaznih metala (V_2O_5 , MoO_3 i MnO_2). Katodne reakcije se najčešće odvijaju u čvrstoj fazi. Razlika potencijala između katode i anode predstavlja elektromotornu silu (EMS). Pri punjenju ili spajanju baterije na trošilo na površini elektroda se odvija kemijska reakcija te dolazi do pretvorbe kemijske energije u električnu. Struja koja teče pri spajanju sa trošilom

proporcionalna je elektromotornoj sili, a obrnuto proporcionalna zbroju otpora unutar članka i otpora vanjskog kruga. [11]

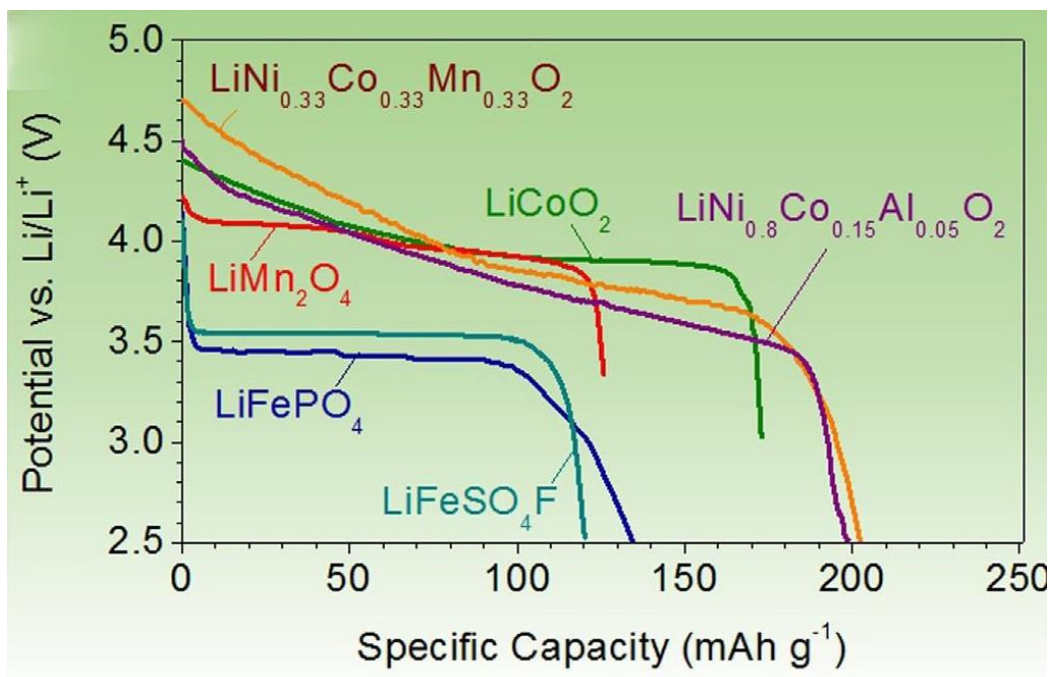
Baterije se mogu koristiti za razne aplikacije, lokacija primjene je fleksibilna te je proizvodnja jednostavna i brza. Neki od nedostataka su relativno mali broj ciklusa punjenja i pražnjenja, potreba za održavanjem, upotreba toksičnih kemikalija zahtjeva pažljivo odlaganje i recikliranje. Također veliki broj baterija zbog svoje konstrukcije nemože biti potpuno ispražnjen. Neke od najčešćih tipova baterija su olovne baterije, litij-ionske baterije i metalni hidrid baterije. Dalje se radi na razvoju natrij-ionskih, kalij-ionskih, aluminij-ionskih, kalcij-ionskih i cink-ionskih baterija. [11]

Li-ionska baterija

Li-ionske baterije imaju neusporedivu kombinaciju visoke gustoće energije i snage, što ih čini tehnologijom izbora za prijenosnu elektroniku, električne alate te hibridna i potpuno električna vozila. Visoka energetska učinkovitost Li-ionskih baterija također može omogućiti njihovu upotrebu u raznim aplikacijama električne mreže, uključujući poboljšanje kvalitete energije prikupljene iz vjetra, sunca, geotermalnih i drugih obnovljivih izvora, što doprinosi njihovom širem korištenju i izgradnji energetske održivog gospodarstva. Li ima najniži redukcijski potencijal od svih elemenata, što omogućuje da Li baterije imaju najveći mogući potencijal ćelije. Također, Li je treći najlakši element i ima jedan od najmanjih ionskih radijusa među jednovalentnim ionima. Ovi čimbenici omogućuju da Li baterije imaju visoku gravimetrijski i volumetrijski kapacitet te specifičnu snagu. Na kraju, iako multivalentni kationi omogućuju veću kapacitet naboja po ionu, dodatni naboj značajno smanjuje njihovu pokretljivost. [11]

Većina Li-ionskih baterija u današnjoj upotrebi temelji se na interkalacijskoj katodi. U ovom tipu baterija dolazi do interkalacije Li^+ u materijal katode te je taj proces reverzibilan. Danas se najčešće koriste metalni halkogenidi, oksidi prijelaznih metala i polianionski materijali. Ovisno o materijalu katode postižu se različite performanse (*Slika 5.*). No, to nije jedini faktor u odabiru katodnog materijala već se uzima u obzir i cijena, sigurnost, toksičnost, količinu ispuštenih CO_2 emisija u proizvodnji itd. [11]

Sustav anode od grafita i spinelne katode LiCoO_2 ostaje najuspješniji par elektroda u komercijalnim litij-ionskim baterijama. Nalazi upotrebu u pametnim telefonima, tabletima, laptopima i električnim vozilima. Napreduje razvoj većih jedinica s mogućnošću pohrane do 1 MW h za pohranu energije iz obnovljivih izvora energije te kao sustav za balansiranje električne mreže. Zbog visoke cijene i ograničene dostupnosti kobalta razvijaju se baterije na bazi drugih materijala koji su lako dostupni i cjenovno dostupni poput $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiMnO_2 i mnogi drugi. [7]



Slika 5. Usporedba krivulja pražnjenja različitih interkalacijskih katoda [11]

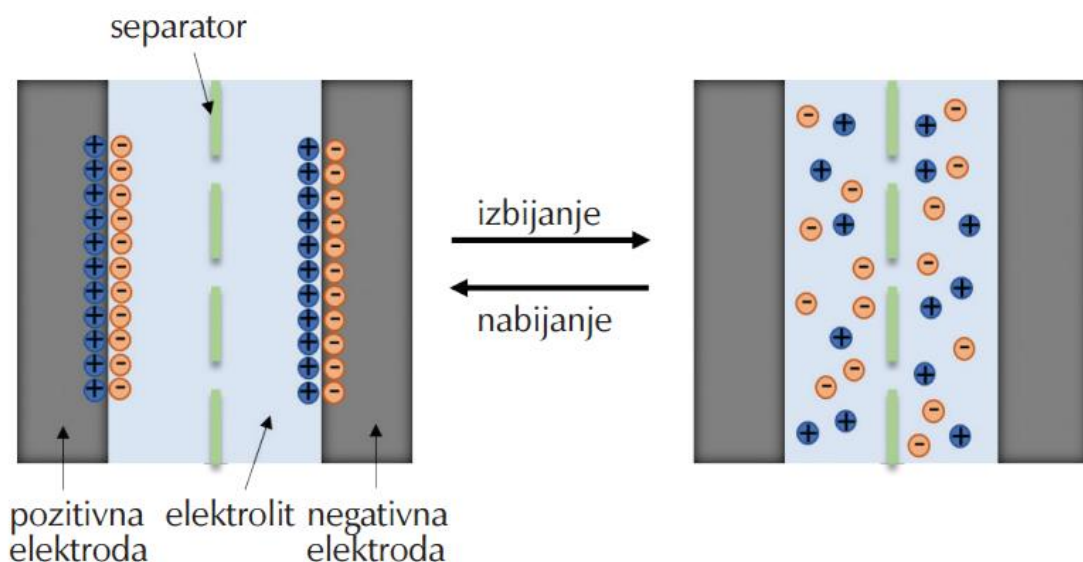
2.2.2. Superkondenzatori

Superkondenzatori su elektrokemijski pretvornici i spremnici energije. Otkriveni su polovicom prošlog stoljeća, a od sedamdesetih počinje njihov značajniji razvoj i upotreba. Danas se nalaze u hibridnim vozilima, autobusima, tramvajima, vjetrenjačama itd. U odnosu na baterije superkondenzatori imaju prednost puno veće trajnosti odnosno mogu postići >100000 ciklusa punjenja i pražnjenja za razliku od otprilike 1000 kod baterija. U superkondenzatorima ne dolazi dolazi do kemijskih ni faznih promjena aktivnog materijala, te su ekološki prihvatljiviji, jer ne upotrebljavaju teške metale. Iz Ragoneovog dijagrama vidljivo

je da se superkondenzatori nalaze između klasičnih kondenzatora i baterija, odnosno mogu skladišiti veću količinu energije od kondenzatora, a imaju veću snagu od baterija. Ne nalaze se u široj primjeni zbog sposobnosti pohrane manje količine energije nego baterije, ali taj se nedostatak pokušava otkloniti izvođenjem hibridnih uređaja. [10]

Sastoje od dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su najčešće sastavljene od strujnog kolektora na koji je nanesen aktivni materijal. Razlikuju se simetrični (obje elektrode od istog materijala) i asimetrični (elektrode od različitih materijala) superkondenzatori. Specifična snaga i energija ovise o radnom naponu superkondenzatora koji pak ovisi o izboru elektrolita. Pri većim naponima dolazi do raspadanja elektrolita. Organski elektroliti mogu postići veće radne napone (>3 V), pa i veću gustoću energije od vodenih elektrolita koji su ograničeni na 1,23 V. No, u slučaju zahtjeva velike gustoće snage, bolji su izbor vodeni elektroliti zbog bolje vodljivosti (1 S cm^{-1}) od organskih (20 mS cm^{-1}). U novije vrijeme proučavaju se ionski elektroliti zbog svoje nekorozivnosti, a radni napon može doseći do 6 V. [10]

Superkondenzatore dijelimo i s obzirom na mehanizam skladištenja naboja i vrstu elektrodnog materijala, pa tako razlikujemo: elektrokemijske dvoslojne kondenzatore, pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore. [10]



Slika 6. Prikaz distribucije naboja za napunjen (lijevo) i prazan (desno) superkondenzator [10]

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (eng. Electric Double Layer Capacitor, EDLC) pohranjuju energiju formacijom elektrokemijskog dvosloja na međufazi elektroda/elektrolit. Pri pražnjenju dolazi do izbijanja naboja na granici faza te takva elektrostatska pohrana omogućuje velike brzine punjenja i pražnjenja te veliki broj ciklusa (>100 000 puta) bez znatnih promjena količine naboja s primijenjenim potencijalom. Najčešći materijali u upotrebi u EDLC su na bazi ugljika poput aktivnog ugljena, ugljikovih nanocijevi, ugljikovih nanovlakana te grafena i njegovi derivati. Ovaj tip superkondenzatora postiže snagu od 5 do 100 kW kg⁻¹ te mogu uskladištiti energiju od 1 do 5 Wh kg⁻¹, kao i broj ciklusa punjenja i pražnjenja preko 100 000. [10]

Pseudokondenzatori

Kod pseudokondenzatora odvijaju se brze reverzibilne redoks-reakcije čiji je elektrokemijski odziv sličan onome koji se dobiva kod nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja. Dobiva se linearna ovisnost naboja o naponu što inače nije karakteristika faradejskih reakcija. Zbog toga se za materijale koji se u njima upotrebljavaju koristi naziv "pseudokapacitivni materijali". Najznačajniji predstavnici ovih materijala su vodljivi polimeri (polianilin, polipirol i poli(3,4-etilendioksitiofen)) te oksidi prijelaznih metala poput RuO₂, MnO₂, SnO₂, i V₂O₅. Karakteristika pseudokondenzatora je veći specifični kapacitet u odnosu EDLC međutim uz smanjenu specifičnu snagu i stabilnost. Pri razvoju novih materijala za pseudokondenzatore teži se povećanju gustoće snage i stabilnosti, kao i količini uskladištene energije. Jedan od načina za postizanje toga je kombiniranje različitih materijala. S time se širi područje potencijala u kojem je materijal aktivan osiguravajući veću količinu naboja odnosno energije. Primjer ovakvog pristupa je kod superkondenzatora u kojem se upotrebljava MnO₂. Postižu naponi od 0,6 V do 1 V, što znači da se elektrokemijska aktivnost svake pojedine elektrode ograničava na 0,3 do 0,5 V. Kombinacijom MnO₂ kao pozitivne elektrode i poli(3,4-etilendioksitiofena) kao negativne elektrode mogu postići naponi od 1,8 V, što znači da je svaki materijal aktivan unutar područja potencijala od 0,9 V. Ovime je postignut porast specifične

energije sa 2 do 4 Wh kg⁻¹ za obje elektrode od MnO₂, na 13Wh kg⁻¹ za kombinirani superkondenzator. [10]

Hibridni superkondenzator

Hibridni superkondenzatori su asimetrični kondenzatori gdje je jedna elektroda napravljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem, a druga od materijala kod kojeg se odvija pseudokapacitivna reakcija. To ih čini kombinacijom EDLC i pseudokondenzatora. Kombinacijom različitih materijala pokušava se povećati količina uskladištene energije tako da se poveća potencijalno područje u kojem je materijal aktivan. Sama kombinacija dvije različite elektrode dovodi do porasta ukupnog kapaciteta. Primjer je hibridni superkondenzator na bazi kompozita MnO₂-Pd-CNT-Ni pjena visokog specifičnog kapaciteta od 559,1 F g⁻¹. MnO₂ kompozit korišten je kao pozitivna elektroda, a aktivni ugljen kao negativna uz ionsku tekućinu kao elektrolit. Dobivena je velika gustoća energije (78,4 Wh kg⁻¹) i gustoća snage (12,7 kW kg⁻¹). [10]

