

# Priprava kompozita metalni oksid/grafen i njegova primjena u superkondenzatorima

---

**Kralj, Magdalena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:149:072117>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-16**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Magdalena Kralj**  
**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2017.**

---

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Sveučilišni diplomski studij

Magdalena Kralj

PRIPRAVA KOMPOZITA METALNI OKSID/GRAFEN I NJEGOVA PRIMJENA U  
SUPERKONDENZATORIMA

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof. dr. sc. Zoran Mandić

izv. prof. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
na Zavodu za elektrokemiju, akademske godine 2016./2017. u sklopu projekta  
„Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila  
(IP-11-2013-8825) “financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.*

*Dio ovog rada je izrađen u sklopu hrvatsko-srpskog bilateralnog projekta  
„Superkondenzatori visoke snage temeljeni na grafen / pseudokapacitivnim materijalima “.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici, izv.prof.dr.sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, brojnim korisnim savjetima, velikom strpljenju te konstantnoj podršci i motivaciji. Hvala Vam na nesebičnom dijeljenju znanja, velikom razumijevanju i danim prilikama.*

*Uvelike zahvaljujem asistentu mag.ing.cheming. Denisu Sačeru na konstantnoj pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog djela rada, dijeljenju bezbrojnih savjeta, naputaka, iznimno korisnih i kvalitetnih informacija. Hvala za kontinuiranu podršku, pozitivu i zajednički rad, stakvim pristupom stvaraju se nove ideje.*

*Također zahvaljujem dr.sc. Suzani Sopčić na SEM snimkama uzoraka i na pomoći pri ispitivanju sastavljenih superkondenzatora, kao i cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnom, motivirajućem i pozitivnom okruženju.*

*Zahvaljujem dr. Maji Popović i dr. Zlatku Rakočeviću na XPS snimcima uzoraka te prof.dr.sc. Stanislavu Kurajici i mag.ing.cheming. Marku Racaru na XRD analizi uzoraka.*

*Na kraju, zahvaljujem osobama koje su mi bile i dalje jesu potpora, motivacija, utjeha, radost i uzor – mojoj divnoj obitelji, dečku Leu i svim dragim prijateljima. Hvala što vjerujete u mene.*

## SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je priprema i karakterizacija kompozitnog materijala grafen/SnO<sub>2</sub> hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima i klasičnom hidrotermalnom sintezom. Jedan od ciljeva ovog rada ujedno je bio i priprema i karakterizacija superkondenzatora koji se temelje na grafen/SnO<sub>2</sub> aktivnim materijalima. Tijekom hidrotermalne metode potpomognute mikrovalovima produkt je dobiven u obliku suspendiranih čestica, dok je tijekom klasične hidrotermalne sinteze dobiven hidrogel.

Kapacitivna svojstva uzoraka sintetiziranih u mikrovalnom reaktoru ispitana su korištenjem metode cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri čemu je dokazano da *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i *KOMPOZIT 3* karakteriziraju odlična kapacitivna svojstva, uz dobivene vrijednosti specifičnog kapaciteta od 3,51 do 91,94 Fg<sup>-1</sup>. Kao najbolji pristup sintezi pokazao se postupak kojim je dobiven *KOMPOZIT 2* stoga je navedeni pristup korišten tijekom hidrotermalne sinteze. U hidrotermalnoj sintezi su dobivena tri različita kompozita u obliku hidrogela (*KOMPOZIT 21*, *KOMPOZIT 22* i *KOMPOZIT 23*) te su iz navedenih hidrogelova direktno priređeni superkondenzatori (*Superkondenzator 1*, *Superkondenzator 3*, *Superkondenzator 2*). Najbolja svojstva je pokazao *Superkondenzator 3* kod kojeg je zabilježen specifični kapacitet od 55,92 F g<sup>-1</sup> te specifičnu energiju od 71,58 Ws g<sup>-1</sup>.

Uvid u morfologiju i sastav uzoraka dobiven je SEM snimkama koje pokazuju da je za *KOMPOZIT 2* dobiven najveći udio SnO<sub>2</sub> te da je sloj najhomogeniji. Kod hidrogelova je dokazana porozna struktura koja osigurava visoke kapacitete. XPS analizom uzoraka potvrđeno je da je došlo do redukcije grafenova oksida (GO) u grafen (rGO) i oksidacije Sn<sup>2+</sup> u Sn<sup>4+</sup>. FTIR spektroskopijom dokazano je prisustvo određenih kisikovih funkcionalnih skupina kao i prisustvo –Sn-O- veze. Provedbom rendgenske difrakcije vidljivi su i karakteristični maksimumi koji odgovaraju strukturi SnO<sub>2</sub>. Navedene metode su dokazale da je tijekom sinteze doista došlo do formiranja kompozitnog materijala grafen/SnO<sub>2</sub>.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, grafen, hidrogel, hidrotermalna sinteza, kompozitni materijal, SnO<sub>2</sub>, specifični kapacitet, superkondenzator

## ABSTRACT

The main purpose of this theses was the preparation and characterization of the composite material graphene/SnO<sub>2</sub> using microwave-assisted hydrothermal synthesis and convencional hydrothermal synthesis. One of the aims of these theses was also the preparation and characterization of supercapacitors based on graphene/SnO<sub>2</sub> active materials. The suspended particels were obtained using microwave-assisted hydrothermal synthesis, while hydrogel was obtained using classical hydrothermal synthesis.

The capacitive properties of the samples prepared by microwave assisted method were examine using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which proven excellent capacitive properties of *COMPOSITE 1*, *COMPOSITE 2* and *COMPOSITE 3* were specific capacity values 3.51 - 91.94 Fg<sup>-1</sup> were obtained. The process of obtaining *COMPOSITE 2* shown to be the best approach for synthesis and therefore it has been used during hydrothermal synthesis. In the hydrothermal synthesis three different composites were obtained in the form of hydrogels (*COMPOSITE 21*, *COMPOSITE 22* and *COMPOSITE 23*) and supercapacitors (*Supercapacitor 1*, *Supercapacitor 3* and *Supercapacitor 2*) were directly prepared by using these hydrogels. *Supercapacitor 3* has shown the best properties were specific capacitance, 55.92 Fg<sup>-1</sup> and specific energy, 71.58 Ws g<sup>-1</sup> were recorded.

Insight into morphology and composition of the materials was obtain by SEM technique showing that *COMPOSITE 2* is the most homogeneous material, with the largest amount of SnO<sub>2</sub>. The porous structure is determine for hydrogels that provides high capacitance values. XPS analysis of the samples comfirmed reduction of graphene oxide (GO) to graphene (rGO) and oxidation Sn<sup>2+</sup> in Sn<sup>4+</sup>. FTIR spectroscopy showed the presence of oxygen functional groups, as well as the presence of a –Sn-O- bonding. Using X-ray diffraction, the characteristic maximums corresponding to the SnO<sub>2</sub> structure are visible. The methods used in this work have confirmed that graphene/SnO<sub>2</sub> composite was obtained.

Key words: composite material, cyclic voltammetry, graphene, hydrogel, hydrothermal synthesis, SnO<sub>2</sub>, specific capacitance, supercapacitor

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORETSKI DIO.....	3
2.1. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID.....	3
2.1.1. Grafit.....	3
2.1.2. Grafitov oksid.....	4
2.1.3. Grafenov oksid.....	5
2.2. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA (GO) .....	7
2.2.1. Termalna redukcija.....	7
2.2.2. Elektrokemijska redukcija.....	9
2.2.3. Kemijska redukcija.....	9
2.3. STRUKTURA I SVOJSTVO GRAFENA.....	10
2.4. HIDROTERMALNA REDUKCIJA GO.....	12
2.5. GRAFENSKI HIDROGEL.....	14
2.6. KOSITAR (IV) OKSID.....	16
2.7. ELEKTROKEMIJSKI IZVORI ELEKTRIČNE ENERGIJE.....	18
2.7.1. Pohrana električne energije.....	20
2.7.2. Usporedba galvanskih članaka i superkondenzatora.....	21
2.7.3. Elektrokemijski kondenzatori (Superkondenzatori) .....	23
2.7.4. Sastavni dijelovi superkondenzatora.....	27
2.8. METODE KARAKTERIZACIJE.....	29
2.8.1. Ciklička voltometrija (CV) .....	29
2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) .....	34
2.8.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i detektor za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) .....	41
2.8.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) .....	42
2.8.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)).....	45
2.8.6. Rendgenska difrakcija (XRD) .....	48
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	51
3.1. KEMIKALIJE.....	51
3.2. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA...51	
3.3. HIDROTERMALNA SINTEZA POTPOMOŠNA MIKROVALOVIMA...52	



3.3.1. Dobivanje kompozitnog materijala.....	53
3.3.2. Priprava elektroda.....	54
3.4. HIDROTERMALNA SINTEZA.....	55
3.4.1. Dobivanje i tretiranje hidrogelova.....	55
3.4.2. Priprava superkondenzatora.....	57
3.5. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA DOBIVENIH UZORAKA.....	59
3.5.1. Elektrokemijska ispitivanja kompozita dobivenih u mikrovalnom reaktoru.....	59
3.5.2. Elektrokemijska ispitivanja superkondenzatora.....	60
3.6. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM) I DETEKTOR ZA ENERGIJSKI RAZLUČUJUĆU RENDGENSKU SPEKTROSKOPIJU (EDS).....	62
3.7. ISPITIVANJE UZORAKA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS).....	63
3.8. INFRACRVENA SPEKTROMETRIJA S FOUIEROVIM TRANSFORMACIJAMA (FTIR SPEKTROSKOPIJA).....	63
3.9. ISPITIVANJE UZORAKA POSTPUKOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE (XRD).....	64
4. REZULTATI.....	66
4.1. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA.....	66
4.1.1. Karakterizacija uzoraka dobivenih u mikrovalnom reaktoru metodom cikličke voltametrije.....	66
4.1.2. Karakterizacija superkondenzatora metodom cikličke voltametrije i kronopotencijometrije.....	67
4.1.3. Karakterizacija superkondenzatora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).....	77
4.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM) I DETEKTOROM ZA ENERGIJSKI RAZLUČUJUĆU RENDGENSKU SPEKTROSKOPIJU (EDS).....	81
4.2.1. Karakterizacija uzoraka dobivenih u mikrovalnom reaktoru.....	81
4.2.2. Karakterizacija uzoraka dobivenih u hidrotermalnom reaktoru.....	82
4.3. ISPITIVANJE UZORAKA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS).....	83
4.4. KARAKTERIZACIJA UZORAKA FTIR SPEKTROSKOPIJOM.....	85

4.4.1. Karakterizacija uzoraka dobivenih hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima.....	85
4.4.2. Karakterizacija dobivenih aerogelova.....	86
4.5. KARAKTERIZACIJA UZORAKA RENDGENSKOM DIFRAKCIJOM (XRD).....	88
5. RASPRAVA.....	89
6. ZAKLJUČAK.....	98
7. POPIS SIMBOLA .....	99
8. LITERATURA.....	101
9. ŽIVOTOPIS.....	103

## 1. UVOD

Grafen je dvodimenzionalni, nanostrukturirani monoatomni sloj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma posloženih u heksagonalnu strukturu. Zbog svojih iznimnih i jedinstvenih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava te velike specifične površine i kemijske stabilnosti može značajno poboljšati proces izmjene i pohrane energije.

Grafen je moguće je prirediti nizom postupaka od kojih su najviše korišteni: termalni, elektrokemijski, kemijski iz grafita, hidrotermalni, mikro-mehaničko raslojavanje, kemijska depozicijom iz prekursora u plinovitom stanju i epitakcijalni rast. Za masovnu proizvodnju grafena jedan od pogodnijih postupaka je sinteza kemijskim putem uz grafit kao prekursor. U navedenom postupku se koriste jaka oksidacijska sredstva te redukcijska sredstva koja nisu ekološki prihvatljiva. Stoga raste potražnja za jeftinijim i za okoliš manje štetnim reducensima poput ekstrakta lista masline koji se može koristiti u procesu redukcije.

Svjetsko tržište superkondenzatora konstantno i naglo raste te je nužno unaprjeđivati izvedbu superkondenzatora. Materijali koji se koriste u izvedbi superkondenzatora su aktivni ugljik, vodljivi polimeri i metalni oksidi. U novije vrijeme sve više se proučavaju, osim aktivnog ugljika, i drugi materijali temeljeni na ugljiku poput ugljikovih nanocijevi ili grafena. Izuzetno zanimljive rezultate su također pokazali kompozitni materijali grafen/metalni oksid ili grafen/vodljivi polimer, a zanimljiv se pokazao i grafenski hidrogel. Grafenski hidrogel ima dobro definiranu trodimenzionalnu poroznu strukturu i odličnu provodnost te spada u skupinu ugljikovih monolita. Superkondenzatori najveću primjenu nalaze u hibridnim električnim vozilima kao pomoćni izvor energije odnosno u situacijama kada je potrebna brza pohrana ili isporuka velike količine energije.

Cilj ovog rada je bio provesti mikrovalnu i hidrotermalnu sintezu kompozitnog materijala grafen/ $SnO_2$ . Hidrotermalna sinteza potpomognuta mikrovalovima pokazala se kao nova i isplativa metoda zelene kemije s brojnim prednostima naspram konvencionalnih metoda poput znatno kraćeg vremena trajanja reakcije, kontrole veličine čestica te jednolikog zagrijavanje cijele reakcijske smjese. U hidrotermalnoj sintezi potpomognutoj mikrovalovima korišteni su različiti načini pripreme otopina što je rezultiralo dobivanjem različitih kompozitnih materijala. Pri korištenju hidrotermalne sinteze upotrebljeni su uvjeti koji su se pokazali najbolji tijekom mikrovalne sinteze te se pokušalo dobiti grafenske hidrogelove koji bi se direktno mogli upotrijebiti u izradi superkondenzatora. Uvid u morfologiju i strukturu dobivenih kompozitnih materijala te njihova karakterizacija napravljena je korištenjem brojnih metoda: cikličke

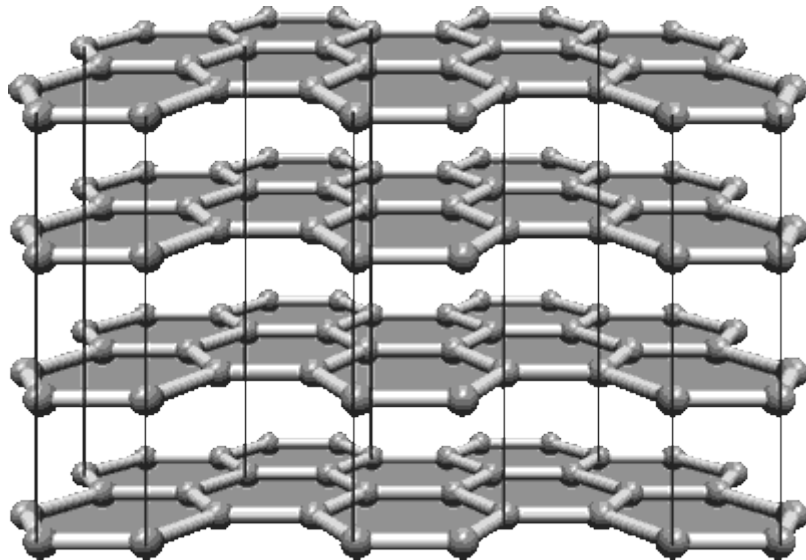
voltometrije (CV), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), pretražne elektronske mikroskopije (SEM), fotoelektronske spektroskopije rendgenskih zraka (XPS), FTIR spektroskopije i rendgenske difrakcije (XRD).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID

#### 2.1.1. Grafit

Grafit je stabilna alotropska modifikacija ugljika, mekana čvrsta tvar visokog tališta, metalnog sjaja i dobre toplinske i električne vodljivost. Istovremeno posjeduje svojstva metala i nemetala, fleksibilan je, ali ne elastičan, kemijski inertan. [1] U grafitu svaki atom ugljika je povezan sa susjedna tri  $sp^2$  hibridizirana ugljikovih atoma čineći lisnatu strukturu (Slika 2.1.) koja zbog delokaliziranih  $\pi$  elektrona rezonira čineći strukturu još stabilnijom. Planarne molekule međusobno su povezane slabim van der Waalsovima, a udaljenost ugljikovih atoma u jednom listu je 0,142 nm dok između dva paralelna lista 0,340 nm.



Slika 2.1. Struktura grafita

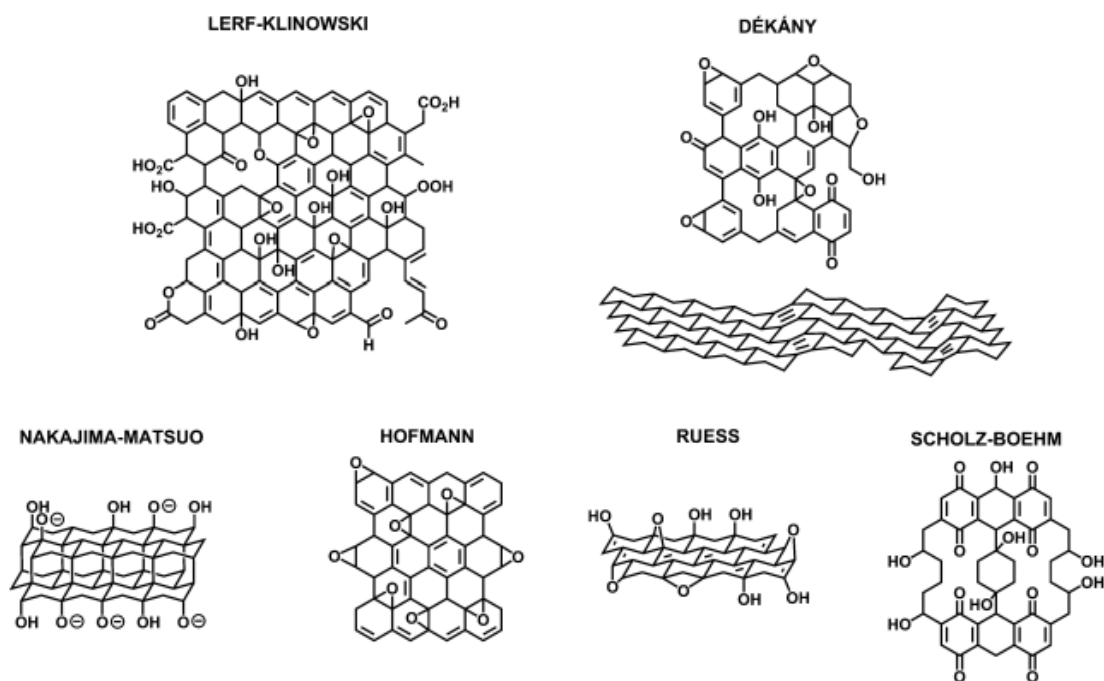
Mekoća grafita posljedica je slabih van der Waalsovih sila koje djeluju između listova čime je omogućeno klizanje jednog lista preko drugog. Osim van der Waalsovih sila u grafitu su prisutne i jake kovalentne veze između atoma zbog čega je vrelište grafita izrazito visoko (3642 °C), dok grafit nema talište pošto sublimira. Metalni sjaj i električnu vodljivost povezujemo sa pokretnim elektronima dvostruke veze unutar strukture grafita. Grafit je moguće oksidirati uz pomoć jakih oksidacijskih sredstava pri čemu se dobiva grafitov oksid, poznat kao grafitna kiselina. Oksidacijom grafita gube se dvostruke veze unutar strukture čime grafitov oksid više nije vodljiv, a gustoća mu se smanjuje udalžavanjem slojeva unutar grafita.[1,2]

Godišnje se proizvede otprilike 1 milijun tona prirodnog grafita i oko 200 000 tona sintetičkog grafita. Prirodni grafit, iako zna biti visokokristaliničan, zahtjeva tretman pri visokim temperaturama radi uklanjanja zaostalih kontaminacija. Sintetički grafit se dobiva obradom grafitnog koksa na temperaturama višim od 3000 °C. [3]

#### 2.1.2. Grafitov oksid [4]

Oksidacijom grafita razne kisikove funkcionalne skupine povezuju se na dvodimenzionalnu ugljičnu strukturu čineći grafitov oksid. Grafitov oksid poznat je još od druge polovice 19. st. otkriven od strane profesora Broodia. Upravo on je otkrio jedan od načina oksidacije grafita, pomoću dimne dušične kiseline u prisustvu jakog oksidacijskog sredstva kalij klorata, smjesa grafita zagrijavana je na 60°C par dana. Prošlo je skoro 40 godina kada je Staudenmaier unaprijedio metodu oksidacije grafita čime je znatno ubrzao proces, a tek u prvoj polovici 20. stoljeća Hoffman i Offerman uvode svoju metodu dobivanja grafitovog oksida uz pomoć  $\text{KMnO}_4$  u mješavini sulfatne kiseline i  $\text{NaNO}_3$  kada je ova metoda usvojena od strane mnogih znanstvenika i kao takva prihvaćena kao podloga koja je korištena za daljnje unaprjeđenje spomenutog procesa.

Pošto grafitov oksid nalazi veliki značaj ne samo kao važan prekursor u sintezi grafena, već služi i kao odlična platforma za raznorazne derivate i kompozitne materijale, krucijalno je poznavanje strukture grafitovog oksida. Razni pretpostavljani modeli strukture ovog materijala prikazani su na slici 2.2.



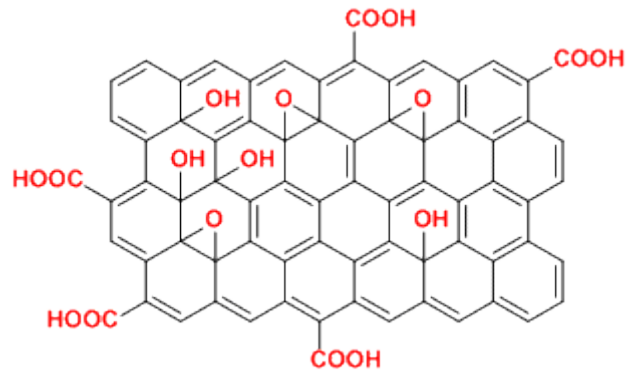
Slika 2.2. Pretpostavljene strukture grafitovog oksida

Grafitov oksid sastoji se prvenstveno od atoma ugljika, kisika i vodika i kroz godine postojale su mnoge pretpostavke njegove točne strukture. Tako je i predstavljena jedna od pretpostavljenih metoda koja se pokazala točnom. Grafitov oksid kombinacija je područja nezasićenih benzenskih prstenova i alifatskih šesteročlanih prstenova, epoksidne (C-O-C) i hidroksilne (C-OH) skupine nalaze se na bazalnoj plohi, a rubne plohe sadrže uglavnom hidroksilne, laktolne i karboksilne skupine (C-OOH). Listovi grafitovog oksida povezane su van der Waalovim silama, no postoji još jedan posrednik između grafitovog oksida i grafena, a to je grafenov oksid (GO).

### 2.1.3. Grafenov oksid [5]

Grafenov oksid (GO) strukturno se razlikuje od grafitovog oksida iako mu je kemijski veoma sličan. Naime grafenov oksid nastaje raslojavanjem i dispergiranjem grafitovog oksida do jednog, dva ili nekoliko slojeva grafenskih listova pri čemu se zadržavaju kisikove skupine u strukturi. Grafenov oksid najčešće se dobiva mehaničkim miješanjem ili ultrazvučnim metodama u polarnom organskom otapalu ili vodenom mediju. Ultrazvučna metoda omogućava brže i efikasnije raslojavanje oksidiranog grafita, međutim često dolazi do strukturnih defekata,

loma GO listova prilikom ovakvog načina raslojavanja. Na slici 2.3. prikazana je struktura grafenovog oksida.



Slika 2.3. Struktura grafenova oksida

Upravo kisikove funkcionalne skupine čine strukturu grafenova oksida hidrofilnijom čime je znatno olakšan proces raslojavanja, a GO je zbog toga topiv u vodi i organskim otapalima. Iz istog razloga dolazi i do pojave defekata unutar njegove strukture odnosno do  $sp^3$  hibridizacije koje čine ovaj materijal nevodljivim. Grafenov oksid moguće je prevesti u vodljivi grafen na više načina. Redukcijom GO dolazi do uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina čime dolazi i do vizualne promjene boje reakcijske smjese iz smeđe u crnu (slika 2.4.). Redukcijom GO u grafen (rGO) dolazi do iznimne promjene svojstava ovog materijala, ali dolazi do porasta hidrofobnog karaktera poradi micanja kisikovih funkcionalnih skupina iz strukture GO te do agregacije grafenskih listova što je nepoželjno.