Hibridni superkondenzator može biti izveden i kao kombinacija elektrode baterijskog tipa i elektrode superkondenzatora. Za takve uređaje je karakteristično da jedna elektroda ne pokazuje ponašanje tipično za superkondenzatore pa tijekom punjenja i pražnjenja neće pokazivati odziv tipičan za superkondenzatore. Primjer ovakvog superkondenzatora je sa Zn kao negativnom elektrodom i aktivnim ugljenom za pozitivnu elektrodu. Navedeni superkondenzator je pokazao kapacitete od 170 F g⁻¹ pri struji od 0,1 A kg⁻¹, gustoću energije 52,7 Wh kg⁻¹ i gustoću snage 1,7 kW kg⁻¹ te stabilnost od 91 % tijekom 20 000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Prelaskom na nevodene elektrolite učinjen je značajan pomak u povećanju gustoće energije zahvaljujući višim radnim naponima koje oni mogu postići. [10]

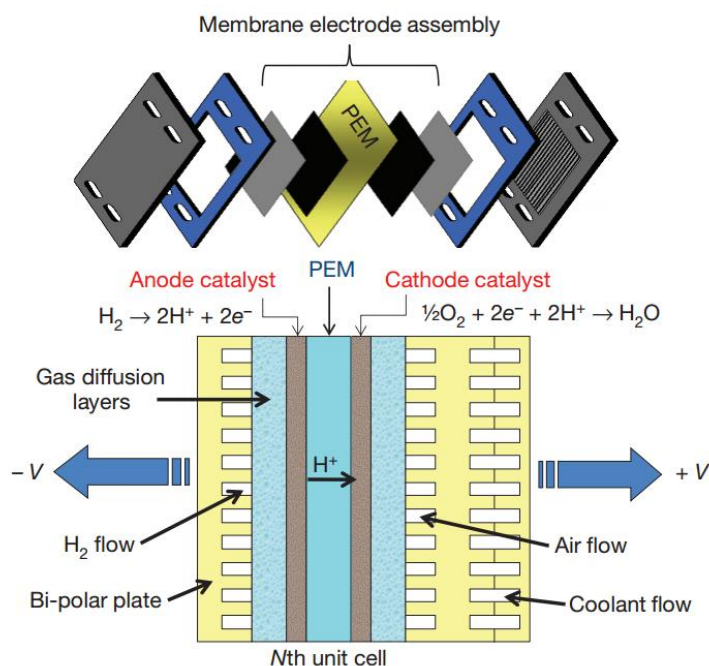
2.2.3. Gorivni članci

Gorivni članak je elektrokemijski pretvornik energije koji proizvodi struju iz vanjskih izvora goriva i oksidansa u prisustvu elektrolita. Općenito reaktanti teku unutra, a produkti van, dok elektrolit ostaje unutar članka. Osnovni dijelovi su anoda, katoda na kojoj se odvija reakcija te elektrolit koji osigurava provođenje struje putem iona. Gorivni članci se razlikuju od baterija

u tome da se mora dovoditi gorivo iz van što je slično motorima sa unutrašnjim sagorijevanjem, dok je u baterijama energija pohranjena kemijski u zatvorenom sustavu. Također, elektrode u baterijama reagiraju i doživljavaju promjene pri punjenju i pražnjenju, dok kod gorivnih članaka elektrode djeluju katalitički te su stabilne. Moguće su različite kombinacije goriva i oksidansa. Vodikov gorivni članak koristi vodik kao gorivo i kisik kao oksidans. Osim vodika kao gorivo mogu se koristiti ugljikovodici, alkoholi i metali, a kao oksidansi zrak, klor i kloridov dioksid. Gorivni članci se dijele na niskotemperaturne (<200°C) i visokotemperaturne (<450°C). Niskotemperaturni članci koriste čisti vodik kao gorivo da nebi došlo do trovanja katalizatora, a visokotemperaturni gorivni članci mogu koristiti ugljikovodike bez prisutnosti CO, CO₂ i H₂S. Zbog otežanosti kinetike redukcije kisika potrebna je upotreba katalizatora od kojih je najčešća platina zbog svoje velike katalitičke aktivnosti. Kod povećanih temperatura zbog ubrzane kinetike reakcija nije potrebno koristiti platinu, već nikal ili neke metalne okside. Na razvoju gorivnih članaka radi se zbog postizanja dobrih učinkovitosti (50-70%), izostanak emisije štetnih plinova, dugi vijek trajanja, tihi rad, potencijalno niska cijena i prilagodljivost. Postoji više izvedbi gorivnih članaka kao na primjer alkalni gorivni članci, gorivni članci s polimernim elektrolitom (eng. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), gorivni članci koji koriste metanol kao gorivo (eng. Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), gorivni članci s fosforom kiselinom (eng. Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), gorivni članci s rastaljenim karbonatom (eng. Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) i gorivni članci s čvrstofaznim oksidom (eng. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). [12]

Vodikov gorivni članak

Vodikov gorivni članak koristi vodik i kisik pri čemu proizvodi struju i vodu. Moguće je i obrnuto, da iz struje i vode proizvodi vodik i kisik, što ovakav članak čini reverzibilnim. Proizveden je kao složeni niz identičnih ponavljajućih jedinica koje se sastoje od membrane s elektrodskim sklopom (eng. membrane electrode assembly, MEA), u kojem se vodik (H₂) oksidira na anodi, a kisik (O₂) reducira na katodi MEA. Sve je stisnuto bipolarnim pločama koje uvode plinovite reaktante i rashladna sredstva u MEA i prikupljaju električnu struju. Reakcija redukcije kisika na katodi (eng. oxygen reduction reaction, ORR) i oksidacije vodika na anodi obje se odvijaju na površinama katalizatora na bazi platine (Pt). Čista voda i toplina su jedini nusproizvodi. [13]



Slika 7. Presjek jedinične ćelije N-te jedinične ćelije u sklopu gorivog članka, koji prikazuje komponente proširenog MEA (membranskog elektrodnog sklopa) [13]

2.3. Primjena MXene

2.3.1. Primjena MXene u baterijama

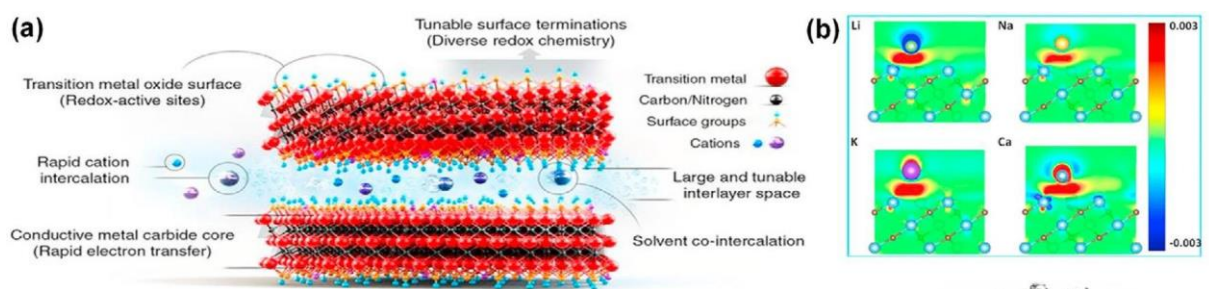
Anoda u litij ionskim baterijama

MXene-i su potakli najveći interes kao potencijalni anodni materijal. Kao što je teorijski predviđeno oni imaju mnogo veće mogućnosti prilagođavanja svojstava od ostalih 2D materijala te zbog toga predstavljaju obećavajući anodni materijal u sekundarnim baterijama. MXene-i s niskom masom, poput M_2C (Ti_2C , V_2C , Nb_2C i Sc_2C), posjeduju veće teoretske gravimetrijske kapacitete, tj. količinu naboja koja se može pohraniti u jednom gramu materijala ($mA\ h\ g^{-1}$), nego teški MXene-i, poput M_3X_2 i M_4X_3 . [7]

Komercijalna anoda tijekom pražnjenja i punjenja temelji se na mehanizmu interkalacije Li-ionima. Na primjer, u slojevitom grafitu zabilježen je teorijski kapacitet od 372

mA h g⁻¹ i eksperimentalni kapacitet od 330 mA h g⁻¹. Elektrokemijska svojstva MXene-ove anode u baterijama ispitivane su još laboratorijima Simona i Gogotsija od 2012. do 2013. godine. [7]

MXene, Ti₂CT_x, pokazao je eksperimentalni gravimetrijski kapacitet od 160 mA h g⁻¹ za interkalaciju litija, što je 1,5 puta veće od onog pronađenog za Ti₃C₂T_x (110 mA h g⁻¹). Pretpostavljajući mehanizam interkalacije za pohranu litija, dva sloja Ti atoma (procijenjena kao 2 mase) u Ti₂CT_x strukturi omogućuju interkalaciju jednog sloja Li-atoma, dok tri sloja Ti (procijenjena kao 3 mase) u Ti₃C₂ osiguravaju jedan sloj za smještaj Li-atoma. To je ekvivalentno jednom sloju Li-atoma u 2 mase Ti₂CT_x, što je 1,5 puta gušće od jednog sloja Li-atoma u tri mase Ti₃C₂T_x. To je potvrđeno DFT (Density functional theory) proračunima koji su pokazali teoretske kapacitete od 383 mA h g⁻¹ za Ti₂CO₂Li₂ i 268 mA h g⁻¹ za Ti₃C₂O₂Li₂. Na temelju toga se može zaključiti da mehanizam pohrane litija u Ti₂CT_x uključuje mehanizam interkalacije. [7]

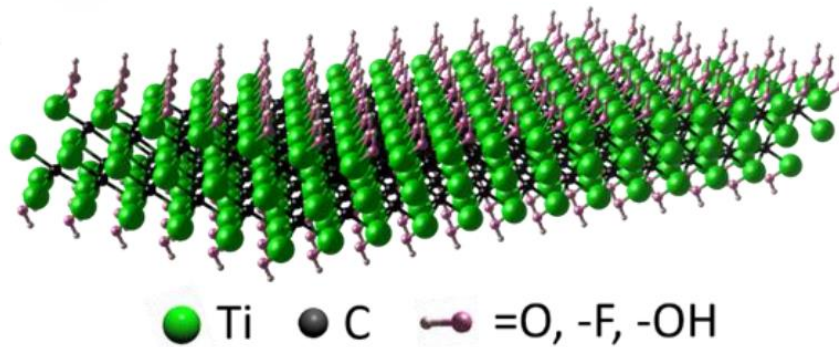


Slika 8. (a) Shematski prikaz interkalacije kationa među slojeve MXene-a (b) Gustoća veznog naboja za atome Li, Na, K i Ca u sustavu Ti₃C₂T_x [14]

Vrsta prijelaznog metala također utječe na specifični kapacitet. Na primjer, Ti₂CT_x ima kapacitet od 110 mA h g⁻¹ pri brzini od 1C, dok Nb₂CT_x pokazuje kapacitet od 180 mA h g⁻¹ pri istoj brzini. Najveći specifični kapacitet među ispitivanim MXene-ima zabilježen je kod V₂CT_x, koji je pokazao kapacitete od 280 mA h g⁻¹ pri brzini od 1 C i 125 mA h g⁻¹ pri brzini od 10 C.

Funkcijske skupine na površini MXene-a također mogu utjecati na elektrokemijske karakteristike. Teoretski proračuni pokazuju kapacitete od 320 mA h g⁻¹ za čisti MXene, 268 mA h g⁻¹ za MXene s O-završetkom, 130 mA h g⁻¹ za MXene s F-završetkom i 67 mA h g⁻¹ za MXene s OH-završetkom. Konfiguracija s kisikom na površini omogućuje najveći kapacitet kod sve tri vrste MXene-a s različitim završecima zbog stvaranja dvoslojnog Li-atoma u razmaku između MXene slojeva. DFT teoretski proračuni predviđaju reverzibilno formiranje dvosloja Li-atoma

između MXene $Ti_3C_2O_2$ listova, dok je in situ rendgenska apsorpcijska spektroskopija eksperimentalno dokazala mehanizam interkalacije Li-ionom. [7]



Slika 9. Funkcijske skupine na površini MXene-a [15]

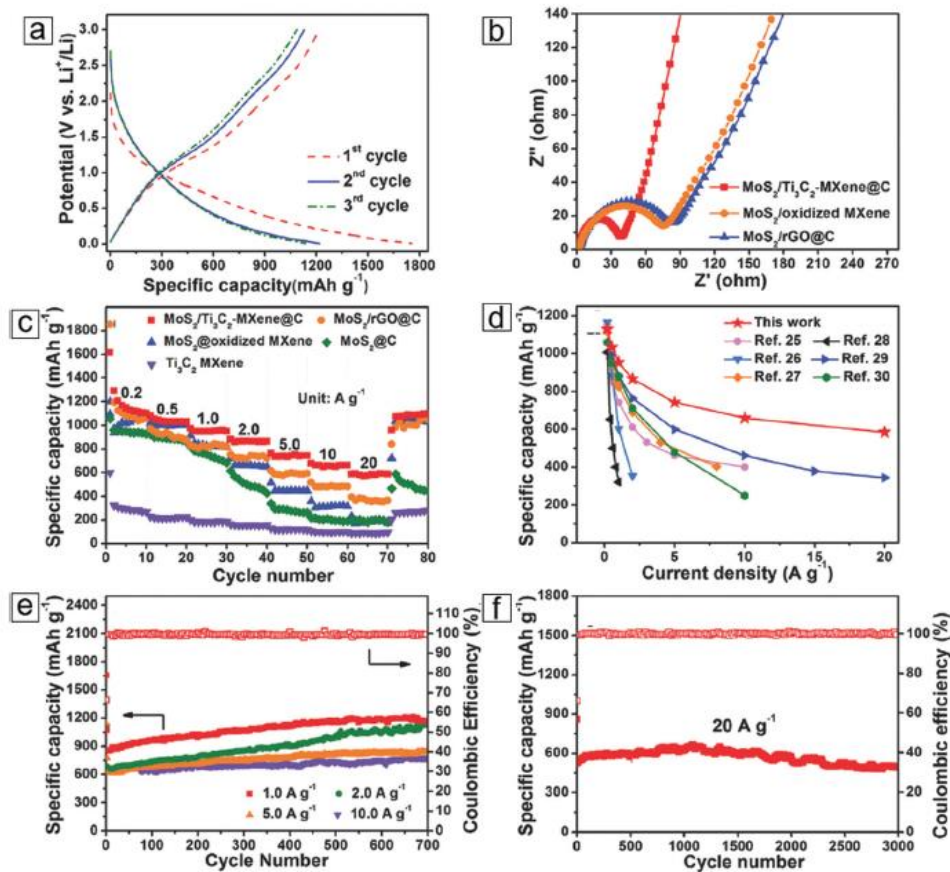
Specifični kapacitet MXene-a može se znatno poboljšati i upotrebom MXene-a u kombinaciji sa drugim materijalima odnosno tvorbom kompozita. Svojstva i konfiguracije anoda raznih MXene-skih baterija navedene su u Tablici 1. Strategije za stvaranje MXene kompozita s anodnim primjenama uključuju primjenu heterostruktturnog miješanja s drugim nanostrukturama i povećanje razmaka između slojeva s vanjskim atomima ili molekulama. Kompozit ugljičnih nanocijevi i MXene listova kao anodnog materijala pokazao je specifični kapacitet od 750 mA h g^{-1} . Kompozit (CTAB)-Sn/MXene (cetiltrimetilamonijev bromid) također je pokazao dobra elektrokemijska svojstva. (CTAB)-Sn/ Ti_3C_2 kompozit postigao je kapacitet od 800 mA h g^{-1} pri gustoći struje od $0,1 \text{ A g}^{-1}$, što daleko nadmašuje svojstva samog $Ti_3C_2T_x$. Nakon 100 ciklusa kulonska učinkovitost pokazuje visok omjer zadržavanja od 100%. CTAB-Sn/MXene kompozit pokazuje izvrsna svojstva pri različitim brzinama i kapacitet od 600 mA h g^{-1} pri gustoći struje od 1 A g^{-1} . Pri primjeni gustoća struje od $0,1 \text{ A g}^{-1}$, kapacitet se ponovno povećao na 800 mA h g^{-1} . MXene-ske anode modificirane sa kositrom (Sn) pokazuju visoku reverzibilnost pri različitim gustoćama struje. Pri više od 200 ciklusa punjenja i pražnjenja ostaju na 96% sa 506 mA h g^{-1} pri gustoći struje od 1 A g^{-1} . [7]

Tablica 1. MXene kao anodni materijali u Li ionskim baterijama visokih performansi

Vrsta MXene-a	Specifična struja (mA g^{-1})	Početni kapacitet (mA h g^{-1})	Broj ciklusa	Konačni kapacitet (mA h g^{-1})
PVP– Sn(IV)/Ti ₃ C ₂	500	1626	200	544
CNT/Ti ₃ C ₂ T _x	500	1250	100	500
MoS ₂ / Ti ₃ C ₂	20000	1210	3000	580
SnO ₂ / Ti ₃ C ₂	300	1030	200	360
SnO ₂ / Ti ₃ C ₂	500	916	50	843
MoS ₂ / Ti ₃ C ₂	500	656	50	230
CNT/Nb ₂ CT _x	2.5C*	500	320	400
H ₂ O ₂ –Ti ₂ CT _x	500	429	1000	280
Ti ₃ C ₂	1C*	410	100	410
MoS ₂ / Ti ₃ C ₂	1000	386.4	200	131.6
CNF/ Ti ₃ C ₂	1000	320	295	320
Ag/ Ti ₃ C ₂ (OH) _{0.8} F _{1.2}	1000	310	5000	310
Nb ₄ C ₃ T _x	500	278	100	380
V ₂ C	500	260	500	252
V ₂ C	10C	260	150	125
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	500	236	200	125
Nb ₂ O ₅ /Nb ₄ C ₃ T _x	250	235	400	208
Ti ₂ C	0.04C*	225	120	80
(V _{0.7} Ti _{0.3}) ₂ CT _x	500	221	20	254
CNT/Ti ₂ C	100	179.6	200	155.5
Ti ₃ CNT _x	500	174	1000	300
Nb ₂ C	10C*	170	150	110
Ti ₃ C ₂	1C*	123.6	75	118.7
Ti ₂ C	10C*	70	1000	60
Ugljikovo crnilo/Nb ₂ C	30	16	50	6.7
Ugljikovo crnilo/Ti ₃ C ₂	30	15	50	5.9

Napomene: Glavni raspon napona za mjerenja je od 0,01 do 3 V, s malim varijacijama ovisno o korištenoj opremi za cikličku voltometriju. *Brzina punjenja se definira preko specifične struje, jedinica je uglavnom mA g^{-1} , iako se ponekad koristi i C ocjena baterije (pr. 0,5 C, 1 C, 2 C, 10

C). C ocjena odnosi se na to koliko brzo i učinkovito baterija može isporučiti energiju odnosno 1C ocjena ukazuje na to da se baterija prazni uz brzinu kod koje će se maksimalni kapacitet postići za jedan sat. Kratice: CNT: ugljikova nanocijevčica, CNF: ugljikovo nanovlakno, PVP: polivinilpirolidon.



Slika 10. Elektrokemijska svojstva $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ kompozitnih elektroda (a) Profili napona pri punjenju i pražnjenju za prva tri ciklusa pri gustoći struje od $0,2 \text{ A g}^{-1}$. (b) Elektrokemijska impedancijska spektroskopija $\text{MoS}_2\text{-MXene}$ kompozita i $\text{MoS}_2\text{-kompozita}$ s drugim dvodimenzionalnim (2D) materijalima. (c) Specifični kapaciteti $\text{MoS}_2\text{-MXene}$ kompozitnih elektroda kod različitih struja tijekom 10 ciklusa. (d) Usporedba ovisnosti kapaciteta o struji za ovaj kompozit s kapacitetima drugih MoS_2 hibridnih kompozita. (e) Kulonske učinkovitosti i specifični kapacitet MXene kompozitnih elektroda pri visokim gustoćama struje tijekom 700 ciklusa. (f) Kulonska učinkovitost i specifični kapacitet uz dug vijek trajanja (3000 ciklusa) $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ elektroda pri visokoj brzini odnosno struji od 20 A g^{-1} . [7]

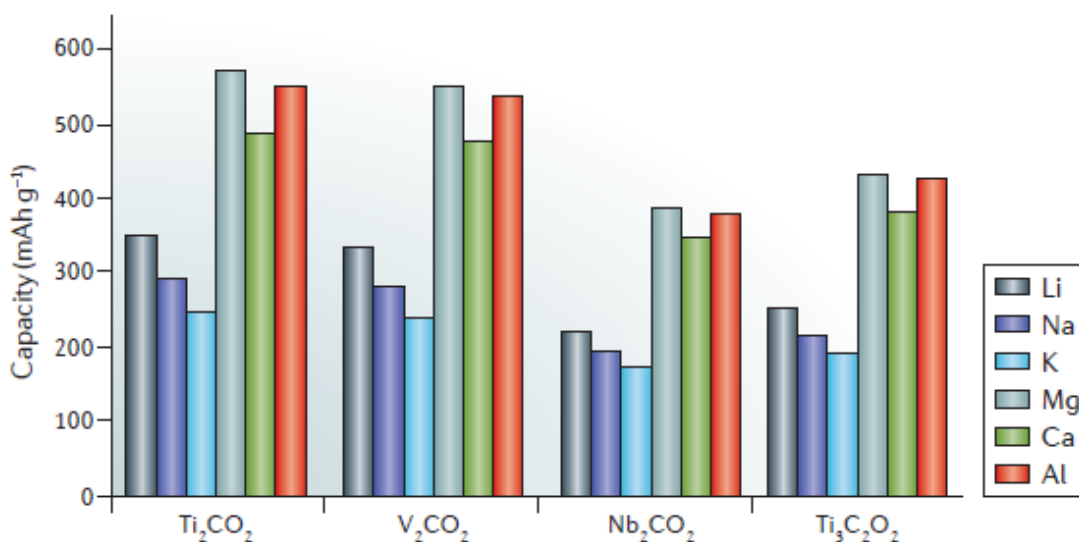
TMDC-ovi (monosloj dihalogenida prijelaznih metala) poput MoS₂ također mogu tvoriti kompozite s MXenima kako bi se poboljšao kapacitet litij-ionskih baterija. MoS₂ ima visok specifični kapacitet od 950 mA h g⁻¹ pri brzini od 0,1 A g⁻¹. Glavni njegov nedostatak je slaba električna vodljivost. Poboljšanje vodljivosti postiže se izvedbom kompozita sa reduciranim grafenovim oksidom (rGO), MXene-ovim oksidom i MXene-om. Od sva tri kompozita MXene/MoS₂ pokazao je najveći specifični kapacitet od 1200 mA h g⁻¹ koji se zadržao i nakon >700 ciklusa pri 1 A g⁻¹. Također kulonska efikasnost pri tome ostaje 100%. Nadalje visok kapacitet od 500 mA h g⁻¹ pri 20 A g⁻¹ zadržan je na >3000 ciklusa što potvrđuje odlična svojstva ovog materijala (*Slika 10.*). [7]

Izvrсна vodljivost MXene-a također može biti važna za druge anodne materijale koji posjeduju visoki kapacitet, ali relativno nisku električnu provodnost. To uključuje nanočestice Si, Ge, Fe₃O₄, Co₃O₄ i MnO₂, kao i 2D nanoslojeve fosforena, C₃N₄ i WS₂. [7]

Ostale metal-ionske baterije

Još veće teorijske kapacitete MXene-i pokazuju kada prihvaćaju ione s dvostrukim ili trostrukim valentnim elektronima, na primjer Mg, Ca i Al, umjesto alkalijskih metala. Jedno računalno istraživanje otkrilo je da je teorijski kapacitet Ti₂CO₂ 570 mA h g⁻¹ kada prihvaća Mg ione što je gotovo dvostruko više od kapaciteta (288 mA h g⁻¹) koji se opaža kada su prihvaćeni Na ioni. Slični trendovi vrijede i za druge MXene, uključujući V₂CO₂, Nb₂CO₂ i Ti₃C₂O₂. [7]

MXene-i mogu prihvatiti ione različitih veličina između 2D slojeva M_{n+1}X_nT_x. To ih čini prikladnima za baterije koje ne koriste litij-ione (NLIBs), za koje je trenutno izbor materijala za elektrode ograničen. Teoretski kapaciteti za neke MXene s kisikovim funkcionalnim skupinama u Na, K, Mg, Ca i Al-ionskim baterijama prikazuje *Slika 11*. Treba napomenuti da je za Na⁺ i druge ione pri interkalaciji predviđeno formiranje dvostrukog sloja koji se ugrađuje u MXene, što bi rezultiralo udvostručenjem kapaciteta. Osim toga, zbog kemijske i strukturne varijabilnosti te mogućnosti prilagodbe površinske kemije, različiti MXene-i mogu pružiti raspon radnih potencijala, što ih čini prikladnima kao anode ili katode. [4]



Slika 11. Teorijski kapaciteti dobiveni kod interkalacije različitih iona među MXene nanoslojeve sa završnim kisikovim skupinama [4]

2.3.2. Primjena MXene u superkondenzatorima

Ti₃C₂T_x je najproučavaniji MXene za primjenu u superkondenzatorima gdje se na njegova kapacitivna svojstva može se utjecati sa više važnih faktora: kompozicija i morfologija materijala, površinska kemija, konfiguracija elektroda, vrsta elektrolita, količina struje i maseni omjer. Također hibridni materijali temeljeni na Ti₃C₂T_x mogu pružiti poboljšanja u elektrokemijskim i mehaničkim svojstvima. [16]

Mogućnost primjene Ti₃C₂T_x u električnim napravama prvotno je teorijski predviđena zbog dobre električne vodljivosti. Pokazano je kako različiti kationi (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ i Al³⁺) mogu elektrokemijski interkalirati među slojeve Ti₃C₂T_x. Filtracijom delaminiranog Ti₃C₂T_x proizvodi se MXene „papir“ bez potrebe za dodatnim vezivima. Testiran u otopini KOH ciklički voltamogrami pokazuju kapacitivni odziv. Elektroda sastavljena od ovog papira pokazala je visok kapacitet od 340 F cm⁻³ bez degradacije nakon velikog broja ciklusa. To su brojke koje nadmašuju materijale na bazi ugljika. *In situ* redngenskom difrakcijom pokazano je kako elektrokemijski ciklusi dovode do male varijacije u međuslojnoj udaljenosti te da ne dolazi do

faznih promjena u otopinama KOH i MgSO₄. Ova saznanja značajno potiču razvoj primjene Ti₃C₂T_x u superkondenzatorima. [16]