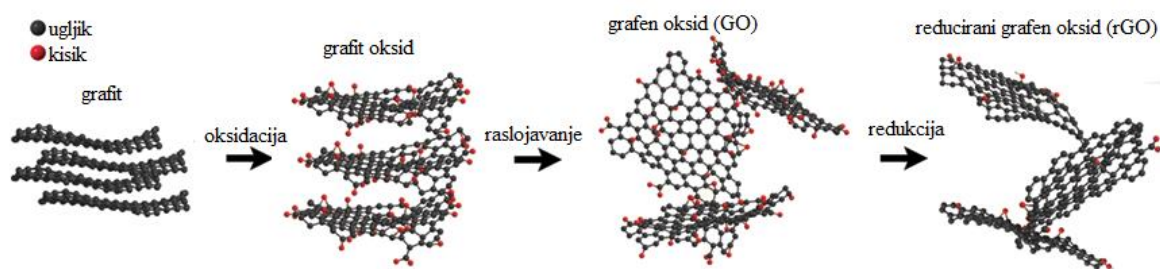


Slika 2.4. Promjena boja reakcijske smjese iz smeđe u crnu prilikom redukcije GO u rGO



## 2.2.METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA (GO)

Redukciju grafenova oksida moguće je prirediti na mnogobrojne načine od kojih su najkorišteniji: termalno, elektrokemijski, kemijski i hidrotermalno. Stabilnu suspenziju grafena moguće je prirediti redukcijom GO u alkalnim uvjetima pri nižim temperaturama od 50 do 90 °C. Na slici 2.5. prikazane su strukture grafita, grafit oksida, GO, rGO gdje su lakše uočljive spominjanje strukturne razlike ovih materijala.



Slika 2.5. Prikaz sinteze grafena iz grafita, preko prekursora grafitovog oksida i GO, sve do rGO

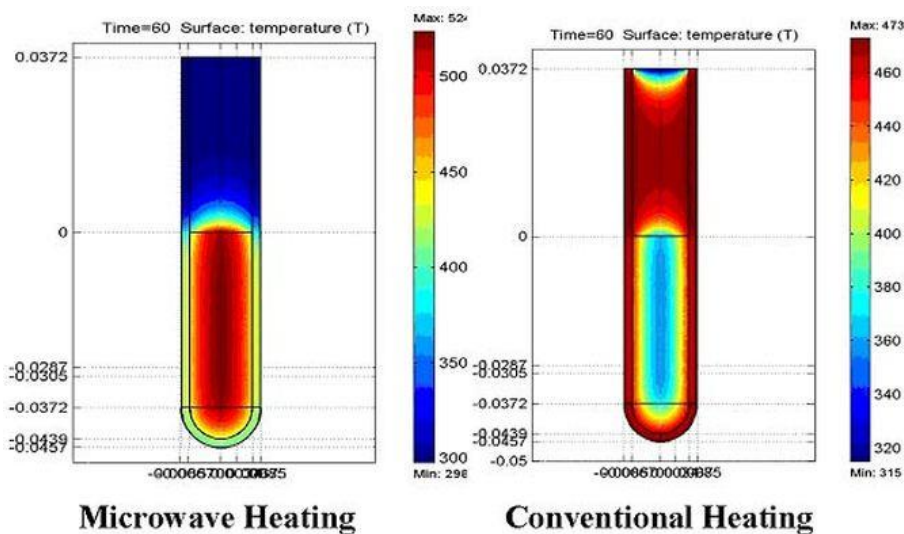
Iako postoje mnoge metode redukcije, priroda deoksigenacije kisikovih skupina na GO je svim metodama jednaka. Naime funkcionalne skupine vezane za ravninu imaju bitan utjecaj na provodnost grafena za razliku od skupina prisutnih na rubovima listova ili u defektima strukture. [6]

### 2.2.1. Termalna redukcija

Grafenov oksid je moguće reducirati toplinskom obradom u inertnoj atmosferi uz brzog zagrijavanje na visokim temperaturama pri čemu dolazi do raslojavanja grafitovog oksida do grafena. Prilikom brzog zagrijavanja razvijaju se plinovi ugljikova monoksida i dioksida što rezultira porastom tlaka između grafenskih listova a time i porastom tlaka unutar reakcijske smjese. Tako primjerice dolazi do razvijanja enormnih tlakova čija je vrijednost proporcionalna porastu temperature: na 300<sup>0</sup>C pojavljuju se tlakovi od 40 MPa, a na temperaturi od 1000 <sup>0</sup>C tlakovi od 130 MPa.

Osim konvencionalnog zagrijavanja može se provoditi i foto redukcija. Foto redukcija može osigurati višestruko više energije za zagrijavanje GO od konvencionalnog načina. Bljeskom proizvedenim pomoću obične ksenonske lampe postavljenim u blizini GO debljine 1  $\mu\text{m}$  moguće je postići temperature više od 100 °C čime se osigurava dovoljno energije za provedbu redukcije GO. [5]

Mikrovalno zagrijavanje sadrži brojne prednosti u odnosu na konvencionalni način zagrijavanja. Omogućava se jednoliko i istovremeno zagrijavanje cijele reakcijske smjese (slika 2.6.) i znatno skraćuje vrijeme trajanja reakcije, također postoje veće mogućnosti za provedbu većeg stupnja redukcije no konvencionalnim zagrijavanjem.



Slika 2.6. Prikaz zagrijavanja uz pomoć mikrovalova (lijevo) i konvencionalno zagrijavanje (desno) [6]

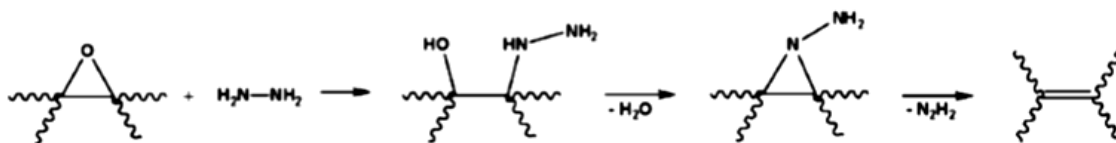
### 2.2.2. Elektrokemijska redukcija

Moguće je provesti elektrokemijsku redukciju GO u rGO u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji u prisustvu vodene otopine pufera na sobnoj temperaturi čime je izbjegnuto korištenje agresivnih redukcijskih sredstva. Elektrokemijske metode redukcije GO uključuju primjenu anodnih ili katodnih potencijala u vodenim ili nevodenim elektrolitima. Do reakcije redukcije dolazi na površini elektrode, a tanki novonastali sloj grafena, uz narinuti potencijal, deponira se na površinu metalne ili grafitne elektrode. Glavna prednost ove metode je mogućnost ispitivanja dobivenog grafena neposredno nakon njegove sinteze, bez potrebne prvobitne pripreme uzorka. Katodnom redukcijom grafita sve do rGO izbjegava se korištenje agresivnih reducensa, smanjuje se proces nastajanja defekata unutar strukture, moguće je ciljano kontrolirati funkcionalizaciju grafena podešavanjem željenog potencijala. [7]

### 2.2.3. Kemijska redukcija

Postoje razni reducensi koji su korišteni u postupku redukcije grafena od kojih su najpoznatiji hidrazin hidrat, , natrij bor hidrid ( $\text{NaBH}_4$ ), askorbinska kiselina, jodovodična kiselina (HI), hidrazin monohidrat i dr.

Hidrazin hidrat korišten je i prije samog otkrića grafena. Redukcija se provodi dodatkom tekućeg reagensa vodnoj otopini GO no javlja se problem aglomeracije nastalih grafenskih listova zbog povećanja hidrofobnosti. Redukcija započinje otvaranjem prstena epoksidne skupine hidrazina prilikom čega dolazi do formiranja hidrazino alkohola kao što je prikazano na slici 2.7. Početni derivat reagira s polovinom formiranog aminoaziridina nakon čega dolazi do termalne eliminacije diimida i stvaranja dvostruke veze, odnosno stabilizacije konjugiranog  $\pi$  sustava grafena. Problem tendencije aglomeracije grafenskih listova pokušava se riješiti dodatkom sredstva za disperziju ili amonijaka pri čemu dolazi do stvaranja negativnog naboja na površini grafenskih listova.



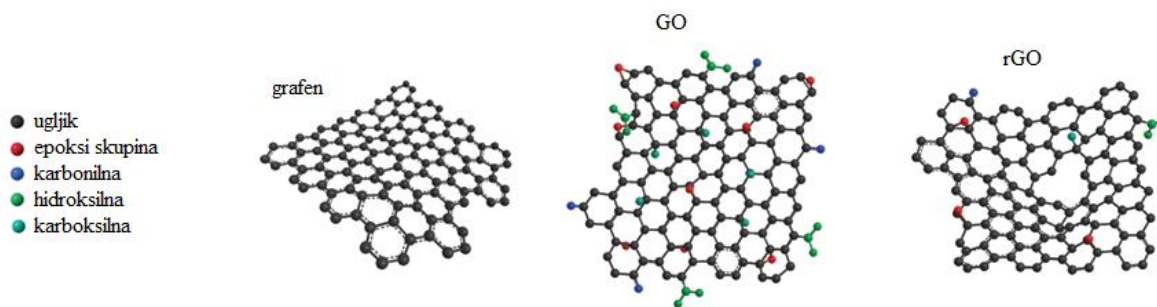
Slika 2.7. Kemijska deoksigenacija GO u rGO korištenjem hidrazina kao reducensa

Kao idealna zamjena za hidrazin pokazala se askorbinska kiselina (vitamin C). Njegovim korištenjem dobiva se grafen manje provodnosti, ali prednost njegove netoksičnosti nadilazi taj nedostatak. Nadalje grafen dobiven korištenjem ovog reducensa znatno je kemijski stabilniji u vodi te ne dolazi do aglomeracije grafenskih listova.  $\text{NaBH}_4$  se također pokazao kao bolje redukcijsko sredstvo od hidrazina. Najbolje reducira karbonilne, zatim epoksidne i karboksilne skupine, dok hidroksilne skupine zaostaju nakon redukcije. Da bi se povećao stupanj redukcije često se zna koristiti i konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $w=98\%$ ) na povišenoj temperaturi od  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Provodnost dobivenog rGO znatno je manja nego u slučaju korištenja već nabrojanih reducensa. Jodovodična kiselina se također pokazala kao jedan od reducensa koji je u mogućnosti reducirati GO pri čemu dobiveni rGO pokazuje izuzetno visoku provodnost od čak  $300\text{ Scm}^{-1}$  što je znatno više uspoređujemo li ga sa ostalim reducensima. Redukcija se također provodi na sobnoj temperaturi, a prednost u odnosu na korištenje  $\text{NaBH}_4$  ili hidrazin hidrata je bolja savitljivost krajnjeg produkta. [6]

### 2.3. STRUKTURA I SVOJSTVA GRAFENA

Grafen (rGO) je dvodimenzionalni, nanostrukturirani monoatomni sloj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma posloženih u heksagonalnu strukturu. Polovicom 20. st. vjerovalo se kako nije moguće postojanje monoatomnog sloja ugljikovih atoma uređenih u strukturu pčelinje saće, sve dok 2004. grafen nije prvi put uspješno izoliran kada su i eksperimentalno dokazana njegova iznimna svojstva. 2010. godine dodijeljena je i Nobelova nagrada za fiziku Novoselovu i Geimu. Grafen spada u materijale nove generacije i smatra se materijalom budućnosti, zbog svojim svojstva zaokupio je pozornost ogromnog broja znanstvenika i nalazi primjenu u iznimno širokom području.

Grafen pokazuje iznimna mehanička, toplinska i električna svojstva, smatra se ujedno najtanjim i najčvršćim dosad znanim materijalom, prekidne čvrstoće od  $42\text{ Nm}^{-1}$ . Na zamislivoj razini, toliko je čvrst da kada bi se teoretski raketa u punoj brzini zabila u grafen debljine ekvivalentne debljini vrha olovke, grafen ne bi pukao. Upravo zbog njegove debljine od jednog atoma, grafen je proziran, elastičan i sadrži enormno veliku specifičnu površinu od  $2630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  što je ekvivalentno činjenici da jedan gram grafena ima specifičnu površinu nogometnog terena. Veoma je elastičan, rasteznog modula  $250\text{ GPa}$ , velike električne i toplinske provodnosti ( $5\text{ }000\text{ W(mK)}^{-1}$ ), a pokretljivost elektrona mu iznosi  $200\text{ }000\text{ cm}^2\text{ (Vs)}^{-1}$ . [8]

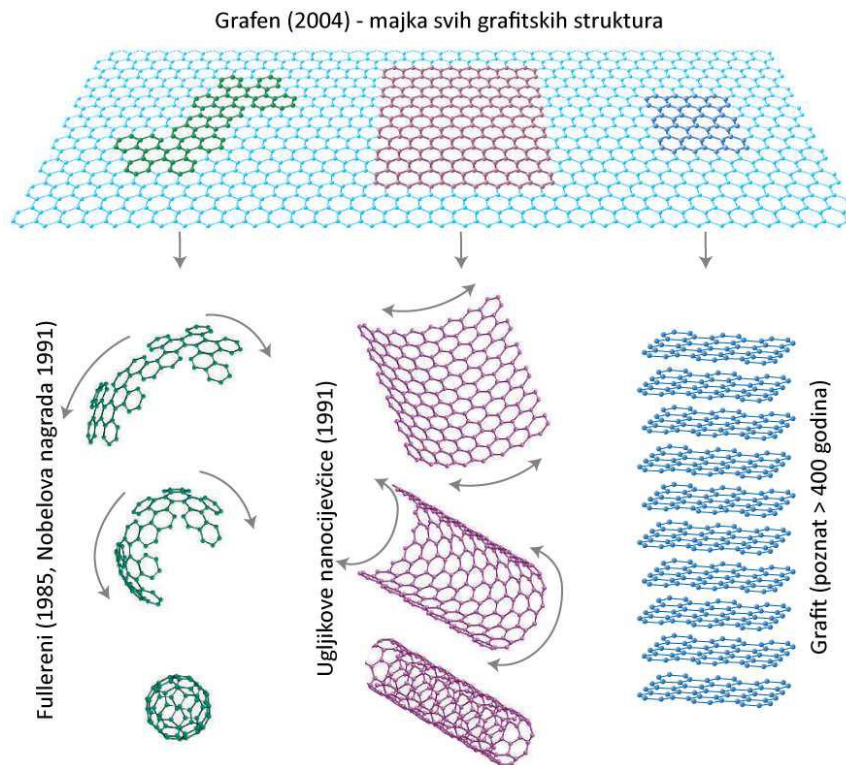


Slika 2.8. Prikaz strukture idealnog grafena, grafenova oksida (GO) i reduciranog GO (rGO)

Zbog svih navedenih svojstva nalazi primjenu u biologiji, fizici i kemiji. U gotovo svim industrijama, ali izrazito je atraktivan i značajan u poluvodičkoj industriji. Nalazi primjenu u sensorima, solarnim panelima, nanoelektronici, nanokompozitima, zaslonima, mobitelima novije tehnologije, raketnoj industriji (NASA projekti), superkondenzatorima i baterijama (elektrokemijskim izvorima energije), laserima i supravodičima.

Sva navedena svojstva proizlaze iz strukture grafena (slika 2.9.), te je iznimno bitno dobro poznavati njegovu strukturu. Kao što je spomenuto listovi grafena sastavljeni su od šesterokuta C atoma u ravnini, paralelno povezanih slabim van der Waalsovima silama u strukturu. Radi se o kombinaciji  $\sigma$  i  $\pi$  veza koje su razlog jakih interakcija unutar slojeva, dok su interakcije između grafenskih listova slabe zbog  $\pi$ - $\pi$  interakcija koje omogućavaju klizanje slojeva grafena jednog preko drugog. Grafen može imati heksagonsku (ABAB) ili romboedarsku (ABCABC) kristalnu strukturu. Upravo slobodni  $\pi$ -elektroni razlog su visoke vodljivosti grafena. Valentna i vodljiva vrpca u grafenu se dodiruju u Brillouinovoj zoni pa grafen naizgled nema energiju zabranjene zone što se očitava i u gotovo jednakim vrijednostima energija ionizacije i elektronski afinitet grafita. Upravo to daje amfoterni karakter grafitu te se može ponašati i kao oksidans i kao reducens. [9]

Također grafen nije jedini materijal monoatomne debljine bazirane na  $sp^2$  hibridnom vezanju. Grafen je monoatomni beskonačan sloj ugljikovih atoma, ali određenim tehnikama je moguće "izrezati" ili složiti grafen na određeni način čime možemo dobiti nekoliko različitih struktura: 1D vlakna - nanocijevčice, 2D filmovi ili 3D kompoziti, fullereni ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{540}$ ). Možemo reći kako je grafen građevnu bazu za sve ostale grafitne strukture (slika 2.9.)

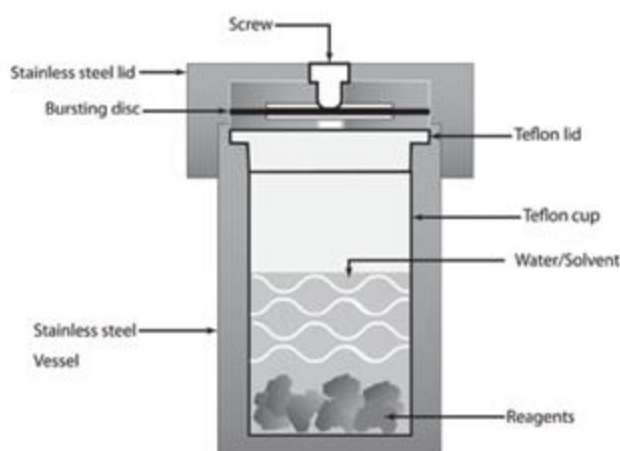


Slika 2.9. Grafen kao osnovna građevna jedinica svih grafitnih struktura [10]

#### 2.4. HIDROTERMALNA REDUKCIJA GO

Uređaji na bazi grafena nalaze se daleko od komercijalne primjene zbog nemogućnosti povećanja količine proizvedenog grafena i skupe prirode procesa sinteze grafena. Iako je većina metoda skupa, kao najprikladnija metoda za masovnu proizvodnju monosloja grafena nesumnjivo se smatra redukcija GO. Postoje mnogi načini redukcije GO, međutim alternativni način koji veoma obećava jest hidrotermalna, odnosno solvotermalna sinteza grafena. Ova metoda inicira dehidroksilaciju GO i inducira oporavak konjugiranog  $\pi$  sustava. Nadalje, ona nudi odvijanje redukcije GO pri relativno niskim temperaturama. [11]

Solvatotermalnom reakcijom smatra se svaka reakcija u zatvorenom sustavu gdje se koristi otapalo (uglavnom bezvodno) na temperaturi višoj od temperature vrelišta sustava, u toj reakciji uključuje se i egzistencija atmosfere pod visokim tlakom. Upravo visoki tlak koji se razvija u sustavu posljedica je zagrijavanja otapala u ograničenom volumenu, zbog čega dolazi do dramatičnih promjena u mikro-okolišu reakcijske komore. Ukoliko se kao otapalo koristi voda govorimo o hidrotermalnoj reakciji. Jednostavna manipulacija svojstva otapala u hidro-/solvatotermalnoj sintezi pruža ovoj tehnici priliku kontrole topivosti sustava, reaktivnosti i selektivnosti procesa što gotovo nije moguće dobiti koristeći uobičajene metode redukcije GO.



Slika 2.10. Autoklav za hidrotermalnu sintezu [15]

Hidrotermalna redukcija je proces u kojem proces zagrijavanja GO završava pri velikim tlakovima unutar zapečaćenog autoklava (slika 2.10.). Temperatura i pH vrijednost otopine GO uvelike utječe na krajnju strukturu i ponašanje dobivenog grafena. [12]

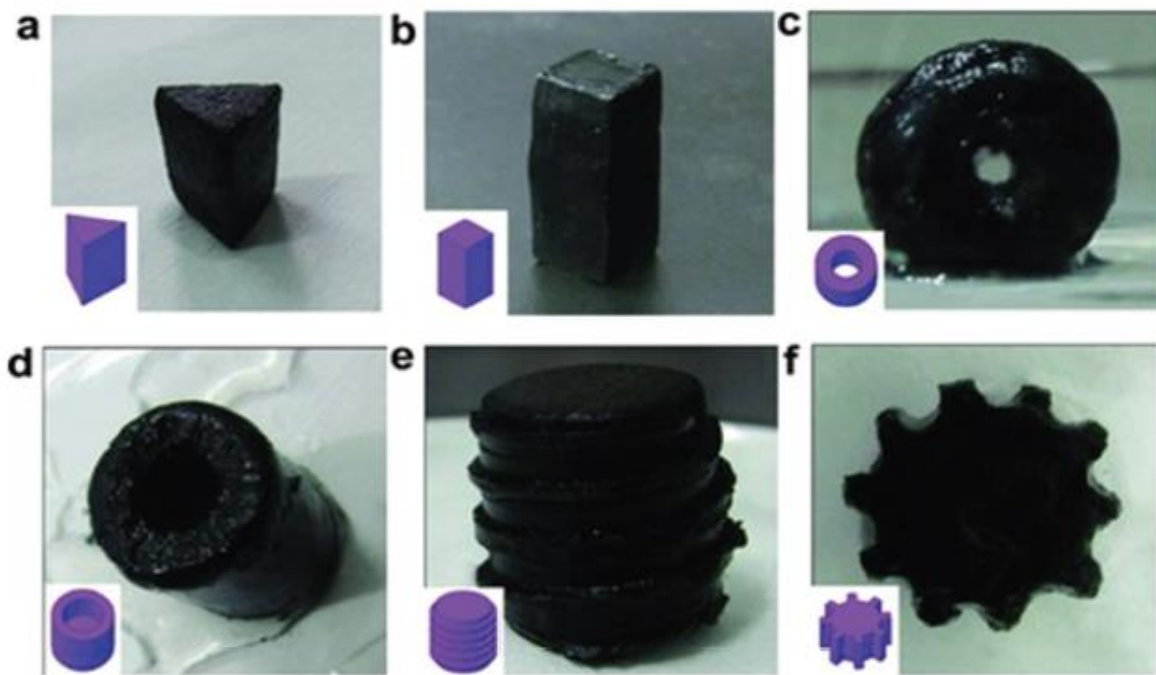
Hidrotermalni proces moguće je provesti i uz pomoć mikrovala. Korištenjem mikrovalova osigurava se jednoliko zagrijavanje cijele reakcijske smjese, vrijeme reakcije značajno se skraćuje, dakle dolazi do ubrzavanja procesa koji se odvijaju u autoklavu. Također omogućena je kontrola veličine nastalih nanočestica kao i njihova raspodjela. [13]

## 2.5. GRAFENSKI HIDROGEL

Veliki problem iskorištavanja grafena je tendencija grafena ka aglomeraciji čime nastaje grafit povezan jakim van der Waalsovima vezama između grafenskih slojeva. Nepovratna aglomeracija grafena znatno smanjuje aktivnu površinu te učinkovitost korištenja grafena za pohranu naboja. Ovaj problem se rješava jednom od novijih obećavajućih metoda slaganja 2D grafenskih listova u različite 3D makrostrukture. Upravo grafenski aerogelovi napravljeni hidrotermalnom redukcijom GO predstavljaju obećavajuće povezivanje grafenskih listova u prostorne strukture međusobno povezane makroporama što ujedno omogućava jednostavan pristup elektrolita površini grafena. Grafenski hidrogelovi sadrže premalu specifičnu aktivnu površinu koja bi zadovoljila uvjete brze adsorpcije iona jer su makropore često teško dostupne. Nedavno su se pojavili rupičasti grafenski listovi kao jedan od fascinantnih materijala u elektrokemijskoj pohrani energije. Uspoređujući ih s neporoznim grafenskim strukturama, rupičasti grafenski listovi sadrže izniman broj nanopora u svojim 2D strukturama čime je specifična aktivna površina puno veća i omogućava pristup elektrolitu ka većem broju funkcionalnih kisikovih skupina. Osim navedenog, upravo te nanopore mogu služiti kao dodatni kanali za ionsku izmjenu, što značajno se poboljšavaju kapacitivna svojstva materijala.[14 – 16]

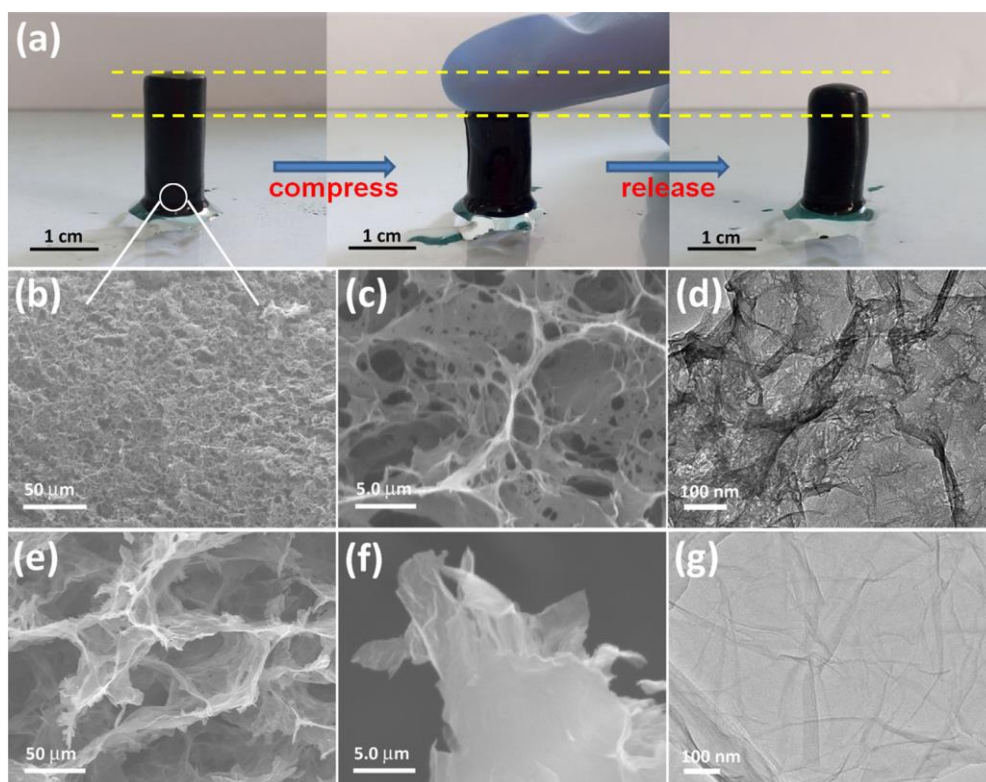
Grafenski hidrogel spada u novu trodimenzionalnu klasu ugljikovih monolita koji se koriste za adsorpciju kontaminiranih tvari, uklanjanje CO<sub>2</sub>, u inženjerstvu tkiva i za skladištenje energije. Grafenski hidrogelovi posebni su po tome što zadržavaju svojstva monoatomnog grafena ali se sastoje od više grafenskih listova međusobno isprepletenih (slika 2.11.). Procesom nastajanja grafenskih hidrogelova hidrotermalnom redukcijom GO dolazi do stvaranja velikih količina CO<sub>2</sub> (~1/4 originalne mase GO), organskih kiselih fragmenata i CO.