Proučavanjem funkcijskih skupina na Ti₃C₂T_x otkriveno je da se zamjenom terminalnih F skupina sa O skupinom može postići još i viši kapacitet od 520 F cm⁻³ pri 2 mV s⁻¹ u H₂SO₄. Ti₃C₂T_x proizveden jetkanjem u HCl-LiF razvučen je u fleksibilne tanke filmove poput papira. Testiran u H₂SO₄, ovakav superkondenzator pokazao je visoki volumetrijski kapacitet od 900 F cm⁻³ bez vidljivog gubitka kapaciteta nakon više od 10 000 ciklusa. To je mnogo veća vrijednost nego MXene „papir“ u alkalnoj KOH otopini koji postiže 350 F cm⁻³. Poboljšanje u kiseljoj otopini može se pripisati maloj veličini H⁺ iona, povećanoj dostupnosti međuslojnog prostora u Ti₃C₂T_x „glini“ i površinskim redoks procesima. Pri upotrebi organskih elektrolita Ti₃C₂T_x pokazuje poboljšane performanse kao superkondenzator zbog veće elektrokemijske stabilnosti i interkalacije viševalentnih kationa. [16]

Mehanizam visokog kapaciteta Ti₃C₂T_x još uvijek nije jasan. Neka istraživanja pokazuju kako je predominantni mehanizam skladištenja naboja u alkalnim otopinama poput KOH temeljen na stvaranju elektrokemijskog dvosloja. Međutim mehanizam koji omogućuje superiorni kapacitet u kiselim otopinama još uvijek nije otkriven. Provedena je *in situ* Ramanova spektroskopija u elektrolitima koji sadržavaju sulfatne ione sa 3 različita kationa (H⁺, NH₄⁺ i Mg²⁺). U kiselome elektrolitu H₂SO₄ pokazan je pseudokapacitivni mehanizam koji potiče od vezanja hidronijevih iona s terminalnim O na Ti₃C₂T_x. U otopinama (NH₄)₂SO₄ i MgSO₄ primijećen je samo kapacitet elektrokemijskog dvosloja. [17] Dodatni uvid u kapacitivni mehanizam Ti₃C₂T_x daje nam rendgenska apsorpcijska spektroskopija. Njom je uočena promjena oksidacijskog stanja Ti uslijed provođenja ciklusa pražnjenja i punjenja potvrđujući pseudokapacitivni mehanizam Ti₃C₂T_x u H₂SO₄. Daljnji eksperimenti daju uvid u interkalacijski mehanizam u 2D strukturu Ti₃C₂T_x te su pokazali kako se ulazak kationa odvija brzo pri čemu dolazi do značajne deformacije MXene-skih listića. [16]

U cilju daljnjeg poboljšanja kapacitivnih svojstava Ti₃C₂T_x proučavani su utjecaji duljine trajanja jetkanja na morfologiju, površinske funkcijske skupine i elektrokemijska svojstva Ti₃C₂T_x. Ti₃C₂T_x sintetiziran dugim vremenom jetkanja od 216 h pokazuje značajna poboljšanja u elektrokemijskim svojstvima. Ovako priređen Ti₃C₂T_x pokazuje bolju električnu vodljivost i veće specifične površine zbog čega je više atoma C izloženo kontaktu s elektrolitom. Druga

strategija u poboljšanju gravimetrijskog kapaciteta je iskoristiti veću razinu pseudokapaciteta povećanjem koncentracije aktivnih mjesta. Razvijena je metoda povećanja međuslojne udaljenosti i uklanjanja terminalnih površinskih skupina (-OH/-F) na $Ti_3C_2T_x$ s interkalacijom kation K^+ i modifikacijom površine. Ovom metodom postignuto je povećanje gravimetrijskog kapaciteta na $517 F g^{-1}$ pri $1 A g^{-1}$ što je povećanje od 211%. Na isti način je primijećeno i poboljšanje pri interkalaciji Li iona u višeslojni $Ti_3C_2T_x$ poboljšavajući učinkovitost eksfoliacije slojeva. [16]

Arhitektura elektrode je sljedeći način na koji je moguće poboljšati elektrokemijska svojstva. Različiti dizajn elektrode može podignuti kapacitet MXene-a prema teoretskom što je pokazano dizajnom dvije različite elektrode: hidrogel film i makroporozni $Ti_3C_2T_x$ film. Vodljivi unutarnji sloj karbida prijelaznog metala omogućuje brzu opskrbu elektrona do elektrokemijski aktivnih mjesta, površina nalik oksidu prijelaznog metala osigurava redoks aktivna mjesta, a unaprijed interkalirane molekule vode omogućuju visoku dostupnost protona redoks aktivnim mjestima. Makroporozni film $Ti_3C_2T_x$ postigao je kapacitet od $210 F g^{-1}$ pri brzini promjene potencijala od $10 V s^{-1}$ što je bolje od svih poznatih superkondenzatora na bazi ugljika. Elektroda na bazi $Ti_3C_2T_x$ hidrogel filma postiže vrhunski volumetrijski kapacitet do $1500 F cm^{-3}$ što također prestiže i najnovije i najbolje superkondenzatorske materijale na bazi ugljika. Uz to više od 90% kapaciteta je zadržano nakon velikog broja ciklusa kod ovih elektroda. Makroporoznost učinkovito smanjuje ionski transportni put do redoks aktivnih mjesta, dok hidrogel film sa horizontalnom orijentacijom slojeva posjeduje veliku gustoću. Iz ovoga slijedi da su makroporozni filmovi $Ti_3C_2T_x$ dobri za primjenu kada je potrebna visoka specifična snaga, a hidrogel $Ti_3C_2T_x$ filmovi pokazuju visoku gustoću energije. [16]

Općenito je poznato da se elektrokemijska svojstva materijala za elektrode mogu poboljšati dopiranjem heteroatomima. Primjer je dopiranje grafena sa atomima dušika što je dovelo do značajnih uspjeha u primjeni za uređaje za pohranu energije. Na isti način se očekuje poboljšanje kod $Ti_3C_2T_x$ dopiranjem sa heteroatomima. Do danas najviše radova se posvetilo utjecaju dopiranja $Ti_3C_2T_x$ sa dušikom i utjecaju na kapacitivna svojstva. Postupak dopiranja sa dušikom je jednostavan. $Ti_3C_2T_x$ se žari u atmosferi amonijaka te se dobiva materijala sa 1,7 do 20,7% dušika. Ovo dovodi do značajnih povećanja u međuslojnim udaljenostima što dovodi do 460% povećanja gravimetrijskog kapaciteta u usporedbi sa čistim $Ti_3C_2T_x$. Potrebno je više

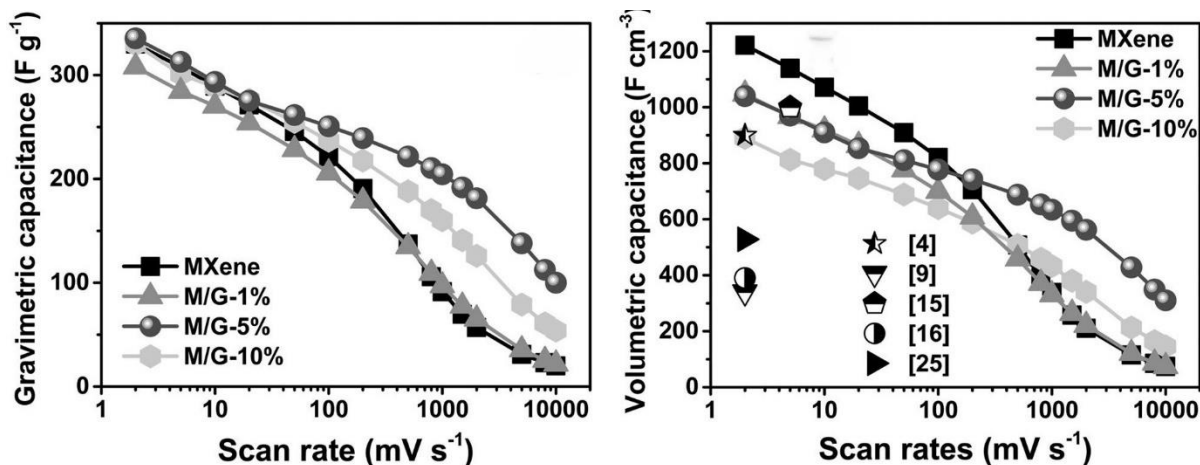
teorijskih i eksperimentalnih studija kako bi se bolje razumjeli mehanizmi iza ovakvih rezultata. Također provode se daljnja istraživanja u svrhu pokušaja dopiranja MXene-a sa ostalim elementima poput S, O, B i P te njihove potencijalne aplikacije. [16]

Kompoziti

Sljedeći način poboljšanja elektrokemijskih i kapacitivnih svojstava $Ti_3C_2T_x$ je razvojem kompozita na bazi $Ti_3C_2T_x$. Ovaj pristup temelji se na uvođenju drugih materijala između 2D slojeva $Ti_3C_2T_x$ što sprječava gusto slaganje i pomaže njegovu dostupnost ionima iz elektrolita. [16]

Jedan od primjera je kompozit sa ugljikovim nanocjevčicama ($Ti_3C_2T_x/CNT$) koji se dobiva filtracijom iz vodene otopine. Rezultat je $Ti_3C_2T_x/CNT$ papir sa volumetrijskim kapacitetom od 350 F cm^{-3} koji ne pokazuje znakove degradacije preko 10 000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Značajno bolji rezultati od čistog $Ti_3C_2T_x$. [16]

Strategija za pripremu fleksibilnih i vodljivih MXene/rGO (reducirani grafen oksid) elektroda za superkondenzatore koristeći elektrostatičko samo-sastavljanje između pozitivno nabijenog rGO, modificiranog s poli(dialildimetilamonijevim kloridom), i negativno nabijenih MXene nanoslojeva titanijevog karbida. Nakon elektrostatičkog sastavljanja, rGO nanoslojevi se ubacuju između MXene slojeva. Kao rezultat toga, učinkovito se sprječava aglomeracija MXene-ovih nanoslojeva, što dovodi do značajnog povećanja razmaka između slojeva, ubrzane difuzije iona elektrolita te omogućuje pristup većem broju elektroaktivnih mjesta. Samostojeća MXene/rGO elektroda s 5 wt% rGO prikazuje volumetrijski kapacitet od 1040 F cm^{-3} pri brzini promjene potencijala od 2 mV s^{-1} , impresivnu sposobnost održavanja kapaciteta od 61% pri 1 V s^{-1} i dug radni vijek. Štoviše, izrađeni simetrični superkondenzator bez veziva pokazuje izuzetno visoku volumetrijsku gustoću energije od $32,6\text{ Wh L}^{-1}$, što je među najvišim vrijednostima zabilježenim za materijale na bazi ugljika i MXene-a u vodenim elektrolitima. Kapacitet uglavnom proizlazi iz pseudokapaciteta povezanog s reverzibilnom interkalacijom/deinterkalacijom protona uz promjenu oksidacijskog stanja titana, što ukazuje na pseudokapacitivnu prirodu MXene elektroda. Meki i fleksibilni rGO nanoslojevi mogu djelovati kao provodni "mostovi" koji povezuju različite $Ti_3C_2T_x$ blokove, značajno poboljšavajući karakteristike superkondenzatora s kompozitnim elektrodama. [16] [18]



Slika 12. Poboljšanje gravimetrijskog i volumetrijskog kapaciteta MXene kompozita sa reduciranim grafenovim oksidom [18]

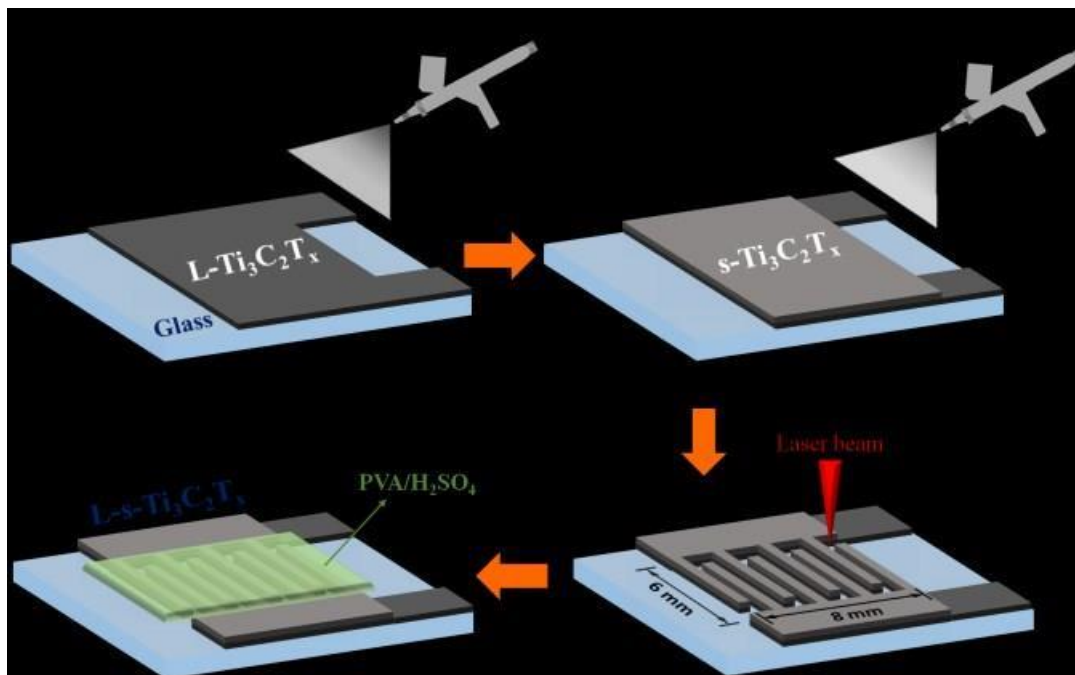
Osim materijala temeljenih na ugljiku $Ti_3C_2T_x$ može tvoriti i kompozite s polimerima i vodljivim polimerima. Jedan od predstavnika vodljivih polimera je polipirol (PPy) koji je uspješno ukomponiran između monoslojeva $Ti_3C_2T_x$ samo-slaganjem. Ovakav kompozit $Ti_3C_2T_x$ /PPy pokazuje volumetrijski kapacitet od $1000 F cm^{-3}$ sa zadržavanjem 92% kapaciteta nakon 25 000 ciklusa. Odlične rezultate može se pripisati povećanju međuslojne udaljenosti te redoks procesima na površini $Ti_3C_2T_x$ i PPy. Uspješno su izvedeni i kompoziti sa PDDA (polidijalildimetilamonijev klorid) i PVA (polivinilacetat) u obliku filmova koji dovode do povećanja volumetrijskog kapaciteta na $530 F cm^{-3}$ i $300 F cm^{-3}$ pri $2 mV s^{-1}$. Ovakvi kompoziti rezultiraju povećanom mehaničkom čvrstoćom, međuslojnom udaljenošću i bržim prijenosom naboja.

Metalni oksidi i hidroksidi kao najčešće korišteni pseudokapacitivni materijali također se koriste kao dodaci za kompozite sa $Ti_3C_2T_x$ te su pomno istraživani. Kompozit $MnO_2/Ti_3C_2T_x$ koristi se kao pseudokapacitivni materijal. Povećanjem specifične površine dolazi do boljeg kontakta sa elektrolitom, pa navedeni kompozit postiže specifični kapacitet od $212 F g^{-1}$ što je gotovo 3 puta više od čistog $Ti_3C_2T_x$. Proučavani su i brojni drugi oksidi prijelaznih metala poput TiO_2 , ZnO , MoO_3 , NiO , i MnO_x za tvorbu kompozita i poboljšanje elektrokemijskih svojstava. $Ti_3C_2T_x$ može se koristiti i kao supstrat, primjerice u kombinaciji sa pseudokapacitivnim nikal-aluminij slojevitim dvostrukim hidroksidnim pločicama (layered double hydroxide platelets –

LDH). Sinteza se provodi iz $Ti_3C_2T_x$ jetkanog sa HF te delaminiranog uz pomoć DMSO. MXene/LDH kompozit je nakon toga dobiven depozicijom iz tekuće faze. Nanokompozit pokazuje 3D poroznu strukturu LDH pločica homogeno usidrenih na površini MXene-skih listića. Ovdje MXene supstrat služi kao dobro vodljiva mreža koja aktivni materijal opskrbljuje elektronima. Kao rezultat kompozit pokazuje Faradejsko kapacitivno ponašanje što je posljedica pseudokapacitivnih svojstava LDH. Sličan kompozit baziran na $Ti_3C_2T_x$, TiO_2 i polianilinu također je pokazao dobra elektrokemijska svojstva. U mnogim ovakvim kompozitima $Ti_3C_2T_x$ služi kao vodljivi supstrat koji potpomaže pseudokapacitivnu aktivnost drugih materijala. [16]

Mikrosuperkondenzatori

Rastuć broj mikroelektričnih naprava potiče proizvodnju takozvanih „on-chip“ uređaja za pohranu energije. Radi se o integraciji superkondenzatora na mikroskali te njihovoj primjeni na fleksibilnim i krutim površinama. Ovakvi uređaji uspješno su proizvedeni i koristeći MXene. Interdigitalni mikrosuperkondenzatori u čvrstom stanju izrađeni su primjenom metode raspršivanja iz otopine, nakon čega slijedi metoda izravnog laserskog rezanja bez fotoosjetljivog premaza. Prototipni uređaji sastojali su se od dva sloja $Ti_3C_2T_x$ s dvije različite veličine listića. Donji sloj je bio složen od velikih MXene listića (lateralne dimenzije od 3-6 μm) koji su uglavnom služili kao strujni kolektori. Gornji sloj bio je napravljen od malih MXene listića ($\sim 1 \mu m$) s velikim brojem defekata i rubova kao elektrootporni sloj odgovoran za pohranu energije. U usporedbi s $Ti_3C_2T_x$ mikrosuperkondenzatorima s platinskim strujnim kolektorima, uređaji koji koriste isključivo MXene pokazali su znatno niži kontaktni otpor, veće kapacitete i bolje performanse pri visokim brzinama promjene potencijala. Postignuti su površinski i volumetrijski kapaciteti od približno 27 mF cm^{-2} i 357 F cm^{-3} pri brzini promjene potencijala od 20 mV s^{-1} . Uređaji su također pokazali izvrsnu cikličku stabilnost, sa 100 % zadržavanjem kapaciteta nakon 10 000 ciklusa pri brzini skeniranja od 50 mV s^{-1} . Također ne dolazi do očitih gubitaka svojstava usred mehaničkog savijanja što pokazuje odličnu fleksibilnost. [19]

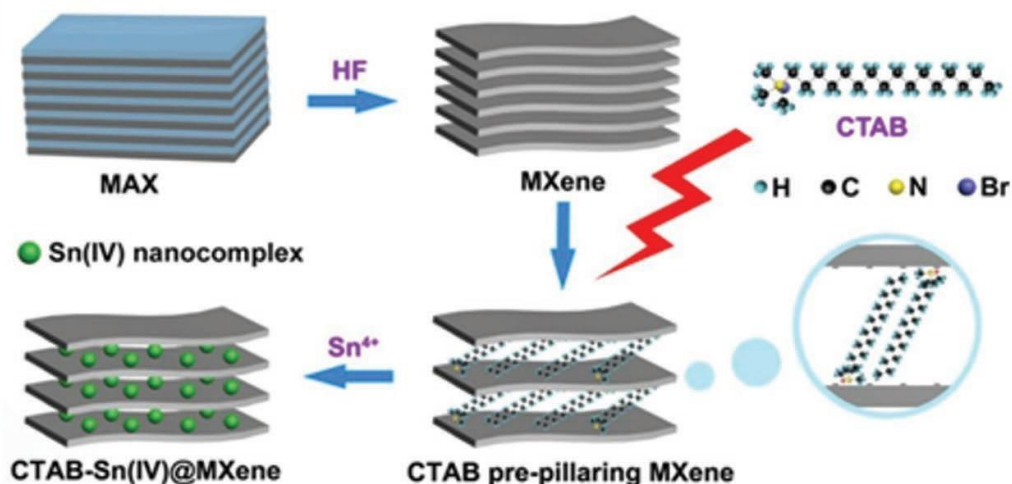


Slika 13. Shema prikazuje proces izrade mikrosuperkondenzatora koji koristi isključivo Ti₃C₂T_x (a) oblaganje raspršivanjem tankog L- Ti₃C₂T_x kao strujni kolektor (b) nanošenje elektroaktivnog Ti₃C₂T_x sloja (c) lasersko rezanje L-s- Ti₃C₂T_x filma na dimenzije 8x6 mm (d) nanošenje PVA/H₂SO₄ elektrolita u obliku gela [19]

Hibridni superkondenzatori

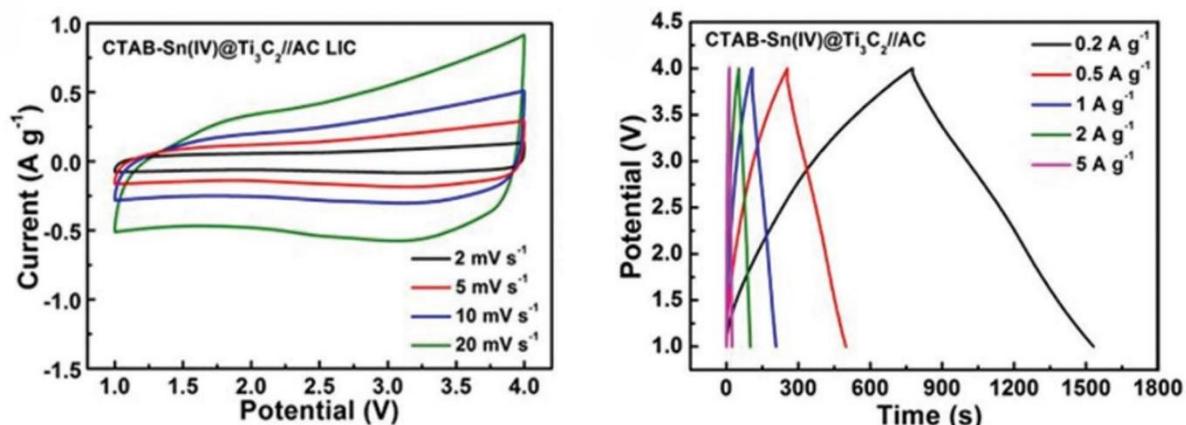
Kao i kod ostalih hibridnih superkondenzatora njihov je cilj nadići nedostatke baterija i supekondenzatora. To se postiže dizajnom jedne elektrode kao u klasičnim kondenzatorima koja se temelji na nabijanju dvosloja, dok je druga elektroda baterijskog tipa te se na njoj odvija ionska interkalacija uz odvijanje redoks reakcije. Mnogi su MXene-i poput Ti₃C₂T_x, Ti₂C, Nb₂CT_x i V₂CT_x su proučavani kao elektrodni materijali za Li-ionske kondenzatore (LIC) i Na-ionske kondenzatore. [16]

Tipičan primjer hibridnog superkondenzatora je CTAB-Sn(IV)@Ti₃C₂ izrađen putem jednostavne tekućinske metode ugradnje cetiltrimetilamonijevim bromidom (CTAB) u prvom koraku i Sn⁴⁺ u drugom koraku. [16]



Slika 14. Shematski prikaz pripreme CTAB-Sn(IV)@Ti₃C₂ [16]

CTAB-Sn(IV)@Ti₃C₂ korišten kao naodni materijal u LIC pokazuje odličnu specifičnu energiju (45,31 Wh kg⁻¹) pri visokoj specifičnoj snazi (10,8 kW kg⁻¹) kao i odličnu retenciju pri velikom broju ciklusa. Oblik krivulje na cikličkom voltamogramu pokazuje odstupanje od idealnog pravokutnog oblika tipičnog za kondenzatore što je rezultat drugačijeg mehanizma pohrane na anodi i katodi. [16]



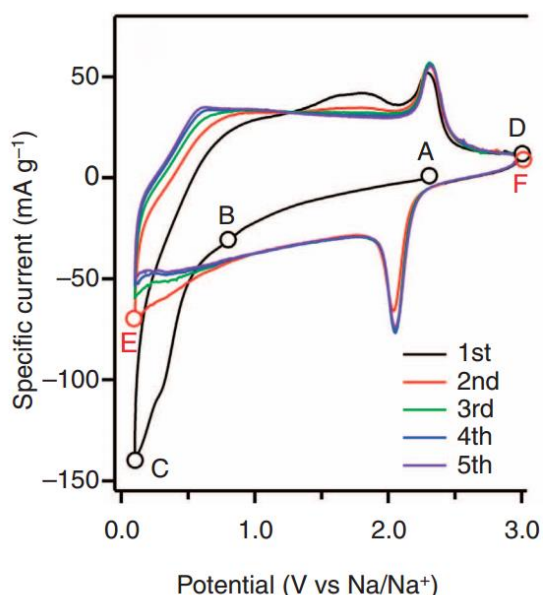
Slika 15. Ciklički voltamogram CTAB-Sn(IV)@Ti₃C₂//AC LIC pri različitim brzinama skeniranja (lijevo) i krivulje ciklusa punjenja/ pražnjenja pri različitim gustoćama struje (desno) [16]

Tablica 2. Usporedba materijala na bazi $Ti_3C_2T_x$ za upotrebu u superkondenzatorima

Materijal	Obilježje	Elektrolit	Brzina	Broj ciklusa	Kapacitet
$Ti_3C_2T_x$	Papir sastavljen od listova $Ti_3C_2T_x$ s nekoliko slojeva	1 M KOH	1 A g ⁻¹	10,000	340 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$	Delaminirani listovi pomoću DMSO-a	1 M H ₂ SO ₄	5 A g ⁻¹	10,000	415 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$	Prah s slojevitom strukturom	1 M H ₂ SO ₄	1 A g ⁻¹	10,000	512 F g ⁻¹
$Ti_3C_2T_x$	Valjana $Ti_3C_2T_x$ glina	1 M H ₂ SO ₄	2 mV s ⁻¹	10,000	900 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$	Hidrogelni film	3 M H ₂ SO ₄	10 A g ⁻¹	10,000	≈90%
PPy/ $Ti_3C_2T_x$	Samostojeći film s PPy umetnutim u $Ti_3C_2T_x$ čestice	0.5 M H ₂ SO ₄	1 mA cm ⁻²	20,000	406 F cm ⁻³
PPy/ $Ti_3C_2T_x$	Film PPy/ $Ti_3C_2T_x$ kompozita	1 M H ₂ SO ₄	100 mV s ⁻¹	25,000	≈92%
$Ti_3C_2T_x$ /PVA-KOH	Kompozitni film	1 M KOH	5 A g ⁻¹	10,000	314 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$ /CNT	Sendvičasti papir	1 M MgSO ₄	5 A g ⁻¹	10,000	345 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$ /CNT	Kompozitni prah s CNT i $Ti_3C_2T_x$ listovima	6 M KOH	10 mV s ⁻¹	10,000	384 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$ /RGO	$Ti_3C_2T_x$ blokovi ukrašeni RGO nanoslojevima	2 M KOH	4 A g ⁻¹	6,000	124.7 F g ⁻¹
$Ti_3C_2T_x$ /RGO	Sendvičasti papir	3 M H ₂ SO ₄	100 mV s ⁻¹	20,000	777 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$ /LDH	Kompozitni prah s LDH uzgojenim na $Ti_3C_2T_x$ listovima	6 M KOH	4 A g ⁻¹	4,000	≈70%
$Ti_3C_2T_x$ /EG (MSC)	Fleksibilni papirasti uređaj	PVA/H ₃ PO ₄ gel	1 A cm ⁻³	2,500	111 F cm ⁻³
$Ti_3C_2T_x$ /paper (MSC)	Glina poput $Ti_3C_2T_x$ na papiru	PVA/H ₂ SO ₄ gel	2 mA cm ⁻²	10,000	≈92%
$Ti_3C_2T_x$ (ASSS)	$Ti_3C_2T_x$ listovi učitan na vlakna	PVA/H ₂ SO ₄	10 A g ⁻¹	10,000	≈100%
N-doped $Ti_3C_2T_x$	Delaminirani nanoprahovi	6 M KOH	2 A g ⁻¹	2,000	≈86.4%
CNT/ $Ti_3C_2T_x$	Kompozitni film	1 M EMITFSI in acetonitrile	1 A g ⁻¹	1,000	≈90%
CTAB-Sn(IV)/ $Ti_3C_2T_x$	Prah sa slojevitom strukturom	1 M LiPF ₆ in EC/DEC/EMC/FEC	1 A g ⁻¹	250	506 mA h g ⁻¹
$Ti_3C_2T_x$	Prah sa slojevitom strukturom	1 M Na ₂ SO ₄	200 mA g ⁻¹	500	≈95%