Slika 2.11. Različiti oblici grafenskih hidrogelova [15]

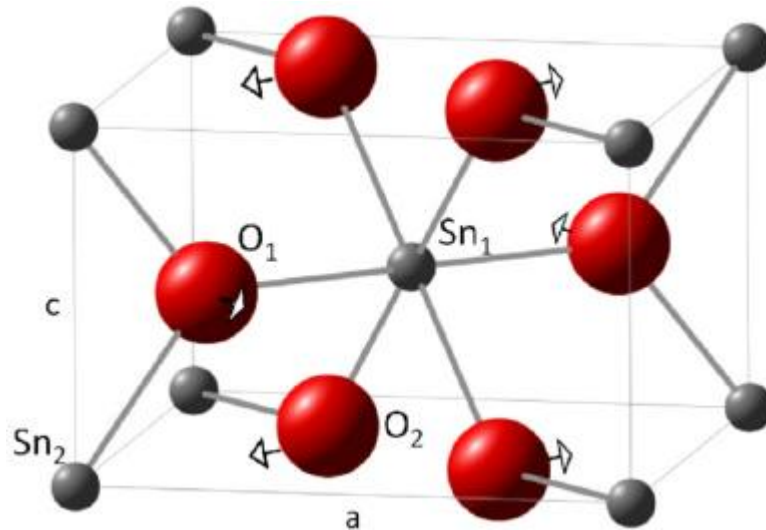
Kada je koncentracija grafenovog oksida veća od  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  pri hidrotermalnim uvjetima će spontano doći do redukcije GO i formacije grafenskih hidrogelova (slika 2.12.). S druge strane, ukoliko je koncentracija GO niska vjerojatnost  $\pi$ - $\pi$  interakcija postaju znatno teže te ne dolazi do formiranja hidrogela nego nastaje vodena disperzija grafenskih slojeva u vidu čestica. Ustanovljeno je da grafenski hidrogelovi sadrže 97,4 % vode i svega 2,6 % grafena te da im je električna vodljivost oko  $5 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ . Glavni razlog takve strukture je nusprodukt koji nastaje prilikom formiranja hidrogela. Naime za vrijeme redukcije GO dolazi do kidanja kisikovih skupina sa površine GO čime se hidrofobnost nastalih rGO povećava, istovremeno dolazi do otpuštanja ugljikovog (IV) oksida. Međutim prilikom formiranja hidrogela molekule  $\text{CO}_2$  ostaju zarobljene u isprepletenim grafenskim listovima čineći makroskopske pore unutar njega. Moguća je kontrola količine zarobljenog  $\text{CO}_2$  dodatkom amonijaka i uree u smjesu gdje dolazi do adsorpcije  $\text{CO}_2$  molekula čime nastaju hidrogenkarbonatni i karbonatni ioni. Takovi hidrogelovi sadrže manji broj pora i postižu veći stupanj redukcije, ali i nižu električnu vodljivost od hidrogelova pripremljenih u kiselom pH. [17,18]



Slika 2.12. Prikaz grafenskog hidrogela i rupičastih grafenskih listova dobivenih solvatotermalnim postupkom iz GO ( $\gamma=2,0 \text{ mg ml}^{-1}$ ) u sferi Ar i zraka; a) digitalna fotografija HGA i prikaz njegovih elastičnih svojstva nakon izvršene kompresije. SEM (b, c, e, f) i TEM (d, g) snimaka HGA (b-d) i grafenski hidrofelovi (e-g). [14]

## 2.6. KOSITAR (IV) OKSID [19]

Kositar (IV) oksid materijal je s bitnim tehnološkim primjenama u solarnim ćelijama, plinskim sensorima, optoelektričnim uređajima i litij-ionskim baterijama. Jedan je od prvih oksida i još uvijek je najkorišteniji u plinskim sensorima. Razlog je iznimna osjetljivost na promjene električne provodnosti što je usko povezano s velikim omjerom njegove površine i volumena. U prirodi se nalazi kao ruda kasiterit, a moguće ga je dobiti na razne načine, jedan od poznatijih je izgaranjem Sn uz prisutnost kisika.  $\text{SnO}_2$  ima strukturu tipa rutila (slika 2.13.)

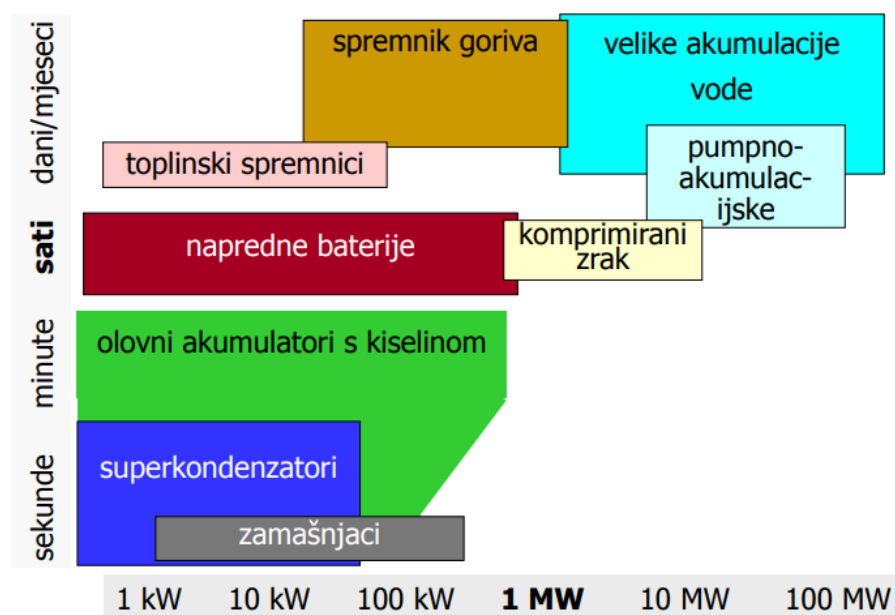


Slika 2.13. Shematski prikaz rutilne strukture SnO<sub>2</sub>

SnO<sub>2</sub> slabo je topljiv u vrućim i koncentriranim kiselinama i lužinama. Iako se najviše koristi za tamnjenje emajla i proizvodnju mliječnog i mutnog stakla i često kao prozirno sredstvo za keramičke glazure, kao prah za poliranje i kao katalizator privukao je značajnu pažnju njegove primjene u optoelektronici. U optoelektronici se koristi kao elektrodni materijal za solarne ćelije, zaslone i transparentne elektrode .

## 2.7. ELEKTROKEMIJSKI IZVORI ELEKTRIČNE 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 učinkovitosti 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 2.14. Energijske tehnologije: pohrana i isporuka energije

Elektrokemijski spremnici i izvori energije dijele se na elektrokemijske kondenzatori 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. [20, 21]

Svaki elektrokemijski izvornih energije se sastoji 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 elektrokemijskih 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  $U$ . Izraz 2.10 pokazuje vezu između naboja na pločama i napona između ploča kondenzatora.

$$Q = CU \quad (2.10)$$

Napon ovisi razmaku ploča  $d$ , aktivnoj površini elektroda  $A$ , i dielektriku između njih. Jakost električnog polja između ploča kondenzatora  $\vec{E}$  je homogena ukoliko je naboj jednoliko raspoređen na pločama kondenzatora. Izraz 2.11 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.

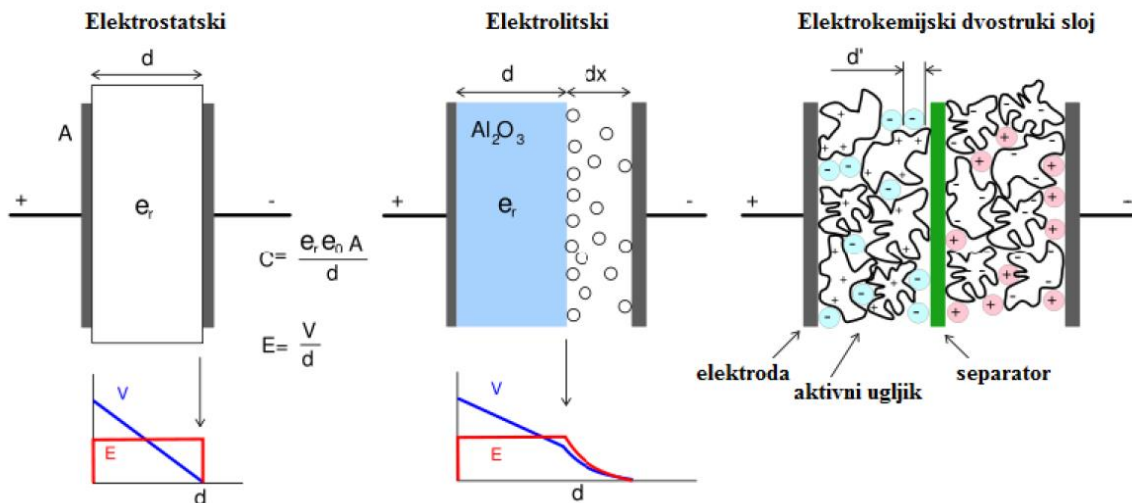
$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\epsilon A \vec{E}}{\vec{E} d} = \frac{\epsilon A}{d} = \epsilon r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.11)$$

### 2.7.1. Pohrana električne energije

Slijedno razlici načina pohrane energije  $\xi$  [ $J=Ws$ ], relacija za energiju galvanskog članka (2.12 a)) i kondenzatora (2.12 b)) se također razlikuje.

$$\text{a) } \xi = QE \qquad \text{b) } \xi = \frac{1}{2}QE = \frac{1}{2}CE^2 \qquad (2.12)$$

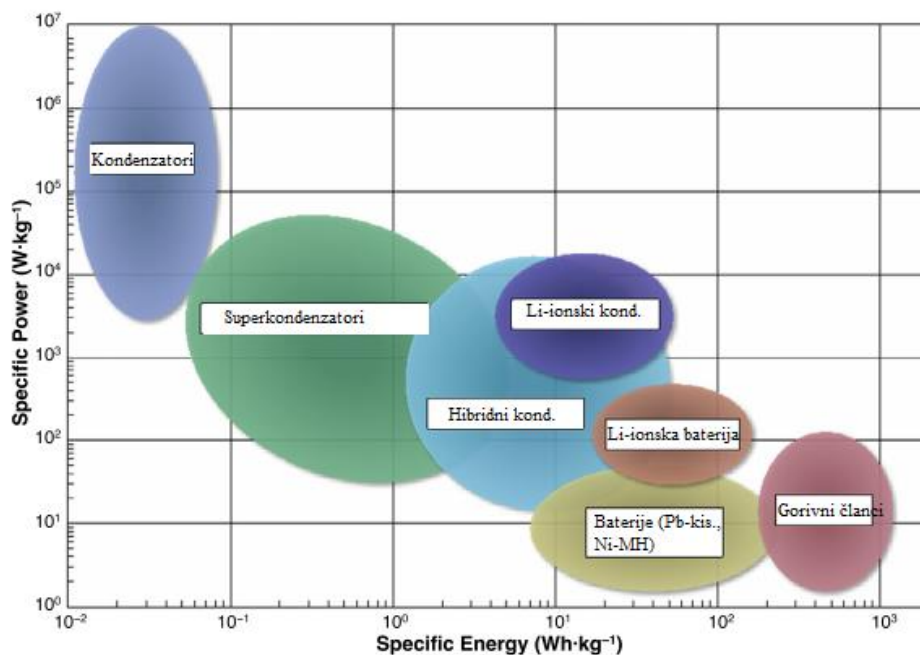
Najvažnija svojstva kondenzatora su njegova energija  $\xi$ ,  $J$  i snaga  $P$ ,  $W$ . Konvencionalni kondenzatori imaju veliku gustoću snage, što znači da teretu mogu predati veliku količinu energije u jedinici vremena po jedinici mase ili volumena. Ukoliko ta dva svojstva gledamo u odnosu na masu aktivne tvari dobivamo vrijednosti specifične energije  $\xi_s$ ,  $Wh\ kg^{-1}$  i snage  $P_s$ ,  $W\ kg^{-1}$ .



Slika 2.15. Shematski prikaz konstrukcije elektrostatskog (klasičnog), elektrolitskog (visoko kapacitivnog) i elektrokemijskog kondenzatora (superkondenzatora) [21]

## 2.7.2. Usporedba galvanskih članaka i superkondenzatora

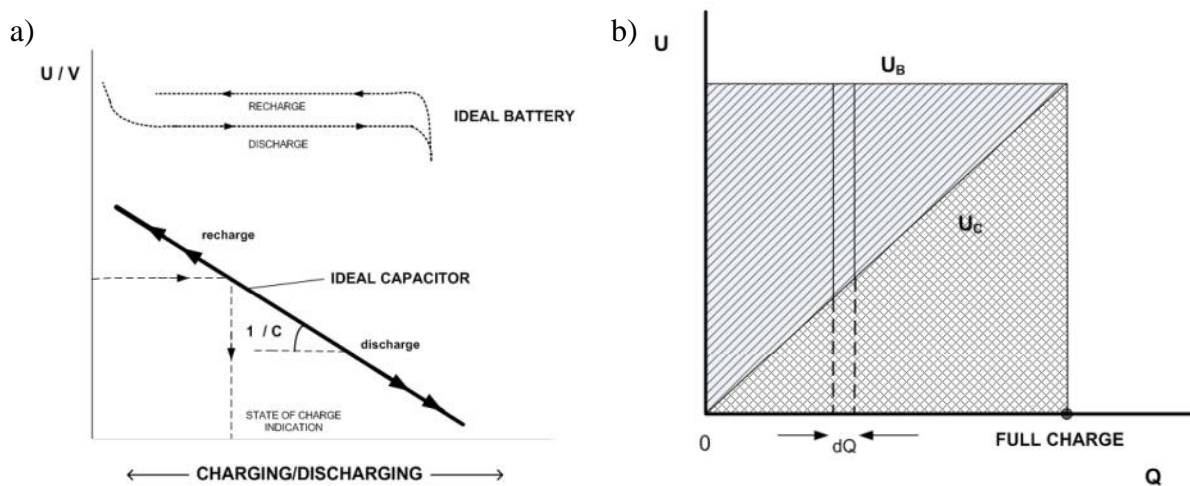
Galvanski članci i superkondenzatori pripadaju skupini elektrokemijskih izvora energije. Način pohrane energije razlikuje se za oboje. S jedne strane superkondenzator pohranjuje energiju fizičkim razdvajanjem naboja, dok galvanski članci (baterije) koriste kemijske reakcije za pohranu energije. Konvencionalni kondenzatori sadrže veću snagu od galvanskih i gorivnih članaka, a manju specifičnu energiju, te ju je 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 2.16. Unutarnji otpor galvanskog članka veći je čak 10 puta od superkondenzatora, a superkondenzatori imaju 10 puta veći otpor nego konvencionalni kondenzatori. [23]



Slika 2.16. Ragoneov dijagram [22]

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 navedena dva načina pohrane električne energije je u reverzibilnosti sustava. Pošto kod superkondenzatora ne dolazi do kemijski promjena nego samo do razdvajanja naboja, proces je reverzibilan 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 samo 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja prilikom čega dolazi do sve većih faznih promjena, a time i do nepovratnih izmjena materijala elektroda. Na slici 2.17. prikazana je razlika punjenja i pražnjenja baterije i superkondenzatora.



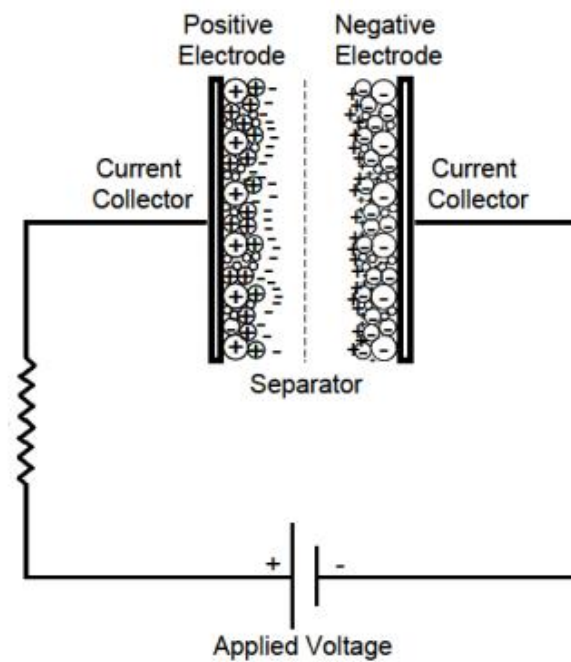
Slika 2.17. Prikaz a) razlike punjenja i pražnjenja baterije i kondenzatora i b) energija spremljena u bateriji pri idealnim uvjetima ( $U=U_B$ ) i kondenzatoru kod kojeg se napon mijenja kontinuirano ( $U=U_C$  ;  $W_B = QU_B$  za bateriju tj. ;  $W_c=1/2 QU_B$ )

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. [23]



### 2.7.3. Elektrokemijski kondenzatori (Superkondenzatori)

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 mogu uskladištiti puno višeg specifičnog kapaciteta  $C_s$  te mogu pohraniti značajno višu količinu energije pri istom iznosu napona. [23]

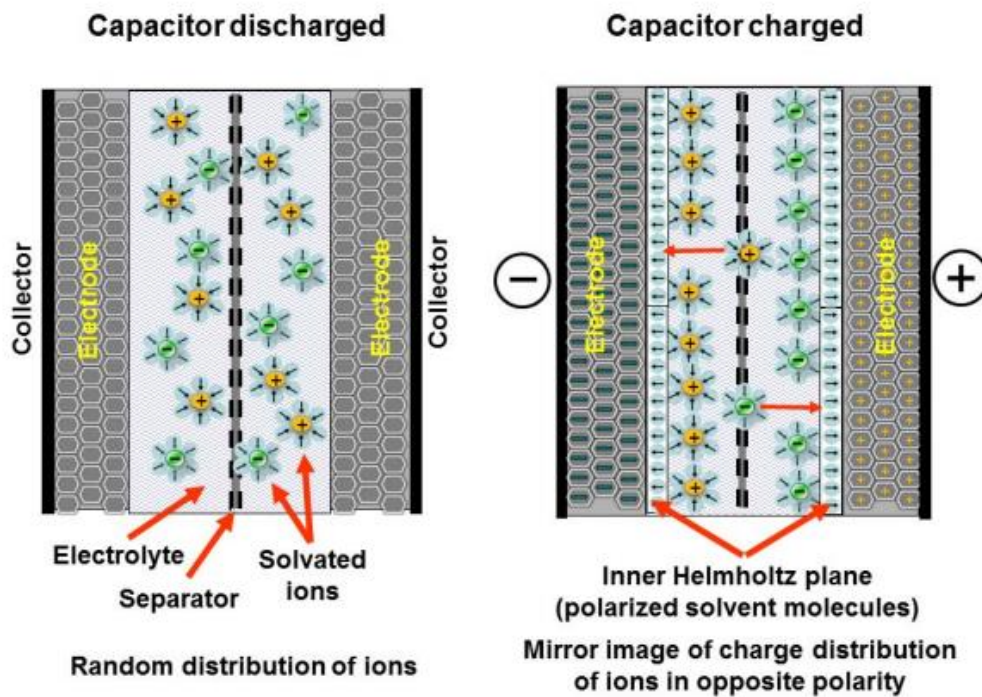


Slika 2.18. Shema superkondenzatora

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

a) Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (EDLC)

EDLC (Electric Double Layer Capacitor) pohranjuje energiju upravo razlikom naboja. Nabijanjem elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit dolazi do tvorbe Helmholtzove ravnine na kojoj se odvajaju naboji suprotnog predznaka (slika 2.19.). 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.



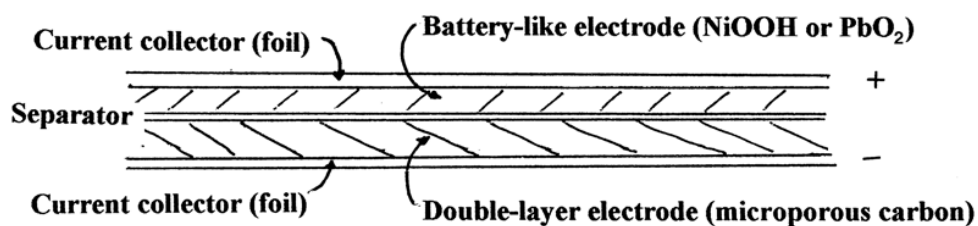
Slika 2.19. Prikaz ispražnjenog (lijevo) i napunjenog (desno) kondenzatora

## 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 odvija 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 elektroadsorpciji na površinu elektrode. Faradejski prijenos naboja omogućava veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja bez degradacije aktivnog elektrodnog materijala. Najčešće se pripremaju od vodljivog polimera ili metalnog oksida. Od metalnih oksida najčešće se koriste  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te  $\text{RuO}_2$  koji je privukao najveću pažnju znanstvenika zbog izrazito visoke električne provodnosti, pseudoreakcije su veoma brze no glavni nedostaci su mu visoke cijene i toksičnost. Na taj način je moguće postići specifične kapacitete do  $500 \text{ Fg}^{-1}$  korištenjem određenih vodljivih polimera ili čak  $700 \text{ Fg}^{-1}$  korištenjem  $\text{RuO}_2$ . Iz tog razloga kao zamjena za  $\text{RuO}_2$  koriste se  $\text{MnO}_2$  i  $\text{SnO}_2$  jer su jeftiniji i manje štetni za okoliš, a dobiveni kapaciteti dostižu vrijednosti od  $150 \text{ Fg}^{-1}$ .