Na-ionski hibridni superkondenzatori

Zbog veće primjene litija u izvorima energije poglavito u Li-ionskim baterijama i iskorištavanja prirodnih resursa dolazi do zabrinutosti o količini dostupnog litija u budućnosti. Zbog toga se u današnje vrijeme povećana pozornost skreće na izvore energije na bazi Na zbog lake dostupnosti i niske cijene. Ovakvi uređaji temelje se na interkalacijskom mehanizmu Na iona te je najveći nedostatak mali broj mogućih ciklusa zbog velikih volumnih promjena materijala usljed interkalacije Na-iona velikih dimenzija. To je razlog za razvoj novih negativnih elektroda baziranih na pseudokapacitivnom mehanizmu. Jedan od novoistraživanih materijala u ove svrhe je Ti_2CT_x . Za razliku od $Ti_3C_2T_x$, Ti_2CT_x ne pokazuje promjenu međuslojne udaljenosti pri izlaganju elektrolitu koji sadrži Na ione. Do interkalacije kod Ti_2CT_x dolazi elektrokemijski te se međuslojna udaljenost poveća za otprilike 2,5 Å. Međutim nakon prvog ciklusa međuslojna udaljenost ostaje konstantna što potvrđuje pravokutni oblik cikličkog voltamograma. Također vidljiva su i dva karakteristična anodno/katodna strujna vrha na otprilike 2,3 V. Iz toga se zaključuje kako su kapacitivna svojstva Ti_2CT_x posljedica pseudokapaciteta bez promjene međuslojne udaljenosti. [20]



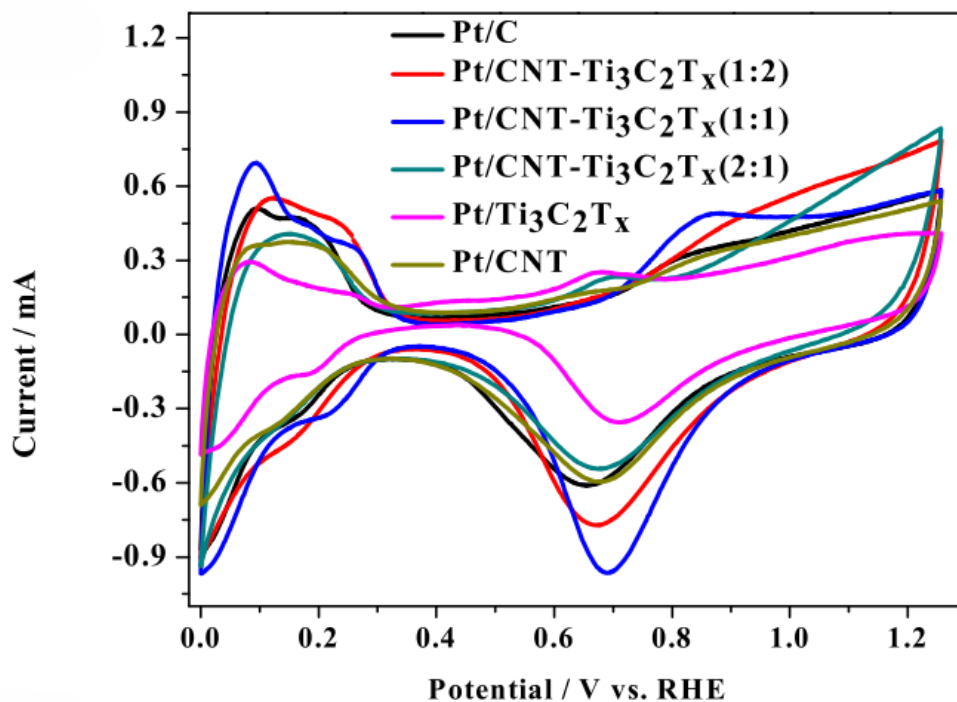
Slika 16. Ciklički voltametar za Ti_2CT_x u 1 M $NaPF_6/EC-DEC$ (etilen karbonat-dietil karbonat) elektrolitu [20]

Kako bi se pokazao i ispitao potencijal Ti_2CT_x kao materijala za hibridne superkondenzatore napravljen je potpuni električni uređaj u kojem je Ti_2CT_x negativna elektroda, a $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ pozitivna. Ovaj prototip ćelije pokazuje veliku specifičnu energiju od $260 Wh kg^{-1}$ i veliku specifičnu snagu od $1,4 kW kg^{-1}$. To su vrijednosti puno veće od vrijednosti zabilježenih u prethodnom istraživanju za materijal baziran na Fe te nadilaze kompromise vezane uz konvencionalne elektrokemijske izvore energije. [20]

2.3.3. Primjena MXene u gorivnim člancima

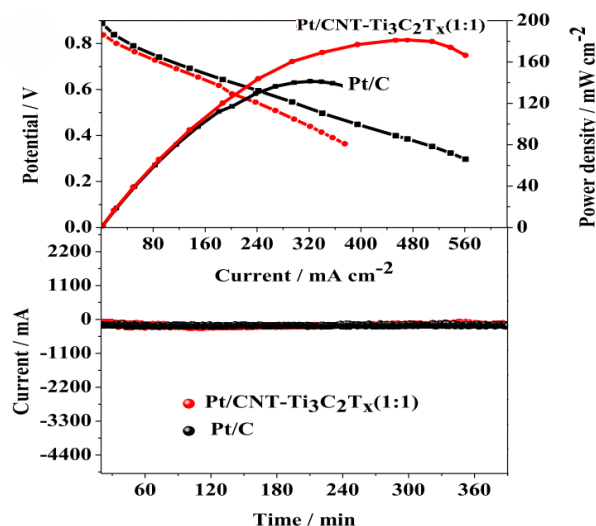
PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) obećavajuća je vrsta gorivnog članka za pohranu energije zbog visoke specifične energije i nepostojanja emisija štetnih plinova pri radu. Reakcija redukcije kisika (OOR - oxygen reduction reaction) na katodi je ograničavajući faktor u brzini rada PEMFC-a. Zbog toga se koriste katalizatori za reakciju redukcije kisika od kojih je najučinkovitiji i najčešće korišten platina na ugljiku (Pt/C). Glavna prepreka komercijalizaciji PEMFC-a je upravo visoka cijena plemenitog metala platine. Nedavna istraživanja pokazuju da su katalitičke čestice postavljene na dvodimenzionalne (2D) materijalne podloge koristan način za povećanje katalitičke aktivnosti i stabilnosti, zahvaljujući interakciji reaktivnog metala i nosača. [21]

U ovu svrhu razvijen je kompozit Pt/MXene-CNT koji pokazuje 3,4 puta bolju masenu aktivnost od komercijalnog Pt/C katalizatora. Priprava kompozita Pt/ $Ti_3C_2T_x$ -CNT kreće se standardnim postupcima sinteze $Ti_3C_2T_x$ jetkanjem u prisutnosti fluoridne soli. Porozni $Ti_3C_2T_x$ -CNT kompozit je pripremljen dodavajući CNT u otopinu koja je sadržavala $Ti_3C_2T_x$ i CTAB u deioniziranoj vodi. Naposljetku, dodatkom kap po kap $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ i reducensa (natrijev borohidrid) dolazi do taloženja čestica Pt/ $Ti_3C_2T_x$ -CNT. Aktivnost Pt/ $Ti_3C_2T_x$ -CNT za katalizaciju reakcije redukcije kisika je ispitana u otopini $HClO_4$ koristeći grafit kao protuelektrodu. CV krivulje otkrivaju primjetan pozitivan pomak u potencijalu strujnog vrha redukcije OH skupina adsorbiranih na površinama Pt/ $Ti_3C_2T_x$ -CNT katalizatora u usporedbi s onim koji odgovara površini Pt/C. To ukazuje na to da Pt/ $Ti_3C_2T_x$ -CNT ima više aktivnih mjesta za reakciju razvijanja kisika zbog niže energije kemisorpcije OH skupina. [21]



Slika 17. CV krivulje za Pt/Ti₃C₂T_x-CNT, Pt/Ti₃C₂T_x, Pt/C i Pt/CNT katalizatore (zabilježene u 0,1 M HClO₄ zasićenom s N₂ pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s) [21]

Kako bi se ocijenio katalizator Pt/CNT-Ti₃C₂T_x (1:1) u uvjetima rada PEMFC-a, integrirani su kao katode u jediničnu ćeliju MEA koja radi na 60 °C i atmosferskom tlaku. MEA-ovi su se sastojali od Pt/CNT-Ti₃C₂T_x (1:1) (0,2 mgPt cm⁻²) kao katodnog katalizatora za ORR i Pt/C (0,2 mgPt cm⁻²) kao anodnog katalizatora za oksidaciju H₂. Performanse H₂-zrak pružaju praktične uvjete rada. Za usporedbu je također dobivena krivulja s komercijalnim Pt/C katalizatorom na katodi pod identičnim uvjetima. [21]



Slika 18. Krivulje polarizacije i stabilnosti gustoće snage katalizatora Pt/CNT–Ti₃C₂T_x (1:1) i Pt/C korištenih u gorivnim člancima na H₂/zrak pri radu na 60 °C [21]

Gubici aktivacijskog prenapona, koji se manifestiraju u polarizacijskim krivuljama u području niže gustoće struje (obično <100 mA cm⁻²), uglavnom nastaju zbog sporije kinetike reakcije na katodi. Viša vrijednost napona ćelije s katalizatorom Pt/CNT–Ti₃C₂T_x (1:1) ukazuje na niži aktivacijski prenapon i bolju katalitičku aktivnost za reakciju redukcije kisika. Vrijednosti vršne gustoće snage katalizatora Pt/CNT–Ti₃C₂T_x (1:1) i Pt/C korištenih u gorivnim člancima su 181 i 141 mW cm⁻². PEMFC gorivne ćelije s katalizatorima Pt/C i Pt/CNT–Ti₃C₂T_x (1:1) su radile na 0.30 V tijekom 360 minuta. Gustoće struje oba članka ostaju linearne bez očitog pada, što ukazuje na sličnu izdržljivost ova dva katalizatora. Maksimalna gustoća snage gorivnog ćelijskog sklopa dosegula je 138 W. Navedeni rezultati pokazuju superiorne performanse katalizatora na bazi Pt podržanog CNT–Ti₃C₂T_x (1:1) kao ORR katalizatora za gorivne članke. [21]

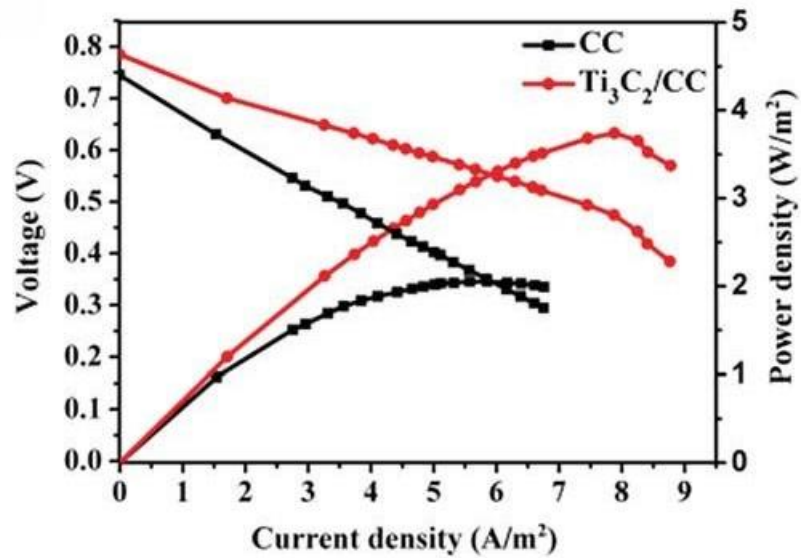
Mikrobni gorivni članci

Mikrobni gorivni članci (MFC – microbial fuel cells) su zeleni izvori obnovljive energije koji koriste mikroorganizme za pretvaranje kemijske energije u organskoj materiji u električnu energiju. MFC-ovi su privukli veliku pažnju posljednjih godina zbog njihovih potencijalnih primjena u mnogim područjima, poput sustava za napajanje nosivih električnih uređaja i senzora, proizvodnje energije u kombinaciji s tretmanom otpadnih voda. Elektrokemijski

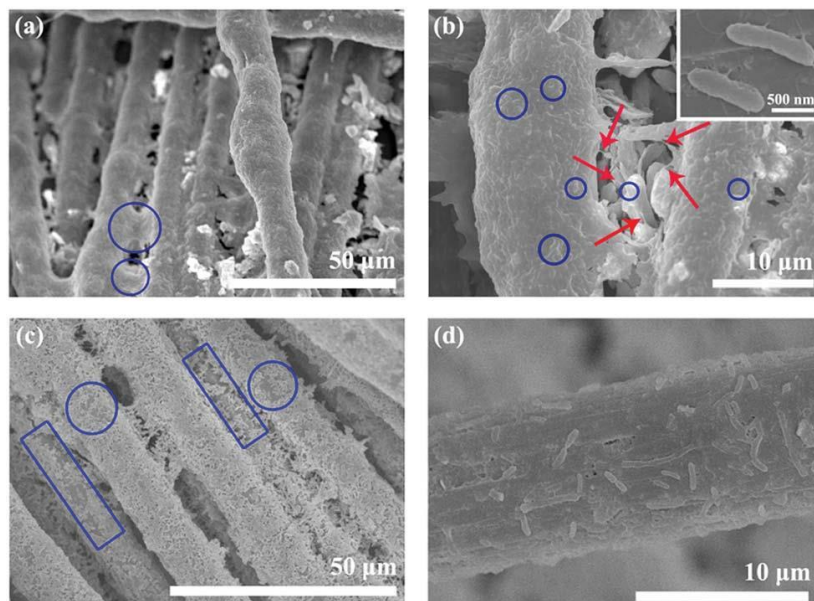
aktivni mikroorganizmi, obično poznati kao eksoelektrogeni, razgrađuju organske tvari u anolitu (dio elektrolita koji se nalazi s anodne strane membrane podijeljenoga članka) mikrobnih gorivnih članaka (MFC) kako bi proizveli elektrone. Zatim, elektroni prelaze na površinu anode putem izvanstaničnog prijenosa elektrona (EET), nakon čega slijedi daljnji prijenos elektrona s anode na katodu putem vanjskog kruga kako bi se generirala struja. [22]

Posljednjih desetljeća mnogi materijali su proučavani kao anode za MFC-ove ponajviše na bazi ugljika. Zbog ograničenja poput male specifične površine, visokog unutarnjeg otpora, visoki prijenos mase i aktivacijski prenapon dovode do niske specifične snage, što otežava njihovu praktičnu primjenu. Pokušavajući povećati učinkovitost MFC-a upotrebljavani su novo otkriveni materijali poput grafena i ugljičnih nanocijevi kao i njihovi kompoziti u svrhu povećanja biokompatibilnosti i povećanja izlazne snage. Iako su postignuti veliki napretci korištenjem navedenih materijala i dalje glavna ograničenja ostaju niska učinkovitost EET i loša adhezija bakterija. [22]

Zbog dobrih svojstava i primjene u drugim elektrokemijskim izvorima energije, MXene-i su potakli interes kao potencijalni anodni materija kod MFC. U tu svrhu izvedena je $Ti_3C_2T_x/CC$ (MXene-om premazana ugljikova vlakna) anoda. Dodatkom Ti_3C_2 specifična površina se povećala sa $566,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za CC anodu na $798,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Hidrofilnost i površinska hrapavost su značajno poboljšane dodatkom Ti_3C_2 . Također Ti_3C_2 ima odličnu biokompatibilnost te može olakšati brzinu prijenosa elektrona što pomaže adheziji mikroorganizama i EET. Ovakva anoda se u kratko vrijeme pokriva sa debelim biofilmom te kao rezultat Ti_3C_2/CC pokazuje maksimalnu površinsku specifičnu snagu od $3,74 \text{ W m}^{-2}$. Mnogo veće vrijednosti od CC anode za koju je vrijednost $2,05 \text{ W m}^{-2}$ (Slika 19.). [22]



Slika 19. Polarizacijske krivulje i gustoće snage $Ti_3C_2T_x/CC$ (crvena) i CC (crna) anode [22]

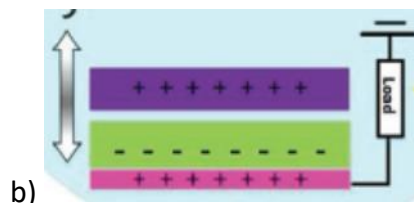
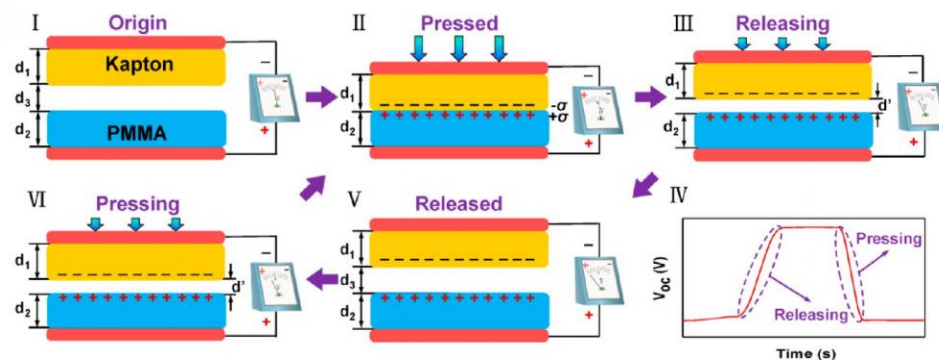


Slika 20. SEM snimci adheziranog biofilma na Ti_3C_2/CC (a i c) i CC (b i d) anodi. (a) Plavi krugovi označavaju biofilm koji povezuje karbonska vlakna. (b) Plavi krugovi označavaju bakterije i crvene strelice prikazuju nanožice, umetak je bakterija s nanožice. (c) Plave linije prikazuju nepokrivenu CC površinu. (d) Tanak biofilm na CC anodi. [22]

2.3.4. Primjena u TENG

Triboelektrični efekt je kontaktno inducirana elektrifikacija u kojoj materijal postaje električki nabijen nakon što dođe u kontakt s drugim materijalom kroz trenje. Nakon što dva različita materijala dođu u kontakt dolazi do adhezije, te naboji s jednog materijala putuju na drugi kako bi se izjednačili njihovi elektrokemijski potencijali. Kada se rastave, neki od vezanih atoma zadržavaju, a neki otpuštaju elektrone proizvodeći triboelektrične naboje na površini. Snažan triboelektrični efekt karakterističan je za slabo vodljive i izolatorske materijale na kojima se prenešeni naboji mogu zadržavati duže vrijeme. Poznat je još od vremena drevnih Grka, no često je smatran negativnim i izbjegavana je njegova upotreba u tehnologijama. Triboelektrični nanogenerator (Triboelectric nanogenerator – TENG) uređaj je koji iskorištava ovaj efekt kako bi mehaničku energiju pretvorio u električnu. Uređaj je sastavljen od dvaju tankih organskih ili anorganskih filmova koji pokazuju suprotnu tribo-polarnost. Pri pritisku i opuštanju dolazi do razlike potencijala te da bi se izjednačio potencijal dolazi do toka elektrona u vanjskom krugu između dviju elektroda povezanih na poleđinu tankih filmova. TENG može raditi u dva moda, dvoelektrodnom i jednoelektrodnom modu. [23]

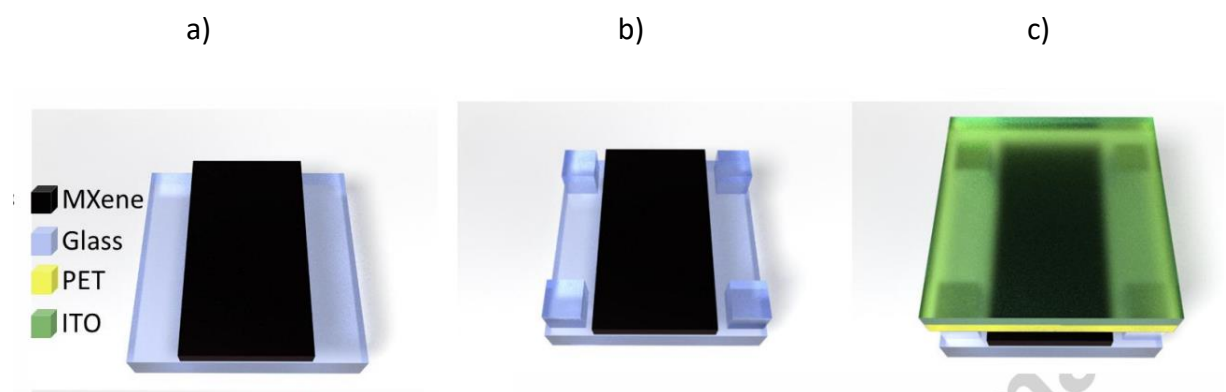
a)



Slika 21. Princip rada triboelektričnog generatora a) dvoelektrodni mod i b) jednoelektrodni mod [23] [24]

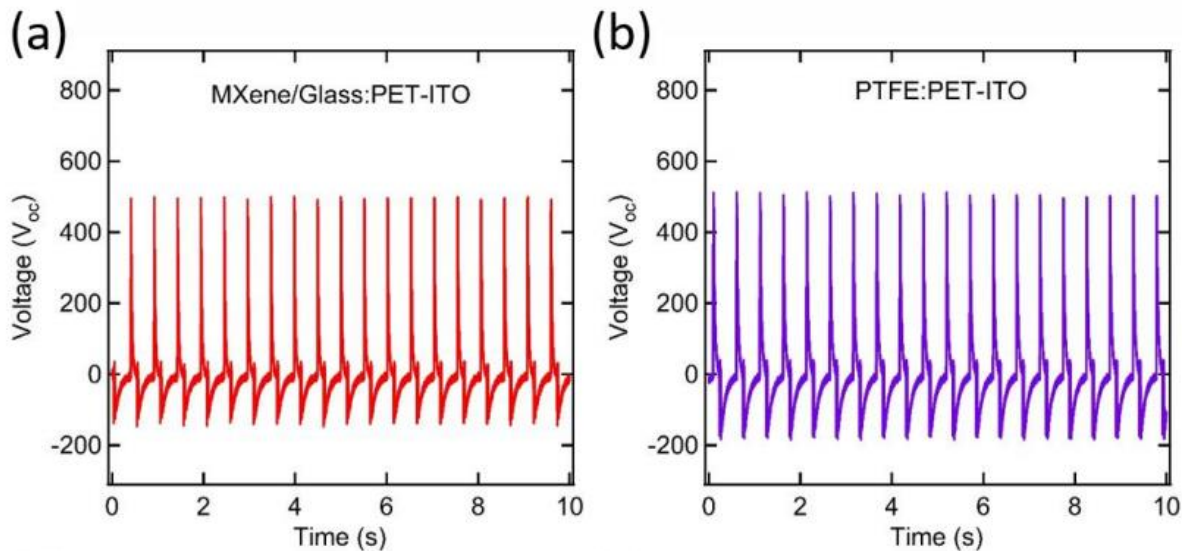
U TENG-ovima se najčešće uporebljavaju polimeri kao politetrafluoretilen (PTFE), polidimetilsiloksan (PDMS), kapton i fluorirani etilen propilen (FEP) kako bi se postigle velike razlike u potencijalu. Ovi materijali atraktivni su zbog dobrih mehaničkih svojstava, plastičnosti i male dielektrične konstante, no zbog njihove izolatorske prirode primjena je ograničena samo na rad u jedno elektrodnom sustavu. Upravo MXene-i zbog svoje visoke električne provodnosti i ostalih svojstava privlače pozornost za primjenu u TENG-ovima. [15]

Oblaganjem raspršivanjem iz vodene otopine tanki filmovi $Ti_3C_2T_x$ nanoseni su na površinu stakla (MXene/staklo) i ITO obloženi polietilen tereftalat (PET-ITO) (Slika 22.). Dvije pločice ($2,5 \times 5 \text{ cm}^2$) od navedenih materijala korištene su kao elektrode u TENG-u. Donja MXene/staklo elektroda (a) od gornje MXene/PET-ITO elektrode odvojena je 1 mm debelim distancerima od izolirajućeg stakla (b) kako bi se spriječio kontakt donjeg sloja $Ti_3C_2T_x$ s PET slojem na gornjoj elektrodi u opuštenom modu. Radi usporedbe svojstava konstruiran je i identičan TENG sa slojem PTFE umjesto $Ti_3C_2T_x$ (Slika 22.). [15]



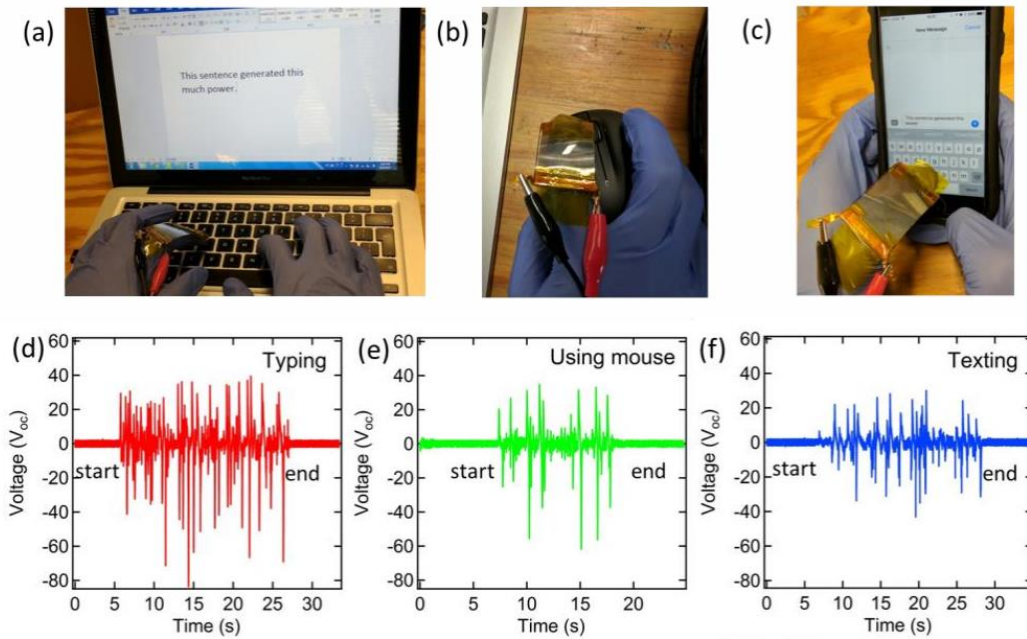
Slika 22. Shema postupka konstrukcije TENG-a [15]