## c) Hibridni superkondenzatori

Predstavljaju kombinaciju pseudo superkondenzatora i dvoslojnih superkondenzatora (slika 2.20.). 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 oboje 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 2.20. Shematski prikaz hibridnog električnog superkondenzatora

Kapacitet kondenzatora moguće je opisati slijedećom jednažbom:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.13)$$

Gdje je  $\varepsilon_0$  permitivnosti vakuuma,  $\varepsilon_r$  permitivnost dielektrika koji se nalazi u kondenzatoru,  $A$  površina elektroda koja je dostupna za ione,  $d$  udaljenost između iona i površine ugljika.

Energija koja se može pohraniti u superkondenzatoru,  $W$ , računa se uz pomoć slijedeće relacije:

$$W = \frac{1}{2} C U^2 \quad (2.14)$$

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

Snaga,  $P$ , omjer je energije,  $E$ , i vremena,  $t$ :

$$P = \frac{W}{t} \quad (2.15)$$

#### 2.7.4. 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 zadržavanje malih iznosa ekvivalentnog serijskog otpora zbog čega je gustoća snage superkondenzatora ostala velika. Pojavom razlike potencijala na elektrodama superkondenzatora dolazi do javljanja električnog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Kako bi se razvio konkurentan superkondenzator ionska vodljivost elektrolita i separatora moraju biti velike, otpornost separatora treba biti velika, kao i elektronska vodljivost elektroda i separatora. Zahtjeva se enormna površina elektroda i mala debljina separatora i elektroda.

##### 1. 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 kW/kg i vremensku konstantu manju od 1 s) potrebna je elektroda debljine  $d < 150 \text{ nm}$ , a promjer mikropora morao bi biti 10-20 Å.

## 2. Separator

Kako bi se spriječio kratki spoj dviju kondenzatorskih elektroda koristi se 10  $\mu\text{m}$  tanak, ionski visokoporozan, elektronski nevodljiv separator.

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 tekućeg elektrolita preferira se korištenje keramičkih separatora ili separatora sa staklenim vlaknima. Najčešće se koriste celulozni separator i separator ojačan polimernim vlaknima.

## 3. Elektrolit

Moguće je koristiti čvrst ili tekuć elektrolit za izradu superkondenzatora te zavisno o odabiru elektrolita radni napon varira 1,2 – 3,2. 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. Proizvode se otapanjem kvaternih soli u organskim otapalima, a među najpoznatijim organskim elektrolitima su propilen karbonat i acetonitril. 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. [20, 24]

## 2.8. METODE KARAKTERIZACIJE

### 2.8.1. Ciklička voltametrij (CV)

Ciklička voltametrij (CV) jedna je od najšire korištenih elektroanalitičkih tehnika mjerenja. Koristi se u širokom području rada: za određivanje standardnog redukcijskog potencijala analita, za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuznog koeficijenta, koristi se za proučavanje adsorpcijskih procesa na površinama elektroda te kinetike prijenosa elektrona, elektronske stehiometrije sustava i dr.

Signal pobude kod ove metode je linearno promjenjiv potencijal radne elektrode (2.16) koji se mijenja od početnog,  $E_{poč}$ , V do konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , V i povratno (2.17) u jedinici vremena, dok je signal odziva jakost struje. Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom naponu koji se može mijenjati određenim brzinama. Mjerenjem dobivamo ciklički voltamogram, grafički prikazanu ovisnosti dobivene struje o potencijalu radne elektrode. [25]

Vrijednost potencijala u vremenu primjene signala dana je slijedećim izrazom:

$$E(t) = E_{poč} - vt \quad (2.16)$$

Gdje  $v$ ,  $mVs^{-1}$  predstavlja brzinu promijene potencijala, a  $t$ , s vrijeme. Povratna promjena potencijala u vremenu definirana je slijedećom jednadžbom:

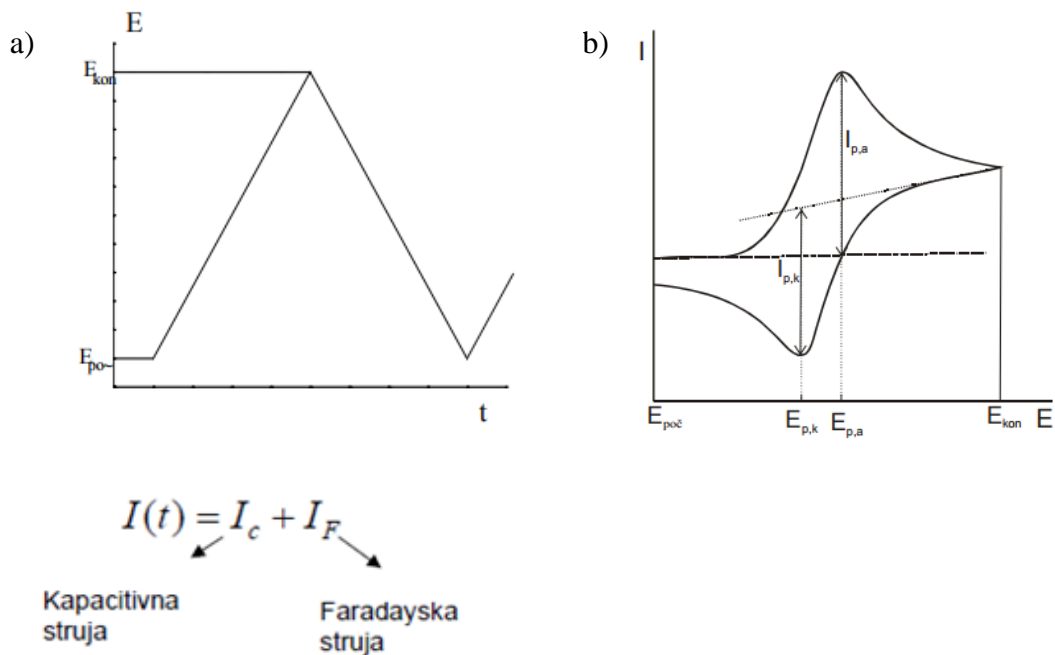
$$E(t) = E_{kon} - v't \quad (2.17)$$

Gdje je  $v'$  u većini slučajeva jednake vrijednosti kao  $v$ .

Ciklička voltametrij najčešće se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini elektrolita koji se sastoji od:

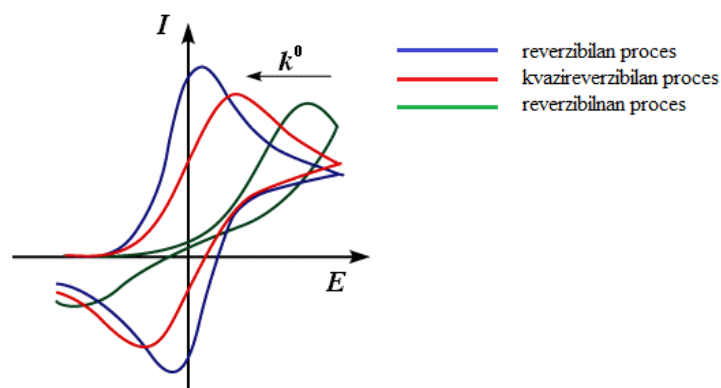
- ❖ Radne elektrode – odvija se reakcija od interesa
- ❖ Protu-elektrode – omogućava tok struje od izvora, kroz otopinu, do radne elektrode, čiji se potencijal linearno mijenja s vremenom
- ❖ Referentne elektrode – ima stalan potencijal te je pomoću nje kontroliran potencijal radne elektrode

Moguće je provoditi mjerenja i u dvoelektrodnom sustav koji se sastoji od katode i anode.



Slika 2.21. Prikaz a) signala pobude i b) signala odziva u cikličkoj voltametriji

Najjednostavnija reakcija koja se može odvijati na elektrodama teče u dva stupnja. U prvom stupnju se odvija difuzija reaktanata na elektrodu, dok u drugom stupnju prijenos naboja na površini elektrode. U realnom slučaju gotovo niti jedna reakcija se ne odvija samo u dva stupnja već se često uključuje više stupnjeva i podstupnjeva reakcije. Sve to ovisi o uvjetima pri kojima se odvija reakcija poput kemijskih ili pseudo reakcije koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja, nastajanju nove faze na površini elektrodne ili adsorpciji reaktanata i/ili produkata na površini elektrode. [26]



Slika 2.22. Ciklički voltamogram redukcije/oksidacije (R/O) različitih reverzibilnosti procesa koji se zbivaju u sustavu



Mjerenje cikličke voltametrije direktno je popraćeno odvijanjem triju procesa (slika 2.23.) u sustavu ukoliko procese koji se odvijaju na elektrodi promatramo prema brzini prijenosa naboja:

- a) Reverzibilni proces – prijenos naboja brži je od difuzije te se ravnoteža sustava uspostavlja u svakom trenutku prema Nernstovom zakonu (2.18), a jakost struje ovisi o dopremi reaktanta do površine radne elektrode

Za opću reakciju redoks-sustava:  $nOz^+ + ze^- \leftrightarrow mR$

$$Er = Er^\theta - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_O^n}{a_R^m}\right) \quad (2.18)$$

Gdje  $Er$  – elektrodni potencijal redoks-sustava,  $Er^\theta$  – standardni elektrodni potencijal redoks-sustava,  $R$  – univerzalna plinska konstanta,  $T$  – termodinamička temperatura,  $F$  – Faradayeva konstanta,  $z$  – broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks-reakciji,  $a_O$  – aktivitet oksidiranog oblika,  $a_R$  – aktivitet reduciranog oblika te  $n$  i  $m$  – stehiometrijski koeficijenti oksidiranog i reduciranog oblika.

- b) Ireverzibilni proces – prijenos naboja znatno je sporiji od difuzije te Nernstov zakon više ne vrijedi, već struja slijedi Butler - Volmerovim kinetiku (2.19)

$$j = j_0 \times \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_A z F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_C z F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2.19)$$

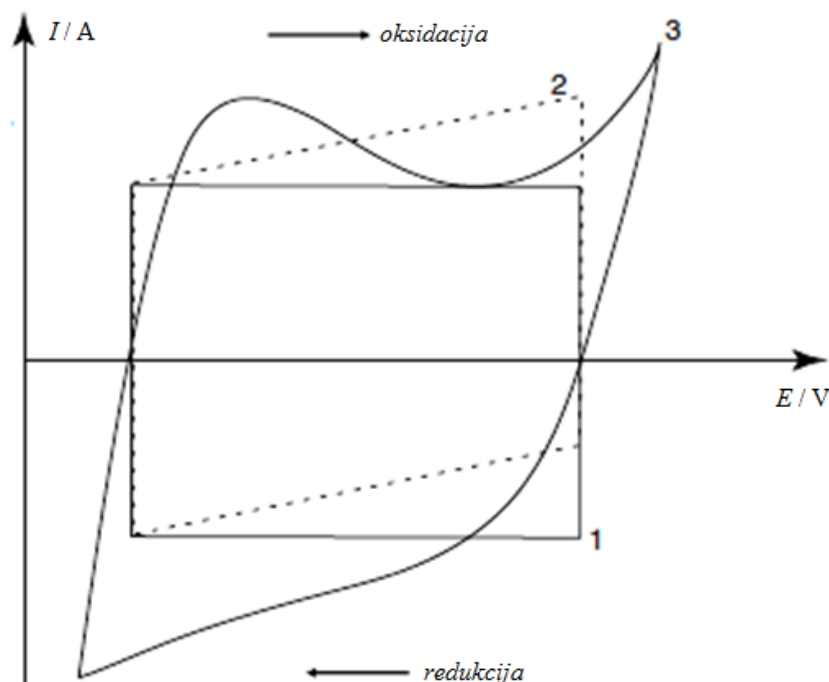
Razlika potencijala elektrode kod kojeg teče struja i ravnotežnog potencijala elektrode ( $Er - Er^\theta$ ) predstavlja prenapon,  $\eta$ . Prenapon je pozitivan u slučaju anodnih i negativan u slučaju katodnih reakcija.

$j$  predstavlja gustoću struje, a  $j_0$  gustoću struje izmjene,  $z$  – broj elektrona, dok  $\alpha_C$  i  $\alpha_A$  predstavljaju koeficijent simetrije za katodni i anodni proces.

- c) Kvazi-reverzibilni proces – pri malim brzinama promjene potencijala pokazuje reverzibilno, dok pri većim brzinama pokazuje ireverzibilno ponašanje. U ovom slučaju signal odziva ima karakterističan oblik katodnog i anodnog strujnog vrha.

Također bitno je analizirati razliku potencijala anodnog i katodnog vrha koji nam govori o reverzibilnosti procesa. Tako se točno zna da razlika potencijala katodnog i anodnog vrha vala iznosi  $(57/z)$  mV za reverzibilni elektrodni proces. Spomenuti omjer katodnog i anodnog vala neovisan je o brzini promjene potencijala za reverzibilan proces. Drugim riječima izgled voltamograma može značajno varirati ovisno o svojstvima sustava. Kao što je prije naglašeno ciklička voltometrija služi za ispitivanje i karakterizaciju mnogobrojnih materijala. Ovaj rad je posvećen ispitivanju pseudokapacitivnih i kapacitivnih svojstava materijala koji se koristi u superkondenzatorima. Cikličkom voltametrijom je ujedno i moguće opisati ponašanje redoks para koji se nalazi na elektrodi, u otopini (slika 2.22.) te je moguće pratiti nabijanje/izbijanje elektrokemijskog dvosloja odnosno kapacitivno ponašanje (slika 2.23.). Neki sustavi tijekom odvijanja redoks reakcije pokazuju ponašanje slično nabijanju/izbijanju dvosloja pa se ti materijali nazivaju pseudokapacitivni materijali.

Kada se provode ispitivanje nekog redoks para u otopini čiji je potencijal radne elektrode znatno pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste,  $E^0$  koja se reducira kroz ćeliju teče samo osnovna struja. Brzina elektrodne reakcije redukcije raste negativiranjem potencijala elektrode. Kada se približi vrijednosti formalnog potencijala brzina redukcije značajno poraste te je na voltamogramu vidljiv signal odziva što znači da teče mjerljiva količina struje ćelije. Kao što je spomenuto signal pobude linearno mijenja smjer. Točnije napon pobudnog signala negativira se od početka, a tek kod određene vrijednosti potencijala započinje pozitivizacija. Katodna struja redukcije odgovara polaznoj promijeni potencijala te redukcija traje pozitiviranjem elektrode sve dok se potencijal elektrode ne približi formalnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada se reducirani oblik, R koji je stvoren procesom redukcije uz površinu elektrode, oksidirati tj. započinje proces oksidacije. Istovremeno se pojavljuje i struja oksidacije, odnosno anodna struja. Bitno je naglasiti kako je mjerena struja odziva upravo razlika katodne i anodne struje procesa koji se odvija na radnoj elektrodi. Daljnjim pozitiviranjem dolazi do sve većeg pada struje redukcije, odnosno rasta struje oksidacije, da bi u konačnici struja ćelije postala anodna gdje kod određenog potencijala ona dostiže svoju maksimalnu vrijednost. Daljnjim pozitiviranjem elektrode anodna struja kontinuirano opada do vrijednosti osnovne struje jer preostaje sve manje reduciranog oblika elektroaktivne vrste uz površinu elektrode.



Slika 2.23. Ciklički voltamogram idealnog kondenzatora (1), kondenzatora s unutarnjim otporom (2) i superkondenzatora s pseudokapacitivnim svojstvima (3)

Ovom metodom moguće je odrediti cijeli niz informacija o ispitivanom materijalu, a informacije se dobivaju ispitivanjem promjene brzine potencijala, odnose visina strujnih vrhova, njihovih položaja u ovisnosti o promjeni brzine potencijala na temelju čega je moguće dobiti podatke o sastavu i morfologiji promatranog sustava. Primjerice homogenost površine, u slučaju nehomogene raspodjele čestica po površini ili porozne površine reakcije se ne odvijaju jednakom brzinom svugdje, one su otežane u porama što rezultira različitim jačinama struja koje evidentiramo u CV. Iz položaja strujnih vrhova moguće je prikupiti informacije o samoj kinetici prijenosa elektrona, a time i brzini konstante reakcije. Što je neka reakcija reverzibilnija i brža to će strujni vrh učiniti manji pomak s promjenom brzine potencijala. [27]

## 2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) [28,29]

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) poznata je kao brza, pouzdana i nedestruktivna *in situ* metoda pogodna za mjerenja u elektrokemijskim sustavima. Iako se sam početak impedancijske spektroskopije spominje još u 19. st. od strane Heaviside, "*oaimpedancije*", koji je definirao termine impedancije, admitancije i reaktancije. Prava primjena EIS-a u svrhu analize podataka počela je 40-ih i 70-ih godina 20. stoljeća. U to vrijeme izumljen je potenciostat koji ima značajnu ulogu u održavanju konstantne vrijednosti potencijala, kao i analizator frekvencijskih odgovora, FRA, omogućava mjerenje impedancije s velikom točnošću u širokom području frekvencija ( $\mu\text{Hz}$  –  $\text{MHz}$ ). Upravo unapređenjem tehnologije metoda je postala u potpunosti automatizirana što je jedan od bitnijih razloga širokog područja njene primjene vezane uz različite elektrodne procese. Iako je njeno učinkovito korištenje otežano zbog nedostatka sveobuhvatnog objašnjenja teorije, mjerenja, analize i tehnika, njena primjena je izuzetno jednostavna, a sastoji se od četiri stupnja:

- ❖ Mjerenje impedancijskih spektara
- ❖ Modeliranje
- ❖ Matematičko prilagođavanje
- ❖ Ekstrakcija parametara

EIS je vjerojatno jedna od najmoćnijih metoda dostupnih u elektrokemiji danas te se koristi za istraživanje i razvoj u doslovno svakom tehničkom sektoru – ispitivanje korozije i pasivizacije legura i metala, ionskih i elektronski vodljivih materijala, u karakterizaciji materijala uključujući i kemijski modificirane materijala za elektrode u raznim elektrokemijskih uređajima (gorivni i galvanski članci, kemijski senzori, biosenzori, superkondenzatori, ali i kontrola njihovog rada samo su jedan dio primjene EIS. Nadalje elektrokemijska impedancijska spektroskopija služi i za određivanje površinskih parametara poput: konstante brzine adsorpcije, difuzijskog koeficijenta, brzina reakcije, kapaciteta, ali i veličina poput: vodljivosti, pokretljivosti naboja, dielektrične konstante, ravnotežne koncentracije nabijenih čestica, brzini generacije i rekombinacije u masi nabijenih čestica, debljini sloja, prisutnosti pora. Drugim riječima EIS omogućava karakterizaciju svojstva ispitivane površine i mase svih materijala – izolatora, poluvodiča, vodiča i ionskih medija.

Spomenuta metoda temelji se na konceptu prijenosne funkcije,  $H(s)$  koja se definira kao omjer vremenske funkcije signala pobude nekog linearnog sustava koji ostaje vremenski nepromijenjen. Točnije, EIS je temeljen na mjerenju odziva kao reakcije na neki pobudni signal.

Kao pobudni (potencijalni ili strujni) signal EIS koristi nisko-amplitudni sinusni signal, dok signal odziva također predstavlja (strujni ili potencijalni) sinusni signal.

EIS opisuje odziv električnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije ( $f(x) \neq 0 \text{ Hz}$ ). Dobro je poznato kako je električni otpor,  $R[\Omega]$  mjera suprotstavljanja prolasku istosmjerne struje kroz strujni krug i vrijedi  $f = 0 \text{ Hz}$ . Odnosi struje,  $I [A]$ , napona  $U (V)$  i otpora u električnim krugovima istosmjerne struje definirana je dobro poznatim Ohmovim zakonom (2.20)




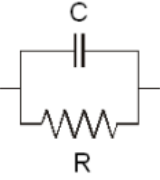
$$U=I \times R \quad (2.20)$$

S druge strane mjera suprotstavljanju prolaska izmjenične struje kroz strujni krug u koji su sada uključeni i kondenzatori i/ili zavojnice jest impedancija,  $Z(\Omega)$ , kompleksna veličina koja se može prikazati na više načina. Sustav se više ne pokorava Ohmskom zakonu pošto nije električni otpor jedini otpor u sustavu već otpornik, kondenzator i zavojnica pokazuju reaktivni otpor, zbog čega se upravo impedancija definira kao element ukupnog otpora strujnog kruga i pokorava se slijedećoj jednadžbi.

$$U(j\omega)=I(j\omega) \times Z \quad (2.21)$$

Pojednostavljeno, transformacijom struje, otpora, napona i reaktancije iz domene vremena u domenu kružne frekvencije, rotacija vektora napona i struje zaustavlja se u proizvoljnom trenutku. Omjer apsolutnih vrijednosti napona i struje određuje modul impedancije tj. njenu apsolutnu vrijednost, a razlika u faznim kutovima i argument impedancije. Tablica 2.1. prikazuje impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga

Tablica 2.1. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga

Element kruga	Impedancijska jednadžba
R 	$Z = R + 0j$
C 	$Z = 0 - j/\omega C$
L 	$Z = 0 + j\omega L$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Ukoliko impedancija otpornika uopće nema imaginarnu komponentu, fazni pomak teži  $0^\circ$ , struja i impedancija neovisni su o frekvenciji, a struje je ujedno u fazi s potencijalom. Ukoliko pak impedancija nema realne komponente, njegova imaginarna komponenta postaje funkcija i frekvencije i kapaciteta. Struj za idealni kondenzator uvijek je  $90^\circ$  izvan faze u odnosu na potencijal, a struja prethodi potencijalu. Treći električni element je zavojnica, L čija je vrijednost struje koja, kao i za kondenzator, pomaknuta za  $90^\circ$  van faze s padom napona. Fazni pomak je suprotnog smjera te struja zaostaje za potencijalom.

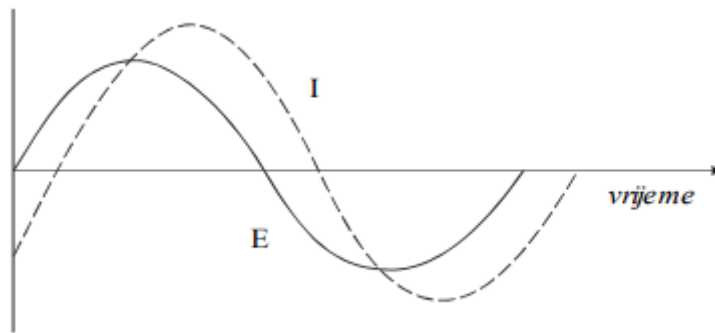
Električnu impedanciju moguće je prikazati u trigonometrijskom obliku, uz pomoć kartezijanskih koordinata ili uz pomoć polarizacijskih koordinata.

#### a) Impedancija kao vektor

Nadalje, iznosi sinusnih izmjeničnih veličina  $U(t)$  i  $I(t)$  prikazuju se kao sinus kuta  $2\pi f = \omega t$  pomnožen s amplitudom izmjeničnih sinusnih veličina. Primjenom sinusnog potencijala dobiva se rezultirajuća struja (2.22)

$$I = I_m \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.22)$$

Na slici 2.26. prikazani su sinusoidni valovi potencijala primijenjenog kroz neki krug i rezultirajući strujni vrh izmjenične struje. Vidljivo je kako su te dvije veličine međusobno pomaknute u fazi upravo za veličinu faznog kuta.