Konstruirani TENG-ovi testirani su izlaganjem vertikalnoj kompresivnoj sili od otprilike 15 N pri frekvenciji 2 Hz. Kao što prikazuje Slika 23., MXene/staklo:PET-ITO i PTFE:PET-ITO TENG-ovi pokazali su sličan odziv u jednoelektrodnom načinu rada sa potencijalima otvorenog kruga koji osciliraju između -180 do 500 V. Kada gornja PET-ITO elektroda dođe u kontakt sa donjom MXene/staklo elektrodom, funkcijske skupine (naročito -F) prisutna u MXene-ima dovodi do prijenosa naboja među elektrodama pri čemu se očituje razlika potencijala. Iz ovoga se zaključuje da je MXene $Ti_3C_2T_x$ jednako dobrih svojstava kao i PTFE za upotrebu u TENG-ovima. [15]



Slika 23. Odzivi TENG-ova u načinu s jednom elektrodom. (a) MXene/Staklo TENG, kada je podvrgnut vertikalnoj sili od 15 N pri 2 Hz, daje veliki napon otvorenog kruga (V_{oc}) koji oscilira između -180 i 500 V pri istoj frekvenciji kao i primijenjena sila. (b) PTFE TENG (s istom primijenjenom silom kao u (a)) daje sličan V_{oc} koji oscilira između -190 i 500 V. [15]

Kako bi se dalje demonstrirala učinkovitost konstruiran je novi TENG zamjenom stakla sa ITO-PTE pločicom te je dobiven fleksibilni MXene/PET-ITO:PET-ITO TENG (Slika 24.). Korišten je za prikupljanje otpadne mehaničke energije iz jednostavnih ljudskih pokreta, poput pokreta palca tijekom tipkanja na mobitelu. Rezultati su pokazali značajan napon otvorenog kruga (V_{oc}), u rasponu od -80 do +40 V, što je doista izvanredno s obzirom na činjenicu da drugi TENG-ovi daju napon za red veličine manji kod sličnih jednostavnih mišićnih pokreta. [15]



Slika 24. Fleksibilni MXene/PET-ITO:PET-ITO TENG postavljen na kažiprst može prikupljati otpadnu mehaničku energiju tijekom tipkanja (a), pritiskom na miš (b) ili slanja poruka na pametnom telefonu (c). Voc generiran zbog radnji u (a-c) prikazan je u (d-f), gdje može doseći i do -80 V, što pokazuje korisnost fleksibilnih MXene/PET-ITO:PET-ITO TENG-ova za napajanje nosive i fleksibilne elektronike. [15]

Iz priloženog zaključuje se kako je MXene $Ti_3C_2T_x$ prigodan materijal za upotrebu u TENG-ovima te ima sličan odziv kao i dosada dobro integriran PTFE. Uz jednake karakteristike kao i PTFE, $Ti_3C_2T_x$ ima prednost bolje električne vodljivosti i mogućnosti korištenja u dvoelektrodnom sustavu, kao i boljih mehaničkih svojstava i manje štetnosti za okoliš. Ovako proizvedeni TENG-ovi imaju visoku specifičnu snagu i lako mogu biti integrirani u nosivu tehnologiju i tekstile kako bi se pohranila energija iz ljudskih pokreta. [15]

3. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je istražiti i opisati najnovija saznanja o MXene-ima i njihovim svojstvima za primjenu u elektrokemijskim izvorima energije. MXene-i pokazuju izvanredna svojstva kao što su visoka električna vodljivost, velika specifična površina i kemijska stabilnost. Njihova primjena u baterijama omogućuje brzu difuziju iona i odličnu stabilnost tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja zbog čega su odlični anodni materijali za litij-ionske i ostale vrste baterija. Brojna istraživanja pokazuju kako upotreba MXene-a u baterijama značajno poboljšava njihov kapacitet i dugotrajnost. U superkondenzatorima uspješno povećavaju specifičnu energiju što je dosada glavna prepreka za širu upotrebu superkondenzatora. Njihova visoka katalitička aktivnost nalazi upotrebu u gorivnim člancima povećavajući njihovu učinkovitost. Također MXene-i nalaze svoju ulogu i u novim tehnologijama poput triboelektričnih nanogeneratora (TENG) i mikrobni gorivnih članaka (MFC) gdje do izraza dolaze njihova odlična mehanička svojstva i biokompatibilnost.

MXene-i pokazuju izniman potencijal zahvaljujući širokom spektru mogućih modifikacija, čime pružaju značajne mogućnosti za inovacije u raznim područjima. Zbog svojih jedinstvenih svojstava, MXene-i su materijal budućnosti za razvoj novih visoko učinkovitih i dugotrajnih sustava za pohranu i pretvorbu energije. Otvaraju put prema daljnjem razvoju tehnologije, a zbog svoje ekološke prihvatljivosti smanjuju ovisnost o fosilnim gorivima. Daljnja istraživanja i optimizacija ovih materijala ubrzati će primjenu MXene-a u komercijalnim elektrokemijskim izvorima energije i pridonijeti ispunjavanju globalnih energetske zahtjeva.

4. POPIS KRATICA

2D – dvije dimenzije

CC – ugljikova vlakna

CNF – ugljikovo nanovlakno

CNT – ugljikova nanocijev

CTAB – cetiltrimetil amonijev bromid

DFT – teorija izračuna funkcionalne gustoće (eng. „density functional theory“)

DMSO – dimetil sulfoksid

EC-DEC – etilen karbonat-dietil karbonat

EDLC –elektrokemijski dvoslojni kondenzator (eng. „electric double layer capacitor“)

EET – extracellular electron transfer

EMS – elektromotorna sila

FEP – fluorirani etilen propilen

ITO – kositrov oksid dopiran indijem (eng. „indium tin oxide“)

LDH – slojeviti listići s duplim hidroksidnim slojem (eng. „layered double hydroxide platelets“)

LIC – Li-ionski kondenzatori

MEA – sustav membrane i elektroda (eng. „membrane electrode assembly“)

MFC – mikrobni gorivi članak (eng. „microbial fuel cell“)

NLiB – non Li-ion battery

OOR – reakcija redukcije kisika (eng. „oxygen reduction reaction“)

PDDA – polidijalilmetilamonijev klorid

PDMS – polimetilsiloksan

PEMFC – proton izmjenjivačka membrana (eng. „proton exchange membrane fuel cell“)

PPy - polipirol

PTFE – politetraflouretilen

PVA – polivinilacetat

PVP – polivinilpirolidon

TENG – triboelektrični nanogenerator

TMDC – monosloj dihalkogenida prijelaznih metala (eng. „transition metal dichalcogenide monolayers“)

rGO – grafenov oksid

5. LITERATURA

- [1] M. S. Whittingham, „Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage“, *MRS Bulletin*, svez. 33, str. 411–419, 2008.
- [2] X. Luo, J. Wang, M. Dooner i J. Clarke, „Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation“, *Applied Energy*, svez. 137, str. 511-536, 2015.
- [3] B. Anasori i Y. Gogotsi, „The Rise of Mxenes“, *ASCNano*, svez. 13, str. 8491-8494, 2019.
- [4] B. Anasori, M. R. Lukatskaya i Y. Gogotsi, „2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage“, *Nat Rev Mater*, svez. 2, str. 14, 2017.
- [5] A. Champagne i J.-C. Charlier, „Physical properties of 2D MXenes: from a theoretical perspective“, *J. Phys. Mater.*, svez. 3, str. 032006-032027, 2021.
- [6] M. Alhabe, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin i Y. Gogotsi, „Guidelines for Synthesis and Processing of 2D Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x) MXene“, *Chem. Mater*, svez. 29, str. 7633–7644, 2017.
- [7] J. Pang, R. G. Mendes, A. Bachmatiuk, L. Zhao, H. Q. Ta, T. Gemming, H. Liu, Z. Liu i M. H. Rummeli, „Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems“, *Chemical Society Reviews*, svez. 48, str. 72-133, 2019.
- [8] A. Lipatov, A. Goad, M. J. Loes, N. S. Vorobeva, J. Abourahma, Y. Gogotsi i A. Sinitskii, „High electrical conductivity and breakdown current density of individual monolayer Ti₃C₂T_x MXene flake“, *Matter*, svez. 4, str. 1413–1427, 2021.
- [9] S. C. Leea i W. Y. Jung, „Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices“, *Energy Procedia*, svez. 88, str. 526-530, 2016.

- [10] G. Ljubek i M. K. Roković, „Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima“, *Kem. Ind.*, svez. 68, str. 507-520, 2019.
- [11] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee i G. Yushin, „Li-ion battery materials: present and future“, *Materials Today*, svez. 18, str. 252-264, 2015.
- [12] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li i Y. Ding, „Progress in electrical energy storage system: A critical review“, *Sciencedirect*, svez. 19, str. 291–312, 2008.
- [13] M. K. Debe, „Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells“, *Nature*, svez. 486, str. 43–51, 2012.
- [14] S. Liu, Z. Song, X. Jin, R. Mao, T. Zhang i F. Hu, „MXenes for metal-ion and metal-sulfur batteries: Synthesis, properties, and electrochemistry“, *Materials Reports: Energy*, svez. 3, str. 100077-100101, 2022.
- [15] Y. Dong, S. S. K. Mallineni, K. Maleski, H. Behlow, V. N. Mochalin, A. M. Rao, Y. Gogotsi i R. Podila, „Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators“, *Nano Energy*, svez. 44, str. 103-110, 2018.
- [16] D. Xiong, X. Li, Z. Bai i S. Lu, „Recent Advances in Layered Ti₃C₂T_x MXene for Electrochemical Energy Storage“, *Small*, svez. 14, str. 1703419-1703448, 2018.
- [17] M. Hu, Z. Li, T. Hu, S. Zhu, C. Zhang i X. Wang, „High-Capacitance Mechanism for Ti₃C₂T_x MXene by in Situ Electrochemical Raman Spectroscopy Investigation“, *ACS Nano*, svez. 10, str. 11344–11350, 2016.
- [18] J. Yan, C. E. Ren, K. Maleski, C. B. Hatter, B. Anasori, P. Urbankowski, A. Sarycheva i Y. Gogotsi, „Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance“, *Advanced functional materials*, svez. 27, str. 1701264-1701274, 2017.
- [19] Y.-Y. Penga, B. Akuzumb, N. Kurrab, M.-Q. Zhaob, M. Alhabebb, B. Anasori, E. C. Kumburc, H. N. Alshareefd, M.-D. Ger i Y. Gogotsi, „All-MXene (2D titanium carbide)

Solid-State Microsupercapacitors for On-Chip Energy Storage“, *Energy and environmental science*, svez. 9, str. 2847-2854, 2016.

- [20] X. Wang, S. Kajiyama, H. Iinuma, E. Hosono, S. Oro, I. Moriguchi, M. Okubo i A. Yamada, „Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors“, *Nature communications*, svez. 6, str. 6, 2015.
- [21] C. Xu, C. Fan, X. Zhang, H. Chen, X. Liu, Z. Fu, R. Wang, T. Hong i J. Cheng, „MXene (Ti₃C₂T_x) and Carbon Nanotube Hybrid-Supported Platinum Catalysts for the High-Performance Oxygen Reduction Reaction in PEMFC“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, svez. 12, str. 19539–19546, 2020.
- [22] D. Liu, R. Wang, W. Chang, L. Zhang, B. Peng, H. Li, S. Liu, M. Yan i C. Guo, „Ti₃C₂ MXene as an excellent anode material for high performance microbial fuel cells“, *Journal of Materials Chemistry A.*, svez. 6, str. 20887–20895, 2018.
- [23] Z. L. Wang, „Triboelectric Nanogenerators as New Energy Technology for Self-Powered Systems and as Active Mechanical and Chemical Sensors“, *ACS Nano*, svez. 7, str. 9533–9537, 2013.
- [24] A. Ahmed, I. Hassan, M. F. El-Kady, A. Radhi, C. K. Jeong, P. R. Selvaganapathy, J. Zu, S. Ren, Q. Wang i R. B. Kaner, „Integrated Triboelectric Nanogenerators in the Era of the Internet of Things“, *Adv Sci (Weinh.)*, svez. 6, str. 1802230-1802254, 2019.

6. ŽIVOTOPIS

Augustin Brzić [REDACTED] Živi u Tkonu na otoku Pašmanu gdje pohađa osnovnu školu od prvog do četvrtog razreda. Osnovnoškolsko obrazovanje nastavlja u osnovnoj školi Biograd na Moru. 2011. godine upisuje opću gimnaziju u srednjoj školi Biograd na Moru te nakon završetka 2015. godine upisuje Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu smjer Fizika. U toku akademske godine ispisuje se sa fakulteta. Naredne godine provodi u Tkonu radeći u ugostiteljstvu, građevini i na ribarskom brodu. Godine 2021. odlučuje se za upis na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer Kemija i inženjerstvo materijala.