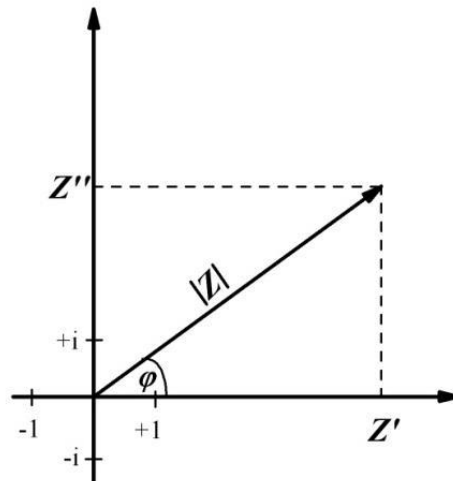
Slika 2.24. Prikaz sinusoidnih valova potencijala i struje

b) Impedancija kao kompleksan broj (2.23)

Impedanciju je moguće, kao i svaki kompleksni broj, prikazati i u trigonometrijskom obliku koji prikazuje apsolutnu veličinu impedancije, dok predznak njenog argumenta govori o tome je li impedancija induktivnog ( $\sin\varphi > 0$ ) ili kapacitivnog karaktera ( $\sin\varphi < 0$ ).

$$Z = |Z|(\cos\varphi + j \sin\varphi) \quad (2.23)$$

Gdje  $Z$  predstavlja impedanciju,  $|Z|$  predstavlja modul kompleksne impedancije, a  $\varphi$  fazni kut. Impedancija prikazana u formi kompleksnog broja,  $Z' + jZ''$  sadrži realnu,  $Z'$  i imaginarnu,  $Z''$  komponentu impedanciju za određenu frekvenciju,  $\omega$ . Glavna prednost prikazivanja impedancije kao kompleksnog broja upravo je mogućnost njegovog grafičkog prikazivanja u kompleksnoj ravnini impedancije (slika 2.27.)



Slika 2.27. Grafički prikaz vektora impedancije u kompleksnoj ravnini

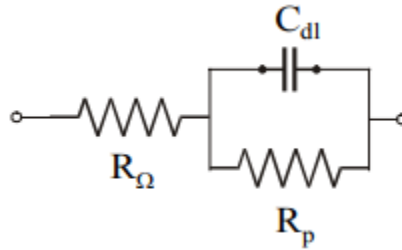
Gdje  $i$  predstavlja imaginarnu jedinicu,  $i = \sqrt{-1}$ , a realna i imaginarna komponenta impedancije opisuje izraz (2.24)

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.24)$$

Rezultati mjerenja impedancije su impedancijski spektri, koji se također često prikazuju u kompleksnoj impedancijskoj ravnini iako se mogu koristiti i neki drugi prikazi. Svaki oblik ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika ispitivanog sustava, ali najpoznatija su dva načina grafičkog prikaza impedancijskih spektara: Nyquistov i Bodeov grafički prikaz.

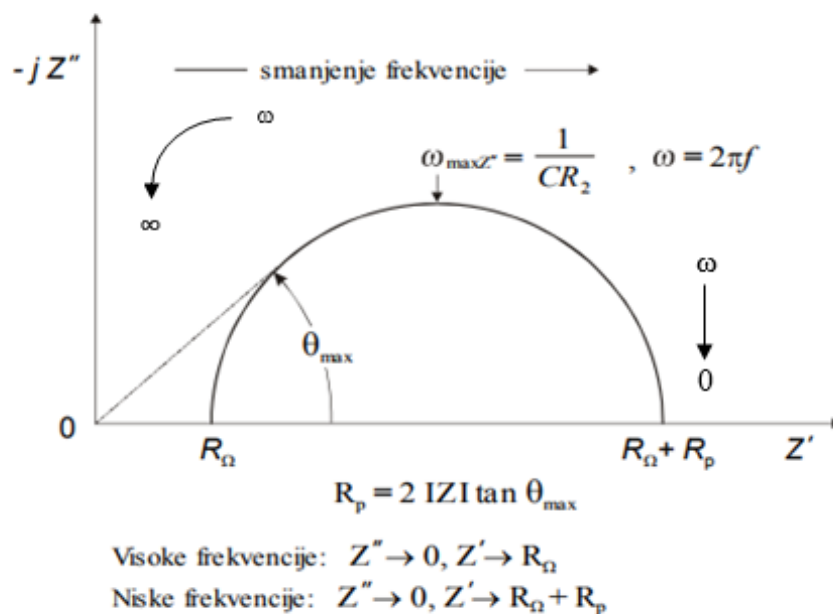
- a) Nyquistov grafički prikaz, poznat i kao *Cole-Cole* ili *kompleksni impedancijski prikaz u ravnini*, jedan je od popularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje elektrokemijskih impedancijskih podataka. Predstavlja ovisnost imaginarne (ordinata) i realne komponente impedancije (apscisa) za svaku izmjerenu frekvenciju za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju (Slika 2.28.)





Slika 2.28. Prikaz električnog ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije

U prikazanom modelu  $R_{\Omega}$  prikazuje omski/nekompenzirani otpor između radne i referentne elektrode,  $R_p$  polarizacijski otpor/otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, dok  $C_{dl}$  predstavlja kapacitet dvosloja na toj granici faza.



Slika 2.29. Nyquistov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav

Dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije u ovisnosti o realnoj komponenti, prikazuje niz točaka zabilježenih pri različitim vrijednostima frekvencija. Pri beskonačnoj vrijednosti frekvencije, imaginarna komponenta impedancije približava se 0. Postoje mnogobrojne mogućnosti i kombinacije slaganja strujnih krugova, ali ukoliko su otpornik i kondenzator serijski spojeni vrijede izrazi (2.25).

$$Z = Z_1 + Z_2 = R - \frac{i}{\omega C} \quad (2.25)$$

Ako je strujni krug spojen od dva elementa u paralelu, obje komponente imaju isti potencijal ali kroz njih teče različita struja. Tada dominira impedancija s najmanjom vrijednosti, te postoji realna i imaginarna komponenta formule. U slučaju spajanja otpornika i kondenzatora paralelno vrijedni izraz (2.26)

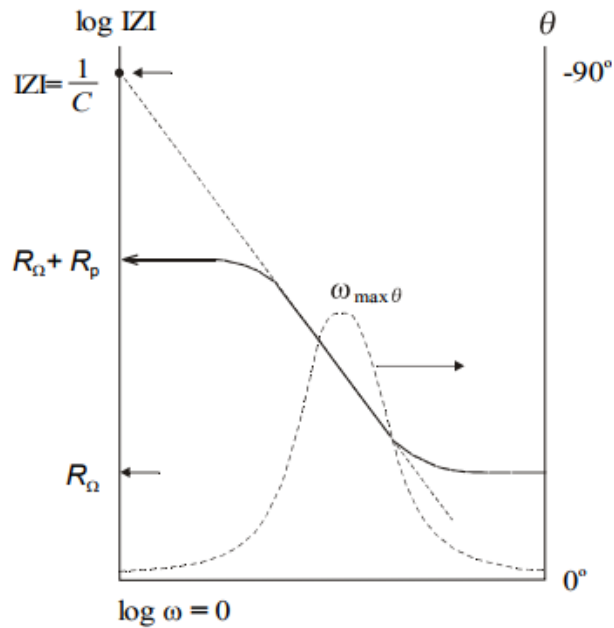
$$Z = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} = \frac{1}{R} - \frac{\omega CR}{i} = \frac{i - \omega CR}{Ri} \quad (2.26)$$

Nyquistov prikaz ima nekoliko prednosti i nedostataka. Najviše izražene prednosti prikaza impedancije pomoću Nyquistovog grafičkog prikaza su mogućnost lakog uočavanja omskog otpora u sustavu i naglašenost komponenti kruga koje su serijski spojene. Izuzetak je slučaj kada su u krug spojeni nisko- i visoko-impedancijska mreža, tada krug niske impedancije vjerojatno neće biti vidljiv.

- b) Bodeov grafički prikaz pokazuje grafičku ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$  i faznog pomaka kao funkciju logaritma kružne frekvencije. Pri najvišim vrijednostima frekvencije dominira otpor elektrolita,  $R_Q$  te se očitava iz grafičkog prikaza iz višeg frekvencijskog platoa kao logaritam  $R_Q$ . Pri nižim vrijednostima frekvencija dominira polarizacijski otpor  $R_p$  koji se očitava iz nižeg frekvencijskog platoa kao  $\log(R_Q + R_p)$ . Krivulja pri srednjim vrijednostima frekvencija poprima linearan oblik sa nagibom pravca  $k = -1$  i tamo dominira impedancija kapacitivnog elementa. Ekstrapolacijom tog pravca na os  $\log|Z|$  moguće je izračunati vrijednost kapaciteta dvosloja (2.27)

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega|Z|} \quad (2.27)$$

Fazni kut teži nuli i prevladava otporna komponenta pri visokim i niskim frekvencijama, dok se pri srednjim vrijednostima imaginarna komponenta impedancije, kao i frekvencija povećava (slika 2.30.)



Slika 2.30. Bodeov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav

### 2.8.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i detektor za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju(EDS) [30]

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom je moguće dobiti sliku uzorka povećanu čak i do 100 000 puta. Osnovni princip rada SEM-a sastoji se od skeniranja površine vodljivog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa dok je izvor elektrona katoda smještena u emisionoj komori. Na putu između katode i anode dolazi do ubrzanja elektrona koji se nalaze pod visokim naponom naponu (napon ubrzanja 5 - 30 kV). Pritom se elektroni fokusiraju i usmjeravaju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Za vrijeme rada SEM-a komora i kolona elektronskog mikroskopa mogu se nalaziti pod niskim ili visokim vakuumom. Upravo prilikom udara elektrona u površinu uzorka dolazi do raznih efekata koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize. Topografija uzorka je glavni uzrok kontrasta dobivene slike. Kontrast slike još ovisi i o detektoru i o atomskom broju atoma u uzorku.

Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora:

- SE (engl. Secondary Electron) - detektor sekundarnih elektrona
- BSE (engl. Back Scatter Electron) - detektor povratnog raspršenja
- EDS (engl. Energy Dispersive Spectrometer) - energijski disperzivni spektrometar

SEM može biti opremljen detektorom za energetski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) koji omogućava detaljnu elementarnu analizu uzorka. Pomoću EDS-a doznajemo točan udio određenih elemenata u točno određenom području ispitivanog uzorka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element i služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju rendgenskih zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa. Razlučivost SEM-a je iznimna, o svega par nm zavisno o instrumentu koji može sadržavati uz osnovne dijelove najčešće i detektor sekundarnih, SE i povratno raspršenih elektrona, BSE.

#### 2.8.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) [31,32]

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS), još poznat i kao ESCA – elektronska spektroskopska kemijska analiza, spada u kvantitativne spektroskopske metode za određivanje atomskog sastava, kemijskoj i elektronskog stanja elemenata unutar ispitivanog materijala, odnosno elementarnog sastava površine (površinski sloj materijala, obično debljine 1 – 10 nm.

XPS spektrometar radi na principu ozračivanja materijala snopom rendgenskog zračenja, gdje se istovremeno prati i bilježi vrijednost kinetičke i energije i broja elektrona koji emitiraju sa površinskog sloja ispitivanog materijala (1 - 10 nm). Odnosno XPS otkriva samo one fotoelektrone koji su izbjegli vakuum instrumenta i to su upravo elektroni koji se nalaze na dubini 1 – 10 nm površinskog sloja materijala. Svi fotoelektroni koji su generirani prodorom rendgenskog zračenja na dubini materijala od 1 do 5  $\mu\text{m}$  ostaju ponovno zarobljeni u raznim pobuđenim stanjima unutar ispitivanog materijala. XPS spektrofotometar mora se nalaziti unutar ultravisokog vakuma (UHV – ultra high vacuum). Dakle XPS je tehnika površinske kemijske analize i koristi se i u analizi kemije površine materijala koji može biti ispitivan čak i ukoliko se podvrgne nekim tretmanima : lomljenje, rezanje, struganje u zraku ili pri UHV uvjetima.

Početkom 20. st. Robinson i Rolinson su objavili da raspodjela energije fotoelektrona koji su izbačeni iz površinskih atoma rendgenskim zrakama odgovaraju emisije elektrona iz vanjskih elektronskih orbitala ispitivanog materijala. Izbijanje fotoelektrona iz elektronskih orbitala ovisi o rendgenskim zrakama, a njihova kinetička energije, *E<sub>kin</sub>* je diskretna i određena upravo

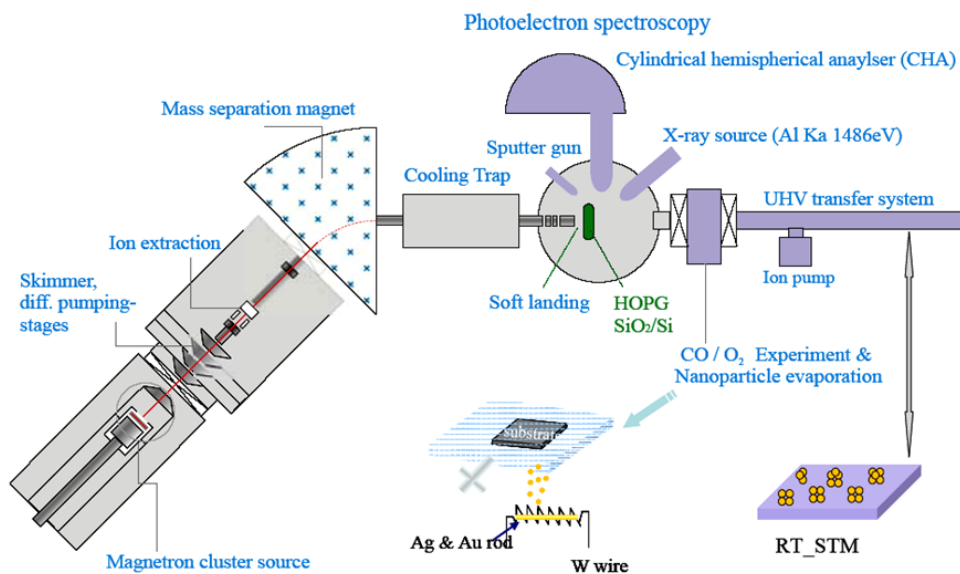
vezujućom energijom orbitale  $E_B$  (energija vezanja elektrona) što opisuje Rutherfordova jednačina (2.28)

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \theta \quad (2.28)$$

Gdje je  $h\nu$  energija upadnih rendgenskih zraka (fotona), a  $\theta$  predstavlja izlazni rad elektrona.

U XPS analizama se koristi eksitacija tzv. mekih rendgenskih zraka koje odgovaraju  $K\alpha$  Mg (1253,6eV) ili  $K\alpha$  Al (1486,6 eV) rendgenskim zraka. Upravo one mogu izbaciti valentne elektrone i elektrone iz vanjskih ljusaka analiziranog materijala. Dokazano je kako svakom elementu odgovaraju maksimumi točno određenih energetske razine što je omogućilo karakterizaciju gotovo svih elemenata periodnog sustava pomoću XPS metode. Pozicije energetske maksimuma pojedinog elementa predstavljaju karakteristične spektralne linije pomoću kojih je moguće detektirati i kvalitativno odrediti ispitani materijal.

XPS metoda spada u tipične metode površinske analize jer otprilike djeluje na elektrone koji se nalaze 10 atomnih slojeva ispod površine (oko 2nm), a kako bi se analizirala točna raspodjela elektrona po energijama koristi se XPS analizator s polusfernim sektorima. Nadalje elektroni s površine emitiraju se uz pomoć monokromatskih rendgenskih zraka.



Slika2.31. Shematski prikaz XPS spektrofotometra

Izbačeni elektroni fokusiraju se i usmjeravaju na ulazni otvor analizatora gdje se donja sfera analizatora održava negativno nabijenom, a donja uzemljena što tjera elektrone da putuju kružnom putanjom. Bitno je naglasiti da potencijal gornje hemisfere analizatora određuje samo jednu kinetičku energiju elektrona čija putanja onda slijedi točno određeni centralni radijus između hemisfera. To znači da elektroni samo određene kinetičke energije, odnosno određenog centralnog radijusa pogađaju detektor, dok ostali elektroni, većih ili manjih energija, ne dopijevaju do detektora. Raspodjela elektrona po energijama određuje se nakon prolaska i fokusiranja fotoelektrona pomoću leća, izlaganjem zakročnom zračenju koje tijekom eksperimenta linearno raste od nule do maksimalne energije. Ta maksimalna energija jest jednaka ili veća od energije kvanta pobudnog snopa rendgenskih zraka zbog čega svi elektroni iz očekivanog intervala energija dobiju energiju koja im omogući prolazak kroz analizator i konačnici detektor. Na izlazu se detektiraju u vidu jakosti struje koja odgovara ordinati XPS spektra – intenzitetu zračenja, a iz vrijednosti zakročnog polja i fiksnog potencijala vanjske polusfere određuje koja energija upadnih elektrona će se detektirati u datom trenutku, što je ekvivalentno apscisi XPS spektra – energiji vezanja [eV].

Dakle tipičan XPS spektar prikazuje se kao dijagram broja detektiranih elektrona koje su prikazane uz pomoć intenziteta zračenja (y –os) u ovisnosti o energiji vezanja elektrona (x – os). Da bi se dobile atomske vrijednosti intenziteta zračenja izraženih u postotcima potrebno je svaki izvorni XPS signal ispraviti. Broj detektiranih elektrona dijeli se sa faktorom relativne

osjetljivosti” (RSF) i normalizira u odnosu na sve registrirane elemente. Svaki element čini karakterističan skup pikova koji odgovaraju karakterističnim vrijednostima energija vezanja. Zbog toga je moguće direktno identificirati svaki element na ili u površini materijala koja se analizira. Pikovi koji se pojavljuju u svakom XPS spektru zapravo odgovaraju elektronskoj konfiguraciji odgovarajućih orbitala unutar atoma (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d...), a broj registriranih elektrona u svakom od karakterističnih pikova direktno se može povezati sa količinom elementa ozračenog djela ispitivanom materijala.

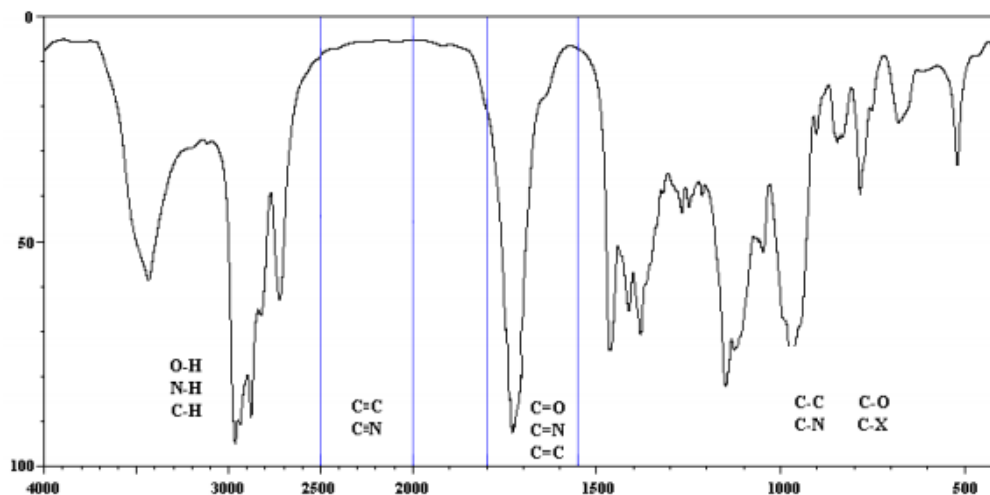
Također vrlo česta pojava do koje dolazi je kemijski pomak XPS spektra određenih elemenata do koje dolazi ukoliko se element nalazi u nekom kemijskom spoju jer dolazi do promjene njegove elektronske konfiguracije, zbog stvaranja kemijskog spoja ili neke interakcije ispitivanog sa drugim atomima. Unatoč tome može se reći kako je XPS metoda jedna od najboljih metoda ispitivanja strukture elektronskog omotača ispitivanih atoma, ako i detektiranja izmjena do kojih dolazi prilikom nastajanja kemijskih spojeva.

#### 2.8.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR))

Infracrvena spektroskopija (IR spektroskopija) jedna je od najpoznatijih instrumentalnih metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli, ali omogućava i karakterizaciju površine ispitivanog materijala, pogotovo poluvodičkih materijala. IR spektroskopija prati interakciju molekule i infracrvenog područja elektromagnetskog spektra u rasponu valnih brojeva  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Rezultati mjerenja jesu dobiveni (FT)IR spektri koji prikazuju ovisnost apsorbnog svjetla ili transmitacije kao funkcije valne duljine. Prikazuje karakteristične funkcionalne skupine u točno definiranim područjima valnih brojeva gdje je na ordinati prikazana apsorbancija A, % i ovisnosti o valnom broju  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ . Upravo IR zračenje uzrokuje eksitaciju vibracija kovalentnih veza ispitivanih molekula koje mogu biti raznovrsne:

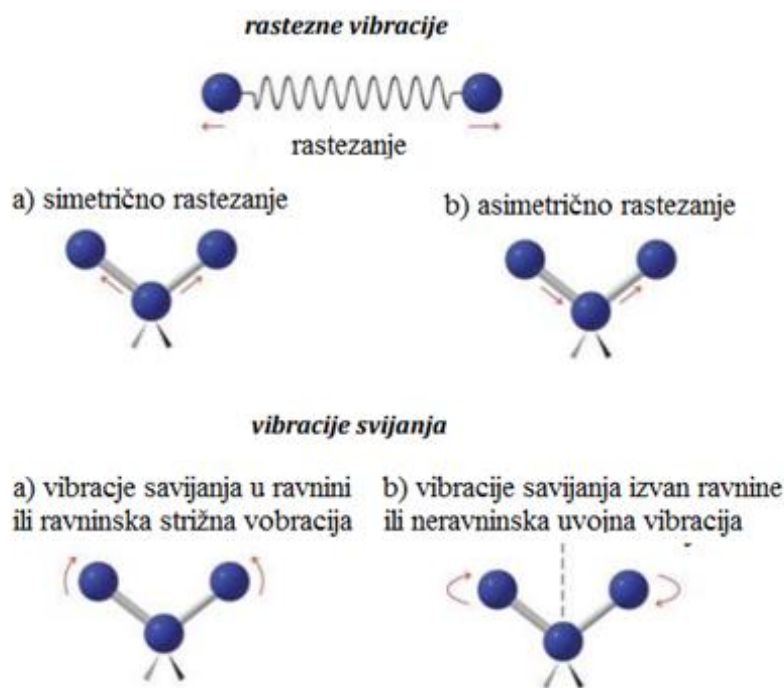
- ❖ Rastezanje (stretching) – odgovaraju im veće vrijednosti valnog broja,  $\text{cm}^{-1}$
- ❖ Savijanje (bending ili tzv. deformacijske vibracije), odgovaraju im niže vrijednosti valnog broja te mogu biti simetrične i asimetrične



Slika 2.32. Prikaz FTIR spektra u kojem su uočljive karakteristične vibracije za veći dio veza

Iako postoje razne vibracije rastezanja i savijanja unutar molekule uzrokovanih apsorpcijom energije IR spektra, stvarne relativne frekvencije vibracija se zapravo mogu predvidjeti. Vibracija veza lakših atoma uvijek će vibrirati brže od atoma veće atomske mase, dok trostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama jer su jale od dvostrukih veza. Slijedno tome dvostruke veze vibriraju na višim frekvencijama negoli vibriraju jednostruke veze. No da bi uopće došlo do pojave vibracija veza, ispitivani atomi i molekule moraju imati određeni dipolni moment, drugim riječima simetrične molekule, metali te atomi i molekule bez dipolnog momenta (induciranog ili permanentnog) nije moguće ispitivati ovom metodom. Nadalje IR spektroskopijom moguće je snimit uzorak u plinovitoj (ćelije od NaCl), krutoj (kao KBr plastila) ili tekućoj fazi (između dvije NaCl pločice). [33]





Slika 2.33. vrste vibracija kovalentnih veza ispitivanih molekula u IR spektroskopiji

IR spektar u grubo možemo podijeliti u dva područja:

- a) Područje „otiska prsta“ ( $500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) – ovo područje jedinstveno je za svaku molekulu zasebno te dvije različite molekule ne mogu imati identičan interferogram u tom području valnih brojeva. Iako spektri obično sadrže veliki broj pikova, dodatnih pikova koji su rezultat preklapljenih pikova slabije ili niže frekvencije, moguće je sa sigurnošću identificirati usporedbom dvaju spektara kako se radi o određenoj molekuli.
- b) Područje funkcionalnih skupina ( $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) – ovo područje sadrži brojne karakteristične valne brojeve i područja valnih brojeva za pojedine tipove veza i funkcionalnih skupina prema kojima je moguće dobiti podatak kojoj skupini spojeva ispitivana molekula pripada. Što se tiče alena i aromata, na osnovi karakterističnih vrpci u području „otiska prsta“ moguće je identificirati i tip supstitucije na dvostrukoj vezi ili aromatskom prstenu. [34]

### 2.8.6. Rendgenska difrakcija (XRD) [35]

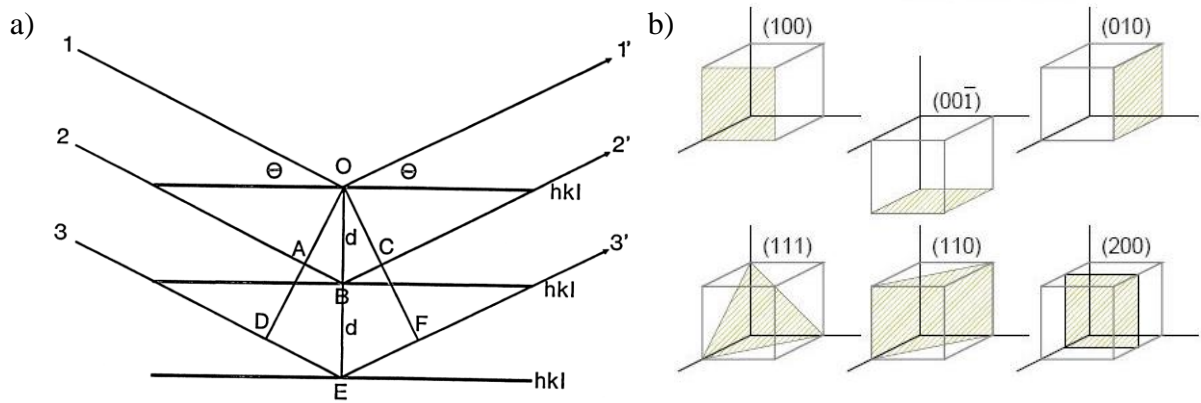
Rendgenska difrakcija (XRD) spada u nedestruktivne analitičke metode određivanja kristalografske strukture, kemijskog sastava i fizičkih osobina materijala. Zapravo rendgenska difrakcija omogućava strukturnu karakterizaciju uzoraka:

- ❖ Potpuna - dobivamo informaciju o položaju atoma u jediničnoj ćeliji
- ❖ Djelomična – određuje se veličina i simetrija jedinične ćelije
- ❖ Realni strukturni parametri kao što su veličina i oblik kristalita, defekti, unutarnja naprezanja, molekulska struktura (dužina veze između atoma, uglovi među vezama, apsolutne konformacije)...

Difrakcija rendgenskog zračenja posljedica je međudjelovanja elektronskog omotača atoma i rendgenskih zraka. One predaju svoju energiju elektronskom omotaču što rezultira atomnom zračenju iste valne duljine u svim smjerovima prilikom čega dolazi do smanjenja ili pojačanja upadnog amplitudnog vala te rasipanja i difrakcije svjetlosti. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa, a atomski broj je proporcionalan njegovoj amplitudi. Rendgenska difrakcija zapravo se temelji na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. Otac i sin Bragg zaključili su kako se rendgensko zračenje reflektira od tzv. ekvidistantnih ploha u kristalu (slika 2.34. a)), ploha koje su međusobno jednako udaljene i nalaze se na istoj energetskej razini. Da bi uopće došlo do pozitivne interferencije ( $ABC = \lambda$ ) pomak u fazi,  $x$  mora biti cijelobrojni višekratnik valne duljine,  $\lambda$  [nm]. Pomak u fazi moguće je povezati trigonometrijski s razmakom  $d_{hkl}$  između susjednih ravnina skupa (hkl) u kristalu i difrakcijskog kuta,  $\theta$ . Izraz (2.29) prikazuje Braggovu jednadžbu iz koje se mjerenjem difrakcijskog kuta kod koje se javlja difrakcijski maksimum i poznavajući valnu duljinu rendgenskog zračenja, može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha, dok najveći pomak  $d_{max}$  predstavlja veličinu ćelije.

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.29)$$

Spomenute ravnine (hkl), poznatije kao Millerovi indeksi, označavaju se sa tri cijela broja u okruglim zagradama koja predstavljaju obrnutoproporcionalnu vrijednost odsječaka što ih ravnina čini na kristalografskim osima kao što je pokazano na slici 2.33. b)

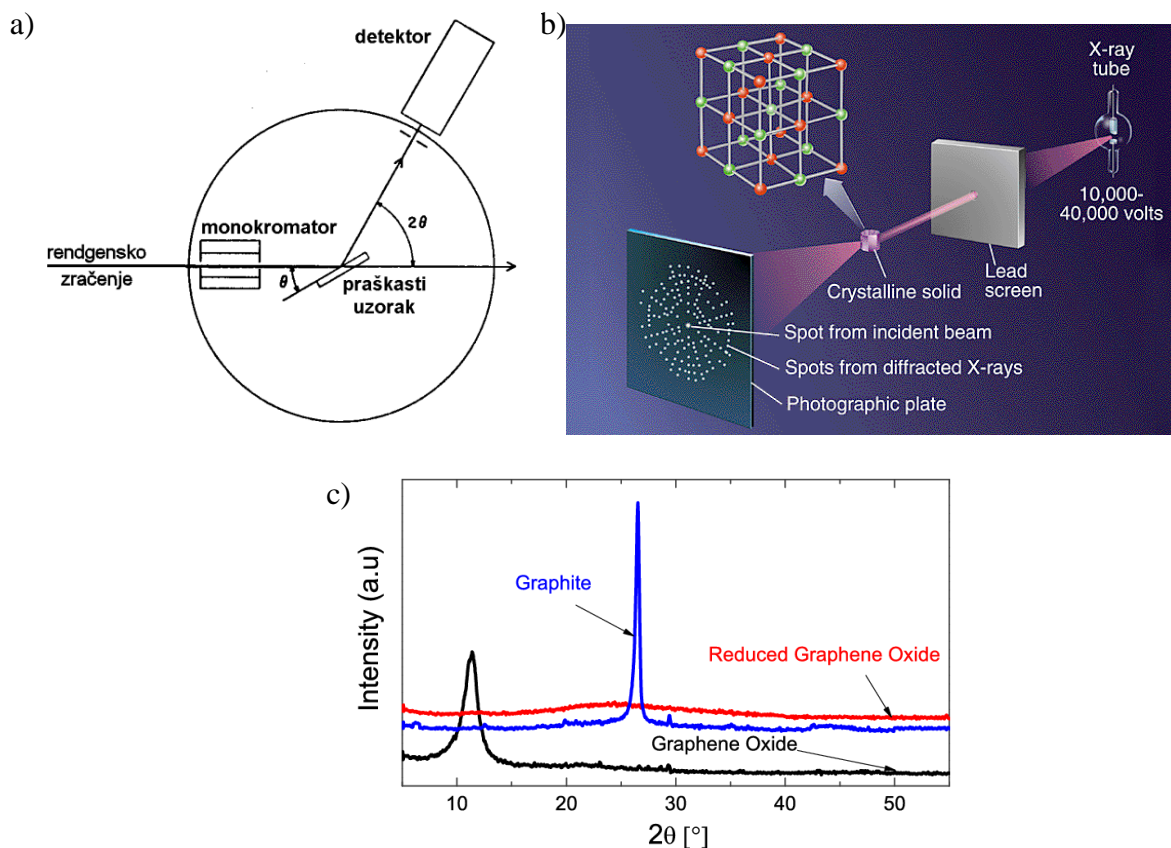


Slika 2.34. a) Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka i b) Millerovi indeksi neke ravnine u kubnim kristalima

Nekoliko najvažnijih činjenica koje se mogu zaključiti pomoću rendgenske difrakcije su:

- ❖ Indeksiranje linija i njihov položaj a time i veličina jedinične ćelije
- ❖ Analizom Millerovih indeksa linija može se zaključiti o kojem tipu Bravaisove rešetke je riječ

Polikristalični praškasti uzorci većinom se analiziraju tzv. difraktometrom (slika 3.35. b)). Uzorak se rotira pomoću goniometra čime se upadni kut zračenja tj. difrakcijski kut mijenja. Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom. Detektor predstavlja zapravo brojač koji je temeljen na principu ionizacijske komore.



Slika 3.35. a) Shematski prikaz goniometra s označenim difrakcijskim kutom,  $\theta$  i kutom zakretanja goniometra ( $2\theta$ ) i b) osnovni prikaz difraktometra i c) difraktogram grafita (G), grafenovog oksida (GO) i grafena (rGO)

Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu, točnije  $2\theta$  jer instrument bilježi kut zakretanja brojača. Svaki materijal ima jedinstveni difraktogram te dvije različite tvari nikad neće biti isti. Sam položaj difrakcijskih maksimuma ovisi o geometriji kristalne ćelije, dok njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redistirane vode. U tablici 3.1. prikazane su sve korištene kemikalije prilikom izrade ovog diplomskog rada.

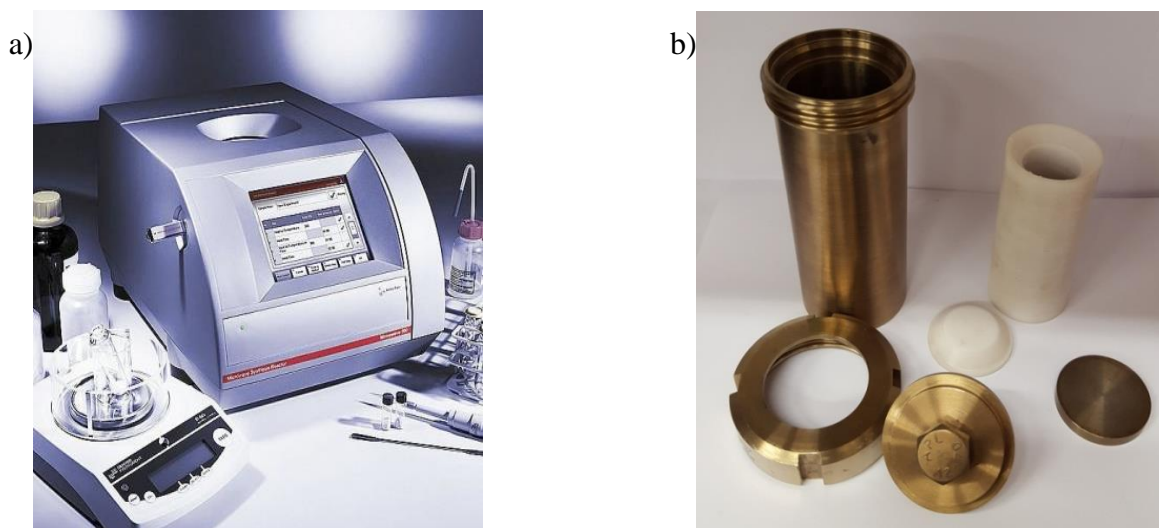
Tablica 3.1. Popis kemikalija i proizvođača

KEMIKALIJE	PROIZVOĐAČ
vodena disperzija grafenova oksida	Proizvedeno u laboratoriju metodom Hummers
vodena disperzija grafenova oksida	Graphenea, $\gamma = 4 \text{ mg ml}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ anhidrat	Lach-Ner, s.r.o.
Etanol oko 96%-tni denaturirani	GRAM-MOL d.o.o.
Etanol apsolutni p.a.	GRAM-MOL d.o.o.
Hidroksipropil metil celuloza	Aldrich Chemical Company, Inc.
HCl (w= 25%)	nepoznat
$\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich

#### 3.2. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA

U ovom radu provedene su sinteze kompozitnih materijala grafen/ $\text{SnO}_2$ :

- hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima u Anton Paar Monowave 300 mikrovalnom reaktoru (Slika 3.1. a))
- hidrotermalnom sintezom u autklavu (Slika 3.1. b))



Slika 3.1. Prikaz a) Anton Paar Monowave 300 reaktor za hidrotermalnu sintezu potpomognutu mikrovalovima i b) autoklav – hidrotermalni reaktor

Ovim postupkom istovremeno dolazi do redukcije grafen oksida (GO) u grafen (rGO) i sinteze nanočestica kositar(IV)oksida pri čemu nastaje kompozitni materijal rGO/SnO<sub>2</sub>.

### 3.3. HIDROTERMALNA SINTEZA POTPOMOGNUTA MIKROVALOVIMA

Korištene su tri različite otopine za sintezu kompozitnog materijala rGO/SnO<sub>2</sub> u mikrovalnom reaktoru (Tablica 3.2.), dok je sama reakcija provedena uz isti postupak, 6 ml ulazne reakcijske smjese zagrijavano je tijekom 5 minuta na 60-70°C.

Tablica 3.2. Kemikalije korištene za sintezu kompozitnih materijala rGO/SnO<sub>2</sub>

	GO	Otopina SnCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O
<i>KOMPOZIT 1</i>	10,95 mg GO/3mL H <sub>2</sub> O	1,13-5,64 mg/3mL apsolutni etanol
<i>KOMPOZIT 2</i>	10,95 mg GO/3mL H <sub>2</sub> O	1,13-5,64 mg/3mL apsolutni etanol
<i>KOMPOZIT 3</i>	10,95 mg GO/3mL H <sub>2</sub> O	0,167 mg SnCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O/3 mL HCl/etanol

### 3.3.1. Dobivanje kompozitnog materijala

U prvom postupku  $\text{SnCl}_2$  je direktno dodan i otopljen u već pripremljenoj mješavini 3ml apsolutnog etanola i 3 ml vodene otopine GO,  $\gamma = 1.85 \text{ mg mL}^{-1}$  te su priređene otopine koncentracija 5, 15 i 25  $\text{mmol dm}^{-3}$ . Tako dobivene suspenzije protresane su u ultrazvučnoj kupelji (slika 3.3. c)) 10 minuta prije stavljanja u reaktor. Mješavina je zagrijavana na temperaturama 60-70°C tijekom 5 minuta u mikrovalnom reaktoru pri čemu je dobiven *KOMPOZIT 1*.

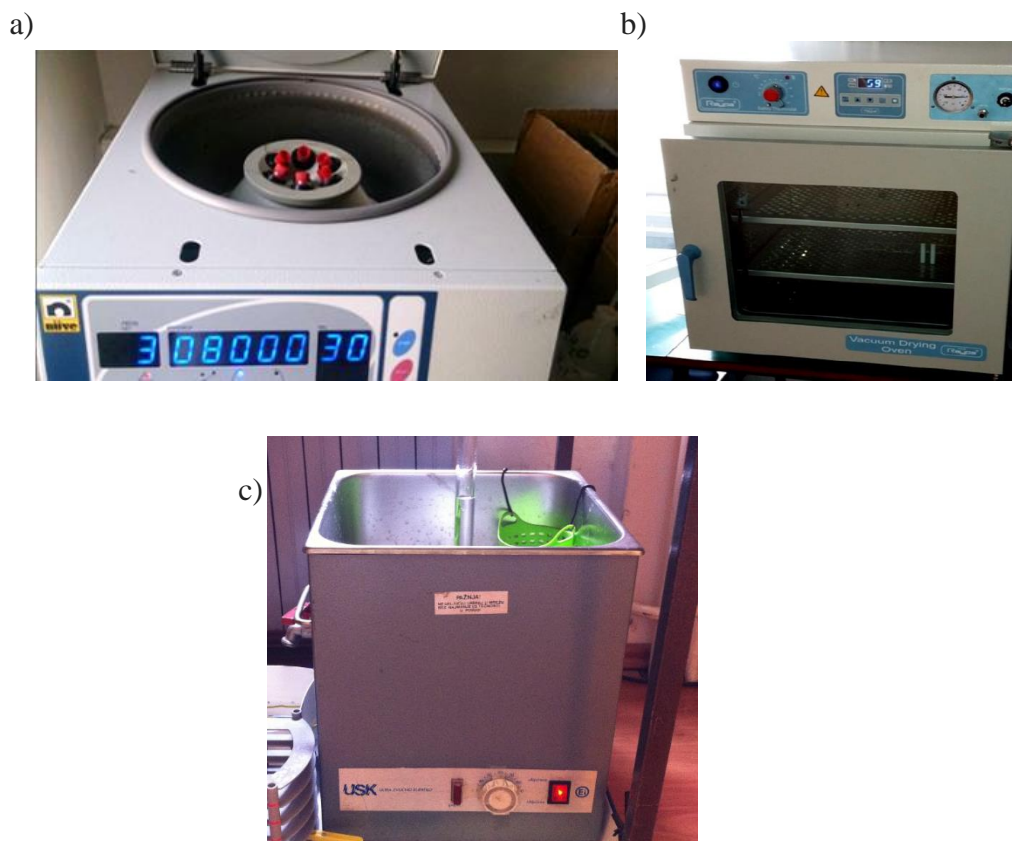
U drugom postupku  $\text{SnCl}_2$  je otopljen u apsolutnom etanolu te dodan u vodenu otopinu GO. Dobivena suspenzija također je protresana 10 minuta u ultrazvučnoj kupelji prije stavljanja u reaktor, dok su uvjeti reakcije bili jednaki kao i u postupku 1 te je dobiven *KOMPOZIT 2*.

Trećim postupkom pokušala se usporiti hidroliza  $\text{Sn}^{2+}$  kako bi se poboljšala interakcija  $\text{Sn}^{2+}$  iona i molekula grafen oksida. Pri tome je otopljeno 0,5g  $\text{SnCl}_2$  u 1,66 ml HCl (w=25%), dodano je 4 ml apsolutnog etanola čime je dobivena otopina koncentracije  $c = 0,24 \text{ M}$ . Dobivena otopina pomiješana je sa jednakom količinom vodene otopine GO, zagrijavana prema proceduri navedenoj u postupku 1. U ovom postupku je dobiven *KOMPOZIT 3*.

Nakon provedene reakcije dobiven je kompozitni materijal rGO/ $\text{SnO}_2$  u obliku suspenzije (slika 3.2.). Dobivenu suspenziju bilo je potrebno intenzivno ispirati redestiliranom vodom do  $\text{pH} \sim 6$ . Prilikom ispiranja kruti produkt je izdvojen iz suspenzije centrifugiranjem na centrifugi NF 800 (slika 3.3. a)). U konačnici je dodano dovoljna količina vode kako bi se dobila gusta suspenzija ili pasta. Dio kompozita rGO/ $\text{SnO}$  sušen je u vakuumskoj peći (slika 3.3 b)) tijekom 24 h kako bi se provela karakterizacije uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom, energodisperzivnim detektorom rendgenskih zraka fotoelektronskom spektroskopijom rendgenskih zraka i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom .



Slika 3.2. Suspenzija kompozita rGO/ $\text{SnO}_2$



Slika 3.3. a) Centrifuga NF800, b) vakuum sušionik, c) ultrazvučna kupelj

### 3.3.2. Priprava elektroda

Kao podloga za radnu elektrodu korištena je aluminijska folija (18 $\mu$ m) prekrivena tankim slojem ugljika (2  $\mu$ m) Gelon Lib Group, China. Aluminijska folija je izrezana u obliku listova dimenzije 0,6 x 0,8 cm<sup>2</sup> koji su djelomično premazani lakom kako bi se osigurala jednaka aktivna površina svih podloga koja je iznosila je  $A = 0.48 \text{ cm}^2$ . Nakon pripreme podloge na nju se nanosila gusta suspenzija ili pasta dobivenih kompozita (Slika 3.4.) kako bi se pripravila radna elektroda. Nanesene su razne mase uzoraka od 0,003 do 0,300 mg nakon čega je elektroda sušene 24 h u vakuum sušioniku uz tlak od -0,8 bara.





Slika 3.4. Radna elektroda

### 3.4. HIDROTERMALNA SINTEZA

Provedena je hidrotermalna sinteza kompozita rGO/SnO<sub>2</sub> kako bi se dobili uzorci u obliku hidrogelova (slika 3.5.) što uvelike olakšava ispiranje i izolaciju uzoraka prije provedenih mjerenja.

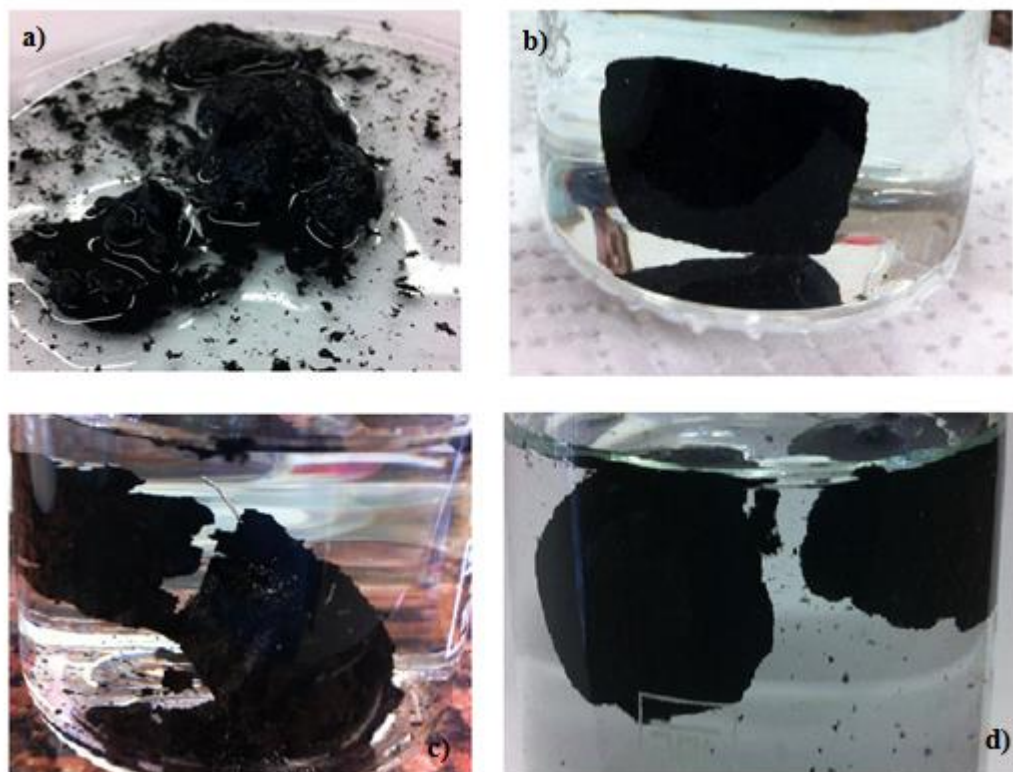
#### 3.4.1. Dobivanje i tretiranje hidrogelova

Provodila se sinteza hidrogela rGO/SnO<sub>2</sub> pri čemu su korištene različite otopine, dok je sama reakcija u hidrotermalnom reaktoru provedena pri jednakim uvjetima za sva tri uzorka. 20 ml ulazne reakcijske smjese zagrijavano je hidrotermalnim postupkom tijekom 5 sati na 180°C. U tablici 3.3. prikazanje sastav otopina koje su korištene za pripravu kompozita. Nakon sinteze dobiveni hidrogelovi su isprani redestiliranom vodom do željenog pH (~ 6,6). Dobiveni uzorci se ostavljaju u redestiliranoj vodi kako bi se sačuvala forma hidrogela.

Hidrotermalna sinteza provedena je na način da je SnCl<sub>2</sub> dispergirano u 10 ml apsolutnog etanola u ultrazvučnoj kupelji 10 minuta kako bi se dobila otopina SnCl<sub>2</sub>. Dobivena otopina pomiješana je s 10 ml vodene otopine grafen oksida i zagrijavana u autoklavu tijekom 5 sati na 180°C. Nakon provedene sinteze dobiveni su hidrogelovi navedeni u tablici 3.3.. U trećem postupku sinteza je provedena uz vezivo (heksilpropil metil celuloze), točnije dodana je masa veziva koja je iznosila 1% mase SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Vezivo i SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O prvo su dobro pomiješani, te je korištena procedura kao kod sinteze za *KOMPOZIT 22*.

Tablica 3.3. Kemikalije korištene za hidrotermalnu sintezu kompozita rGO/SnO<sub>2</sub>

rGO/SnO <sub>2</sub> kompoziti	GO $\gamma = 4$ mg/ml	SnCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	Hidroksipropil metil celuloza
<i>KOMPOZIT 21</i>	10 ml	5,64 mg/10 ml aps. etanol	-
<i>KOMPOZIT 22</i>	10 ml	1,13 mg/10 ml aps. etanol	-
<i>KOMPOZIT 22 s Pt- mrežicom</i>	10 ml	1,13 mg/10 ml aps. etanol	-
<i>KOMPOZIT 23</i>	10 ml	1,13 mg/10 ml aps. etanol	0,013 mg



Slika 3.5. Prikaz dobivenih hidrogelova : a) *KOMPOZIT 21*, b) *KOMPOZIT 22*, c) *KOMPOZIT 22 s Pt-mrežicom* i d) *KOMPOZIT 23*.

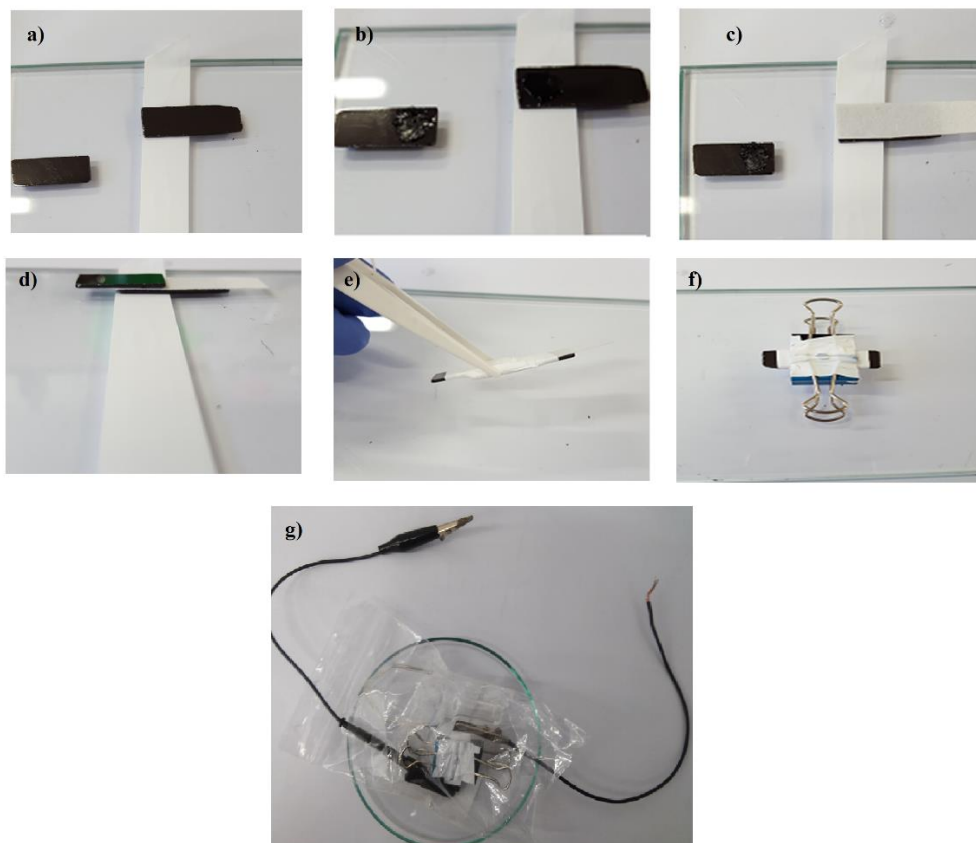
### 3.4.2. Priprava superkondenzatora

U ovom radu za izradu superkondenzatora su korištene dvije ploče od staklastog ugljika (GC) pravokutnog oblika na koje je nanesen hidrogel. Hidrogel je izvađen direktno iz vodene otopine, pomoću skalpela je izrezan uzorak hidrogela željenih dimenzija i nanesena šaptulom na površinu obje GC ploče. Kao separator je korištena membrana od staklene vune debljine 10  $\mu\text{m}$  proizvedena od tvrtke  $\pi\text{PI-EM}$ . Na separator, prije konačnog sklapanja kondenzatora, je nakapana određena količina 0,5 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koja je služila kao elektrolit. Kondenzator je dodatno stegnut teflonskom trakom i štipaljka kako bi kontaktni otpor između aktivne tvari i GC elektrode bio što manji (slika 3.6.). U tablici 3.4. prikazani su nazivi superkondenzatora te su navedeni hidrogelovi koji su korišteni u izradi pojedinog superkondenzatora i njihova masa.

Tablica 3.4. Masa i naziv hidrogelova koji su korišteni prilikom izrade superkondenzatora

Naziv superkondenzatora	Hidrogel	$m$ (hidrogela) / mg	Struja / mA
<i>Superkondenzator 1</i>	<i>KOMPOZIT 21</i>	1,21	1,0
<i>Superkondenzator 2</i>	<i>KOMPOZIT 23</i>	0,41	1,0
<i>Superkondenzator 3</i>	<i>KOMPOZIT 22</i>	0,77	1,7

Kako bi se omogućilo dugotrajno ispitivanje pripremljenih superkondanzatora bilo je potrebno osigurati vlažnu atmosferu prilikom provođenja elektrokemijskih istraživanja sastavljenih superkondenzatora. Na slici 3.6. prikazan je postupak slaganja superkondenzatora.



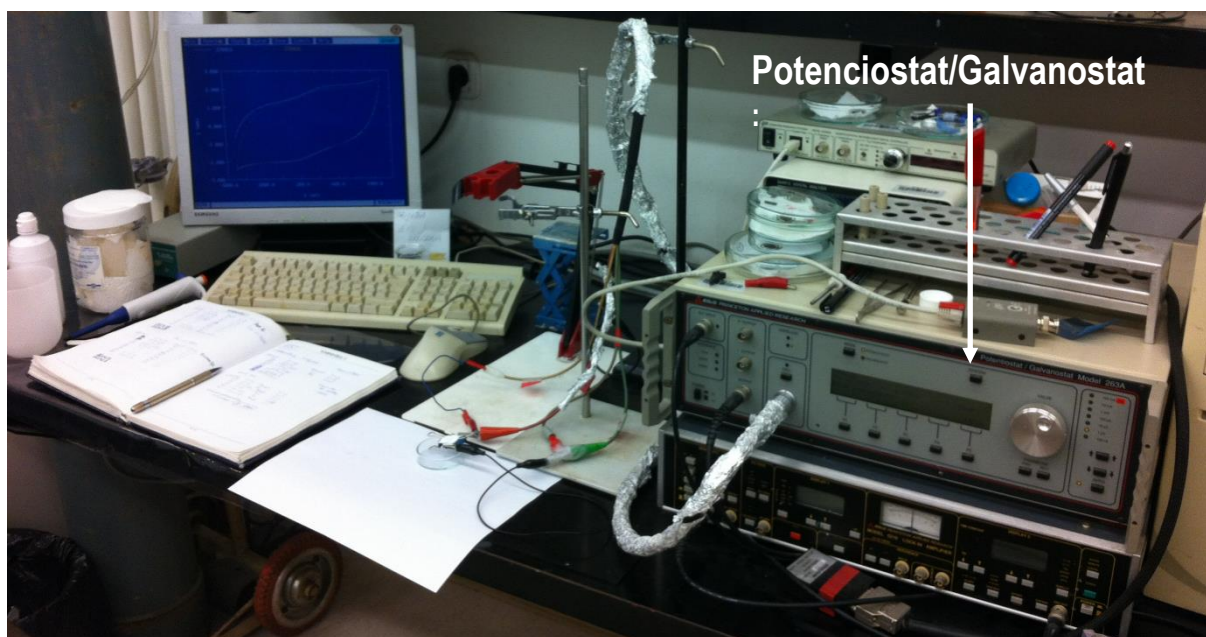
Slika 3.6. Prikaz postupka sastavljanja superkondenzatora: a) 2 GC pločice, b) kompozit hidrogela na GC pločici, c) separator dodan na sloj hidrogela, d) sastavljanje superkondenzatora, e) superkondenzator omotan teflonom f) superkondenzator sa stezaljkama, g) superkondenzator u vlažnoj atmosferi

### 3.5.ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA DOBIVENIH UZORAKA

#### 3.5.1. Elektrokemijska ispitivanja kompozita dobivenih u mikrovalnom reaktoru

Elektrokemijska ispitivanja dobivenih uzoraka provedena su na slijedećoj aparaturi:

- ❖ EG&G Princeton Applied Research, model 263A (Slika 3.7.) Program za cikličku voltametriju : EG&G Princeton Applied Research, model 270
- ❖ Program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (EG&G Princeton Applied Research, model 398
- ❖ Osobno računalo
- ❖ Elektrokemijska ćelija

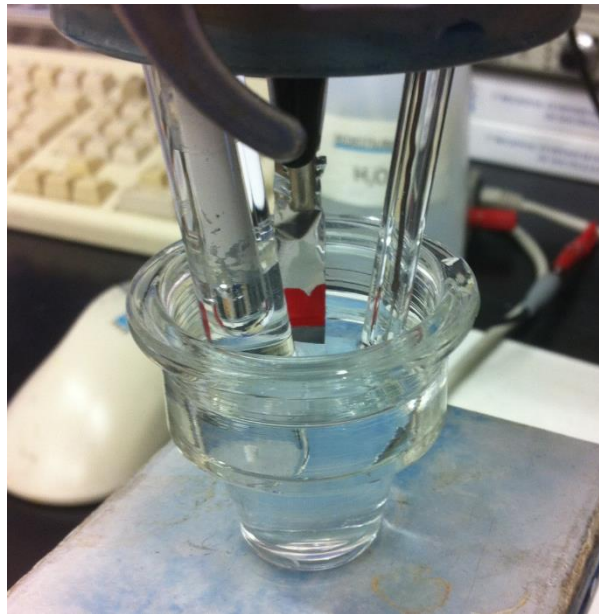


Slika 3.7. Potenciostat/Galvanostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A

Priredene elektrode kompozitnih materijala grafen/SnO<sub>2</sub> ispitane su u troelektrodnom sustavu (slika 3.8.) provedbom metode cikličke voltametrije. Ciklička voltametrija provedena je na potenciostatu/galvanostatu Princeton Applied Research 236A u rasponu potencijala -0,8 – 0,8 V brzinom promjene potencijala od 50 mVs<sup>-1</sup>.

Troelektrodni sustav se sastojao od:

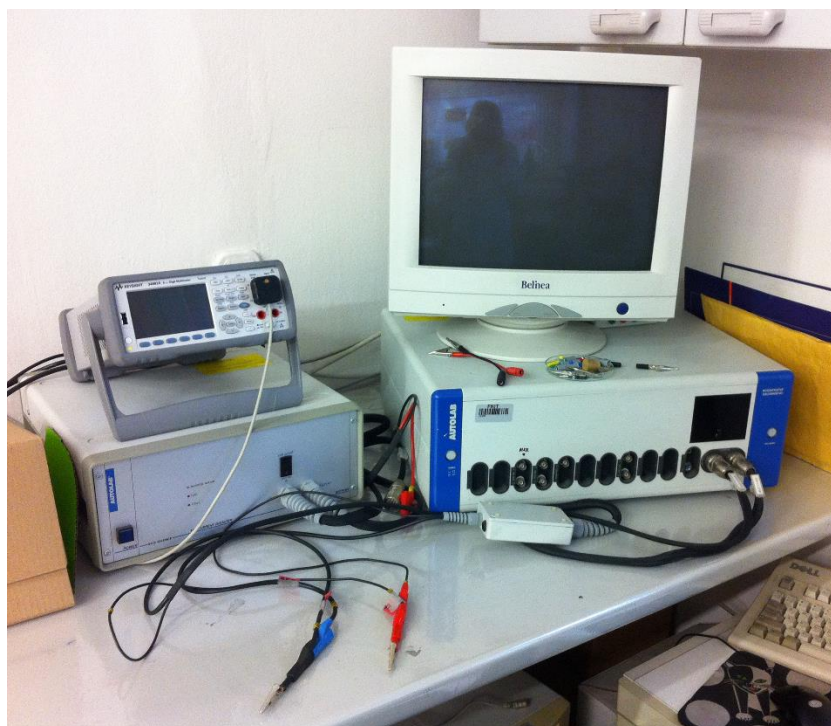
- ❖ radna elektroda : aluminijska folija prekrivena tankim slojem ugljika na koji je nanesen aktivni materijala,  $A = 0,48 \text{ cm}^2$
- ❖ protuelektroda : Pt- lim
- ❖ referentna elektroda : zasićena kalomel elektroda (ZKE ).
- ❖ Elektrolit : 0,5 M otopina  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Slika 3.8. Troelektrodni sustav na kojem su provedena mjerenja metodom cikličke voltometrije

### 3.5.2. Elektrokemijska ispitivanje superkondenzatora

Elektrokemijska svojstva superkondenzatora ispitana su provedbom metode cikličke voltometrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije koja na potenciostatu/galvanostatu AUTOLAB (Slika 3.9.) u rasponu napona od 1,6 V brzinom promjene potencijala od  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Svaki superkondenzator ispitivan je metodom kronopotencijometrije tijekom 1000. ciklusa punjenja i pražnjenja kako bi se odredila njegovastabilnost, specifični kapacitet a time i specifična energija pripravljenih superkondenzatora.



Slika 3.9. Potenciostat/galvanostat AUTOLAB

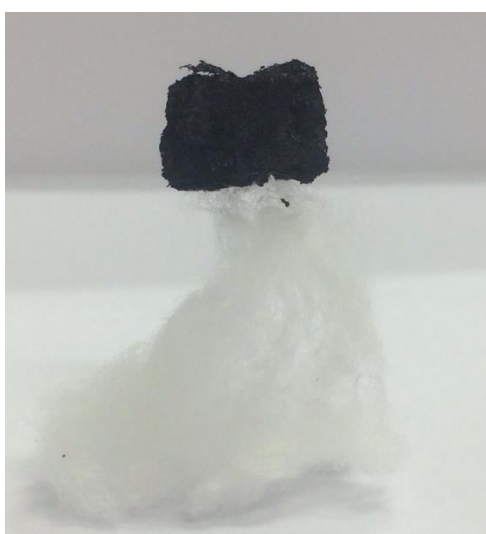
Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je kod napona superkondenzatora od 0 V u području frekvencija 100 kHz do 10 mHz uz pobudu amplitudom napona od  $\pm 5$  mV na Potenciostat/Galvanostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A uz detektor frekvencija: EG&G Princeton Applied Research, model 1025. Kronopotencimetrija je provedena kod uvjeta danih u tablici 3.4.

### 3.6.PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM) I DETEKTOR ZA ENERGIJSKI RAZLUČUJUĆU RENDGENSKU SPEKTROSKOPIJU (EDS)

Mjerenja pretražnim elektronski mikroskopom snimana su na uređaju VEGA3 SEM (Slika 3.10.). Uzorke *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i *KOMPOZIT 3* je prije mjerenja bilo potrebno sušiti u vakuum sušioniku kroz 48h, dok su uzorci hidrogelova sušeni zamrzavanjem postupkom liofilizacije (Slika 3.11.). Ovim postupkom hidrogelovi su najprije zamrznuti, a zatim postupkom sublimacije i desorpcije sušeni u liofilizatoru, nakon čega dobivamo aerogelove spremne za ispitivanje.



Slika 3.10. VEGA3 SEM



Slika 3.11. Dobiveni aerogel uzorka *KOMPOZIT 22* nakon provedene liofilizacije



### 3.7. ISPITIVANJE UZORAKA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS)

Mjerenja XPS metodom provedena su na SPECS XPS instrumentu opremljenom Phoibos MCD 100 analizatorom elektrona i monokromatorom Al K $\alpha$  rendgenskih zraka od 1486,74 eV.

Tlak tijekom mjerenja u UHV komori prosječno je iznosio 10<sup>-8</sup> Pa, rezolucija mjerenja iznosila je 0,8 eV, a fotoemisijски spektri simulirani su sa setom pomiješanih Gauss - Lorentz funkcija s Shirley korekcijom pozadine. Uzorke je prije mjerenja također bilo potrebno sušiti u vakuum sušioniku 48h.

### 3.8. INFRACRVENA SPEKTROMETRIJA S FOUIEROVIM TRANSFORMACIJAMA (FTIR SPEKTROSKOPIJA)

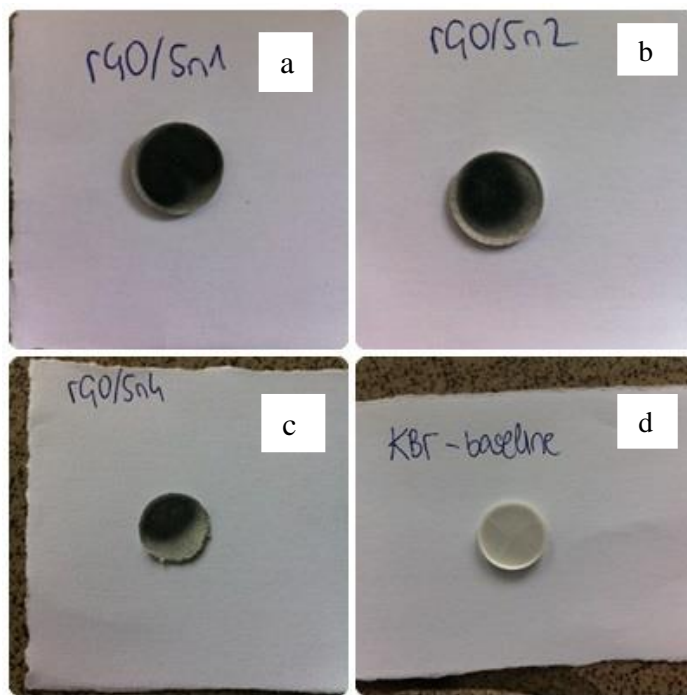
Dobiveni kompozitni materijali rGO/SnO<sub>2</sub> kvalitativno su okarakterizirani i infracrvenom spektroskopijom pomoću spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom u području valnih brojeva 450 – 4000 cm<sup>-1</sup> (Slika 3.12.)

Mjerenja su proveden identično za *KOMPOZIT 21 - KOMPOZIT 23* kao i za *KOMPOZIT 1 – KOMPOZIT 3*.



Slika 3.12. FT-IR spektrofotometar

Uzorci su prije mjerenja sušeni 48h u vakuum sušioniku te je 3 mg uzorka pomiješano sa 10 mg KBr nakon čega je smjesa dobro homogenizirana pomoću tarionika s tučkom te komprimirana u obliku pastile. Slika 3.13. prikazuje pastile uzoraka *KOMPOZIT 1* - *KOMPOZIT 3*.



Slika 3.13. Uzorci kompozitnih materijala rGO/SnO<sub>2</sub> s KBr komprimirani u obliku pastile a) *KOMPOZIT 1*, b) *KOMPOZIT 2*, c) *KOMPOZIT 3* i d) KBr

### 3.9. ISPITIVANJE UZORAKA POSTPUKOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE (XRD)

Rendgenska difrakcija praha (XRD) je napravljena za uzorke *Sn6* i *Sn10* koji spadaju u skupinu *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* na XRD Shimadzu 6000 rendgenskom difraktometru (Slika 3.14.). XRD Shimadzu 6000 opremljen je širokofokusnom rendgenskom cijevi sa CuK $\alpha$  zračenjem, Ni filtrom i grafitnim monokromatorom.

Uzorke je prethodno bilo potrebno usitniti u fini prašak.



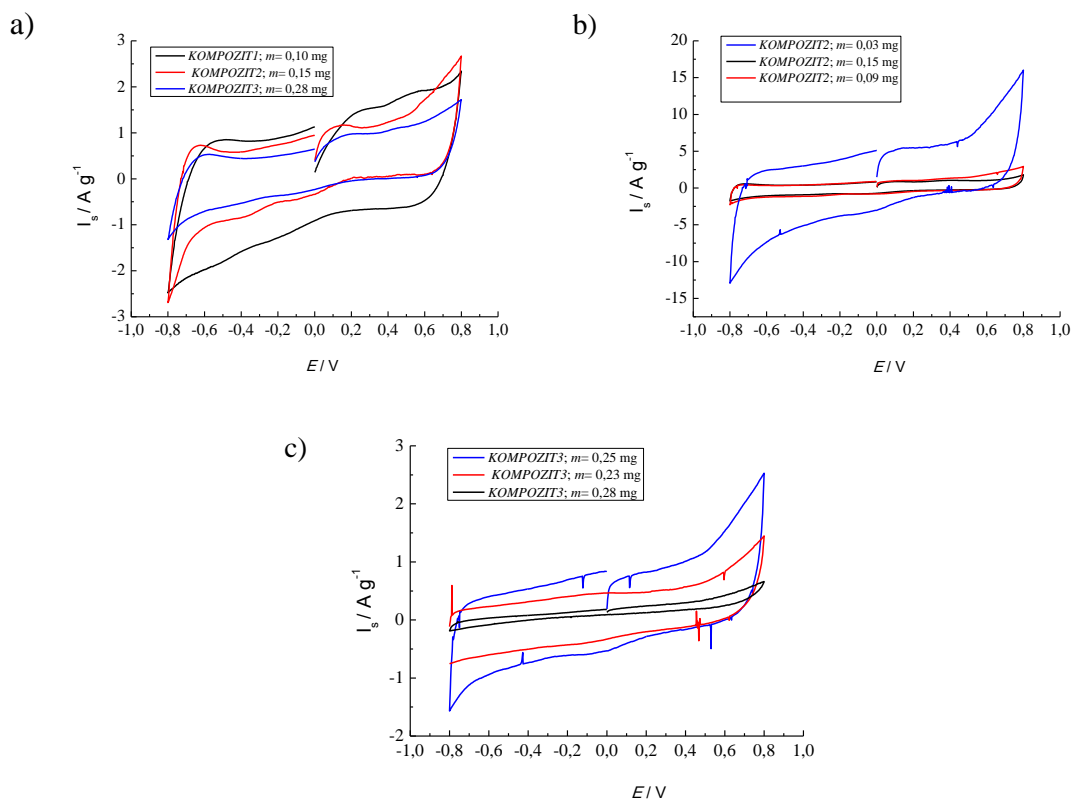
Slika 3.14. XRD Shimadzu 6000

Difraktogram, rentgenogram odnosno difrakcijska slika jest grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Instrument bilježi kut zakretanja brojača, koji je jednak  $2\theta$ . Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram jer položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram što predstavlja temelj kvalitativne rendgenske analize, odnosno identifikacije nepoznatih kristaličnih uzoraka.

## 4. REZULTATI

### 4.1. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

#### 4.1.1. Karakterizacija uzoraka dobivenih u mikrovalnom reaktoru metodom cikličke voltametrije



Slika 4.1. Ciklički voltamogrami elektroda s određenom masom uzorka za a) *KOMPOZIT 1*, b) *KOMPOZIT 2* i d) *KOMPOZIT 3* zabilježeni u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  uz brzinu promijene potencijala od  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

Slika 4.1. prikazuje cikličke voltamograme elektroda s uzorcima *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i *KOMPOZIT 3*. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$  pri brzini promjene potencijala od  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ . Kod sva tri voltamograma vidljiv je blagi kontinuirani porast struje, pri anodnoj i pri katodnoj polarizaciji. Također se uočava nešto izraženiji porast struje iznad  $0,5 \text{ V}$  tijekom anodne polarizacije i nešto izraženiji porast struje kod potencijala negativnijih od  $-0,6 \text{ V}$  tijekom katodne polarizacije. U anodnom dijelu cikličkog voltamograma u području potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $-0,6 \text{ V}$  slabo je izražen strujni vrh. Iz

podataka zabilježenih u cikličkom voltamogramu i mase ispitivanih uzoraka moguće je odrediti vrijednost specifičnog kapaciteta,  $C_s / \text{Fg}^{-1}$ . Tablica 4.1. prikazuje dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta za različite mase pojedinih uzoraka.

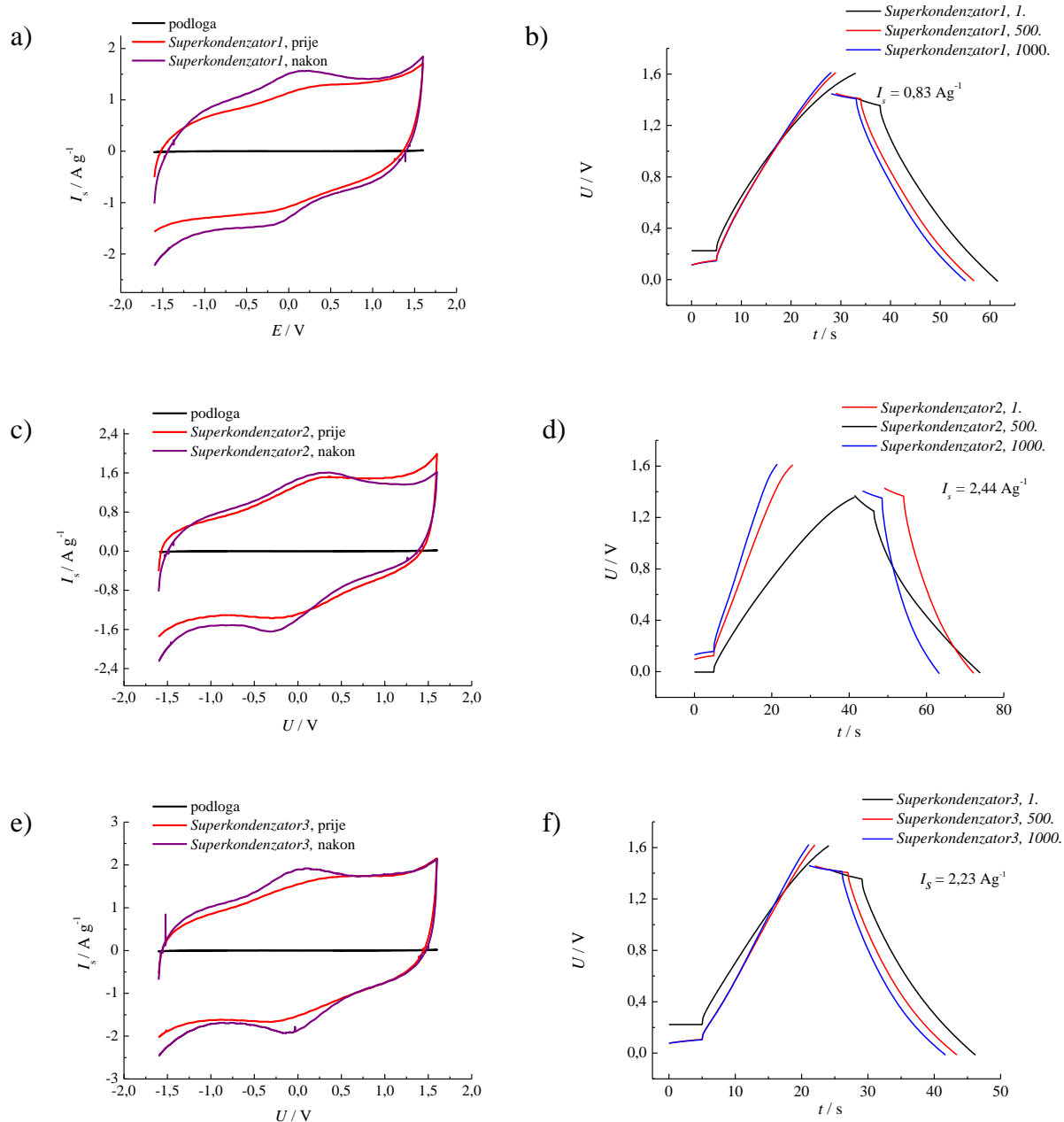
Tablica 4.1. Prikaz specifičnih kapaciteta dobivenih iz cikličkih voltamograma za elektrode s određenom masom uzoraka *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i *KOMPOZIT 3*. koje su ispitane u području potencijala od 1,6 V uz brzinu promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

	$m(\text{uzorak}) / \text{mg}$	$C_s / \text{Fg}^{-1}$
<i>KOMPOZIT 1</i>	0,10	16,58
	0,15	9,50
	0,28	5,84
<i>KOMPOZIT 2</i>	0,03	91,94
	0,15	23,10
	0,09	17,77
<i>KOMPOZIT 3</i>	0,03	92,84
	0,23	8,67
	0,28	3,51

4.1.2. Karakterizacija superkondenzatora metodom cikličke voltametrije i kronopotencimetrije

Za sve sastavljene superkondenzatore provedeno je ispitivanje tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Na slici 4.2. prikazan je 1. i 1000. ciklus punjenja i pražnjenja. Ciklička voltametrija provedena je u granicama napona od 0 V do 1,6 V pri brzini promjena potencijala  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Iz cikličkih voltamograma i odziva kronopotencimetrije izračunate su vrijednosti specifičnih

kapaciteta za *Superkondenzator 1 (KOMPOZIT 21)*, *Superkondenzator 2 (KOMPOZIT 23)* i *Superkondenzator 3 (KOMPOZIT 22)* što je prikazano u Tablici 4.2. i Tablici 4.3.



Slika 4.2. Prikaz cikličkih voltamograma prije i nakon provođenja punjenja/pražnjenja kod konstantne struje pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mVs}^{-1}$  za a) *Superkondenzator 1*, c) *Superkondenzator 2* i e) *Superkondenzator 3*. Prikaz krivulja za 1., 500. i 1000. ciklus punjenja i pražnjenja za b) *Superkondenzator 1*, d) *Superkondenzator 2* i f) *Superkondenzator 3*

Na slici 4.2. prikazani su ciklički voltamogrami 1. i 1000. ciklusa punjenja i pražnjenja pripremljenih superkondenzatora. Mjerenja su provedena u širokom području napona od -0,8 V do 0,8 V s brzinom promjene potencijala  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . Kod sva tri ciklička voltamograma možemo vidjeti konstantnu i visoku vrijednost struje. Uz to dolazi do pojave strujnog vrha koji je uočljiv prilikom anodne i u katodne polarizacije u području napona od 0 V do 0,2 V. Nakon podvrgavanja superkondenzatora 1000. ciklusa punjenja i pražnjenja vidljivo je da dolazi do porasta struje, a karakterističnih strujni vrhovi suviše izraženi, dok istovremeno nije došlo do značajne promjene u reverzibilnosti procesa.

Slika 4.2. prikazuje i karakterizaciju superkondenzatora metodom kronopotencimetrije, odnosno prikaz 1., 500. i 1000. ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora koja daje ovisnost napona o vremenu. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora provedeno je u rasponu napona 1,6 V te je vidljivo kako u svim slučajevima dolazi do kontinuiranog porasta napona prilikom njegovog punjenja i pada napona prilikom njegovog pražnjenja. U tablici 4.3. date su vrijednosti specifičnih kapaciteta za *Superkondenzator 1 (KOMPOZIT 21)*, *Superkondenzator 2 (KOMPOZIT 23)*, *Superkondenzator 3 (KOMPOZIT 22)* iz kojih je vidljivo kako porastom broja ciklusa dolazi do pada kapaciteta.

Tablica 4.2. Prikaz specifičnih kapaciteta dobivenih iz cikličkih voltamograma prije i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja za *Superkondenzator 1*, *Superkondenzator 2*, *Superkondenzator 3* koji su ispitani kod napona od 1,6 V uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. U tablici je naznačena masa aktivnog materijala na podlozi te površina podloge koja je služila kao strujni kolektor.

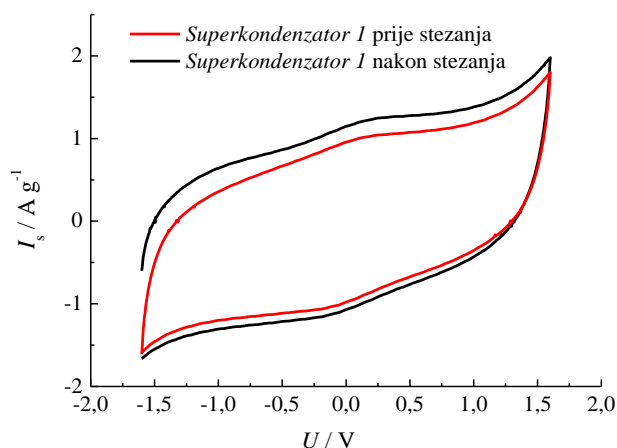
Uzorak	1000. ciklusa punjenja i pražnjenja	A(elektrode)/cm <sup>2</sup>	m(uzorak)/ mg	C <sub>s</sub> / Fg <sup>-1</sup>	Ws / Wsg <sup>-1</sup>
<i>Superkondenzator 1</i>	prije	6,42	1,21	16,58	21,22
	nakon	7,5	1,21	19,37	24,79
<i>Superkondenzator 2</i>	prije	8,48	0,77	34,42	44,06
	nakon	9,72	0,77	39,45	50,50
<i>Superkondenzator 3</i>	prije	7,01	0,41	54,80	70,14
	nakon	7,16	0,41	55,92	71,58



Tablica 4.3. Prikaz specifičnih kapaciteta za 1., 500. i 1000. ciklus pražnjenja dobivenih iz kronopotencijometrije tijekom provedbe 1000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja do napona 1,6 V za *Superkondenzator 1*, *Superkondenzator 2*, *Superkondenzator 3*. U tablici je naznačena specifična struja kod koje je provedeno punjenje/pražnjenje, napon na početku pražnjenja te vrijeme pražnjenja.

Uzorak	$I_s / \text{Ag}^{-1}$	Broj ciklusa punjenja i pražnjenja	$U / \text{V}$	$t / \text{s}$	$C_s / \text{Fg}^{-1}$	$W_s / W_s \text{ g}^{-1}$
<i>Superkondenzator 1</i>	0,83	1. ciklus	1,42	28,89	16,89	17,03
		500. ciklus	1,44	28,01	16,14	16,73
		1000. ciklus	1,44	27,15	15,65	16,23
<i>Superkondenzator 2</i>	2,23	1. ciklus	1,44	22,31	34,55	35,82
		500. ciklus	1,46	21,95	33,53	35,74
		1000. ciklus	1,47	20,75	31,48	34,01
<i>Superkondenzator 3</i>	2,44	1. ciklus	1,37	32,41	57,72	54,17
		500. ciklus	1,42	23,04	39,59	39,91
		1000. ciklus	1,41	20,13	34,83	34,62

Poznato je kako je jedan od faktora koji utječu na vrijednost specifičnog kapaciteta superkondenzatora i kontaktni otpor između aktivnog materijala i elektrode na koju je nanesen. Kontaktni otpor se proporcionalno smanjuje kako aktivni materijal bolje prijanja na elektrode superkondenzatora. Jedan od načina da se smanji kontaktni otpor jest primjena jače sile pri stezanju superkondenzatora. Slika 4.3. uspoređuje odziv cikličke voltametrije za superkondenzator prije i nakon primjene sile koja je smanjila kontaktni otpor.



Slika 4.3. Ciklički voltamogram zabilježen za *Superkondenzator 1* prije i nakon stezanja

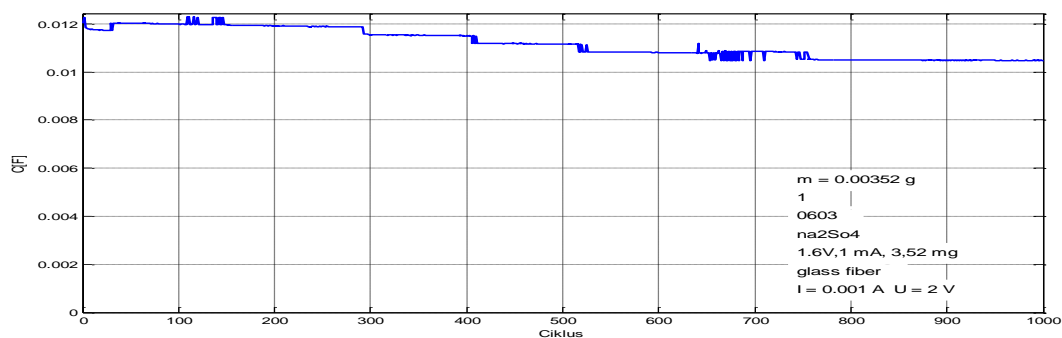
Tablica 4.4. Prikaz specifičnog kapaciteta i energije za *Superkondenzator 1* prije i nakon stezanja

Uzorak		$C_s / Fg^{-1}$	$W_s / W_s g^{-1}$
<i>Superkondenzator 1</i>	prije	14,43	18,47
	nakon	16,58	21,22

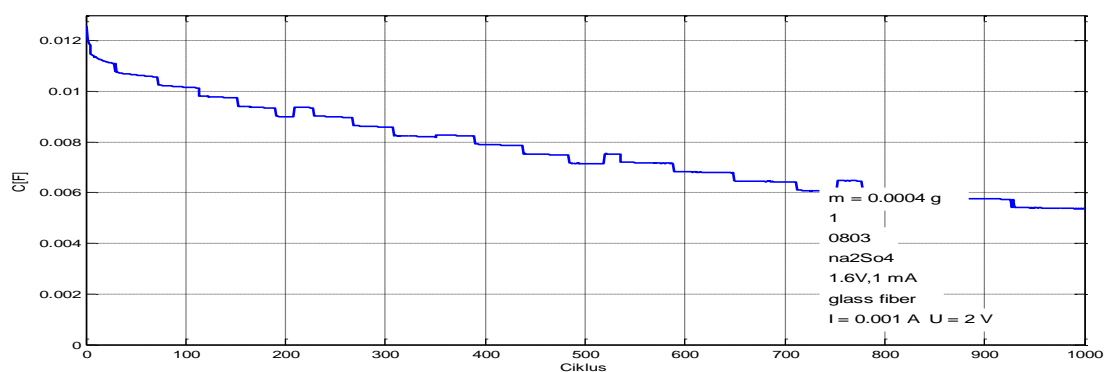
Praćena je promjena kapaciteta tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora. *Superkondenzator 1* pokazuje kontinuirani pad kapaciteta kroz svih 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Također, uočen je kontinuirani pad kapaciteta porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja za *Superkondenzator 2*. Pad kapaciteta drugog superkondenzatora puno je

veći i izraženiji no prvi. *Superkondenzator 3* također pokazuje pad kapaciteta s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Možemo uočiti kako je pad kapaciteta blaži od pada kapaciteta za *Superkondenzator 2*, a izraženiji nego za *Superkondenzator 1*.

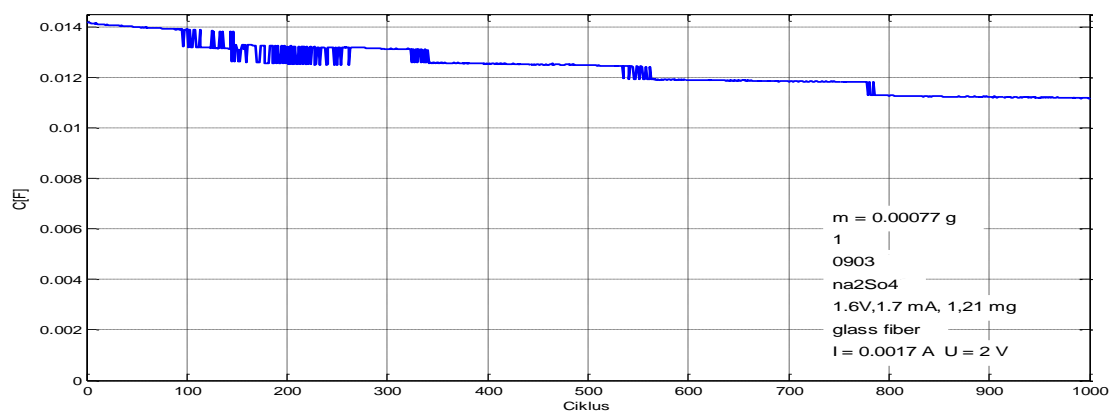
a)



b)

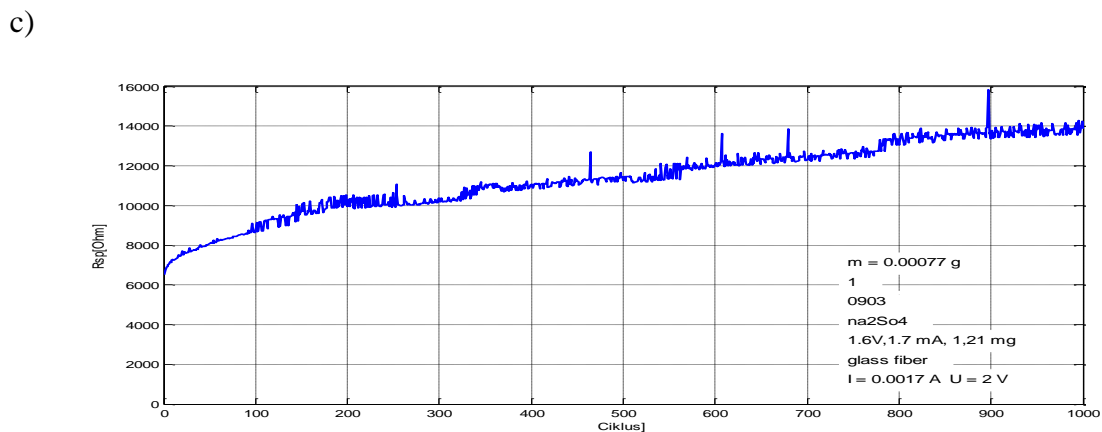
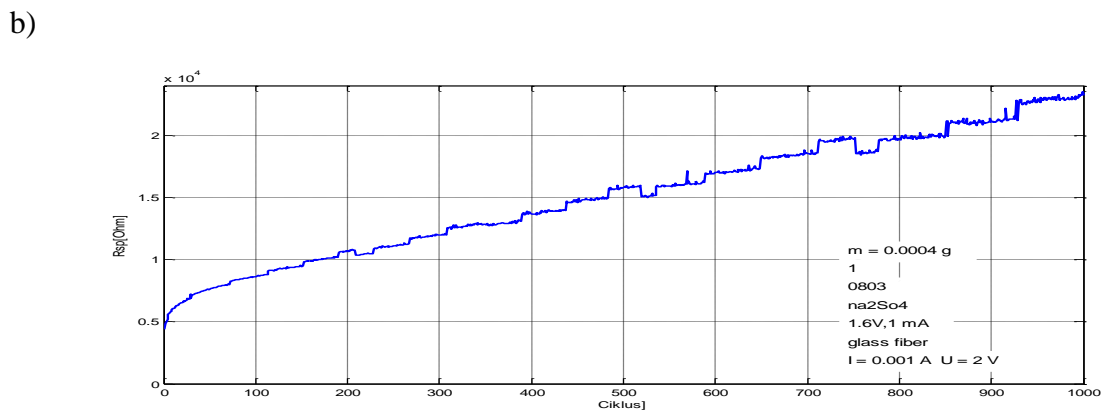
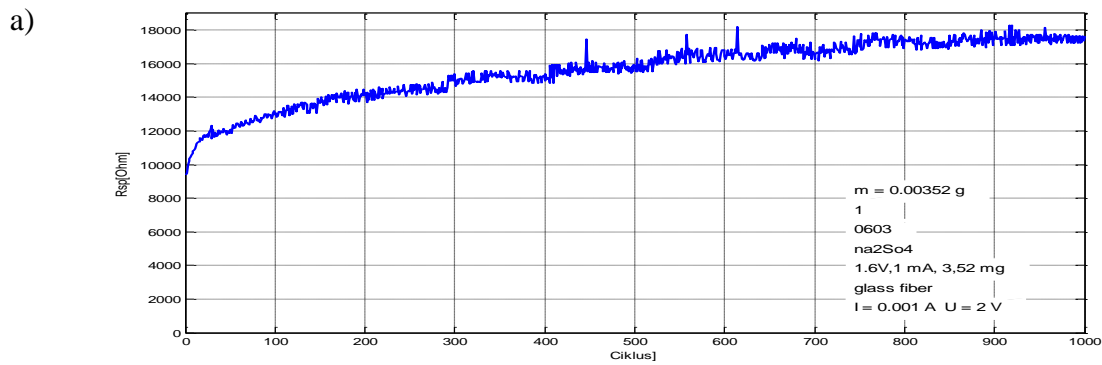


c)



Slika 4.4. Promjena ovisnosti kapaciteta o broju ciklusa punjenja i pražnjenja za a) *Superkondenzator 1*, b) *Superkondenzator 2* i c) *Superkondenzator 3*

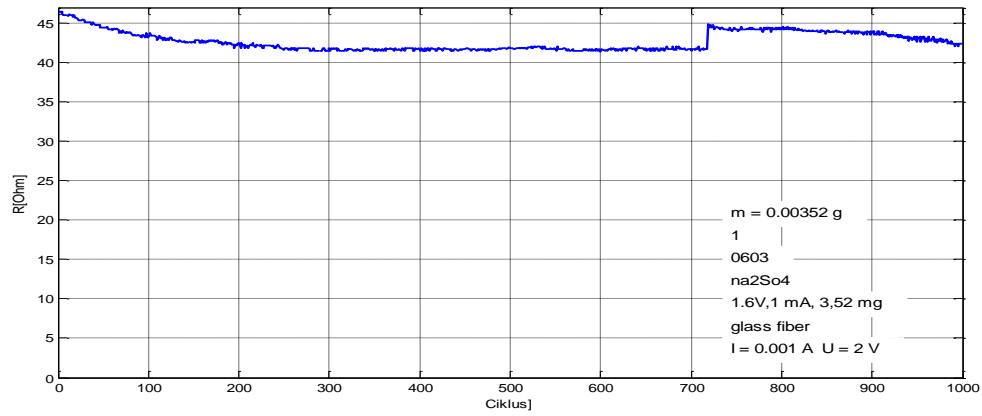
Tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora praćena je promjena otpora samopražnjenja s brojem ciklusa. Kod svih superkondenzatora dolazi do porasta otpora samopražnjenja s povećanjem broja ciklusa. Taj porast otpora je u samom početku izraženiji, a usporedbom kod različitih superkondenzatora uočava se da je najveća promjena dobivena za *Superkondenzator 2*.



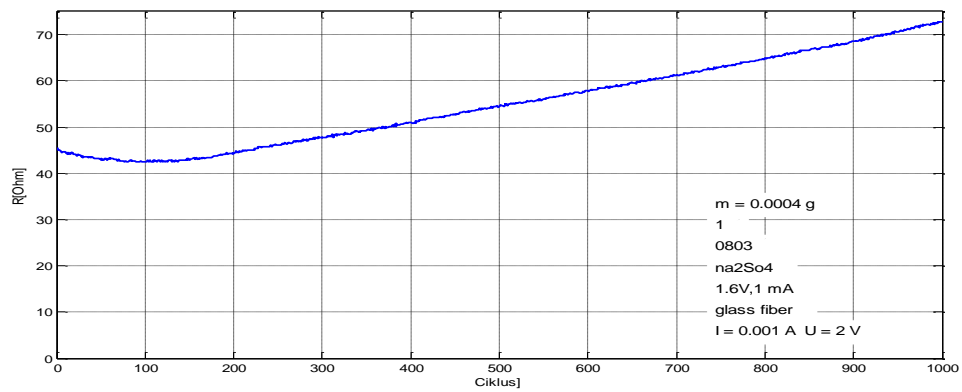
Slika 4.5. Promjena otpora samopražnjenja superkondenzatora s porastom broja ciklusa punjenja i pražnjenja za a) *Superkondenzator 1*, b) *Superkondenzator 2* i c) *Superkondenzator 3*

Praćena je i promjena unutarnjeg otpora superkondenzatora kroz 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Na slici 4.5. vidljivo je kako *Superkondenzator 1* je dolazilo do blagog pada otpora samopražnjenja kroz prvih 220 ciklusa te je do 710. ciklusa ostao praktički konstantan, naglo narasao, nakon čega je ostalih 290 ciklusa blago padao. *Superkondenzator 3* pokazao je slično ponašanje kao i *Superkondenzator 1*, do 300. ciklusa pokazuje lagani pad unutarnjeg otpora te je ostao konstantan do 700. ciklusa kada je krenuo blago rasti. Za razliku od navedenih superkondenzatora, za *Superkondenzator 2* vidljiv je blagi pad unutarnjeg otpora do 100. ciklusa, nakon 150. ciklusa unutarnji otpor za *Superkondenzator 2* kontinuirano linearno raste.

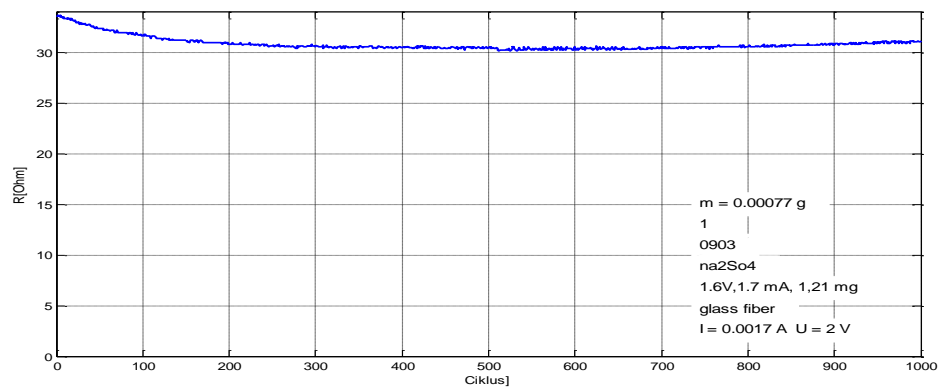
a)



b)



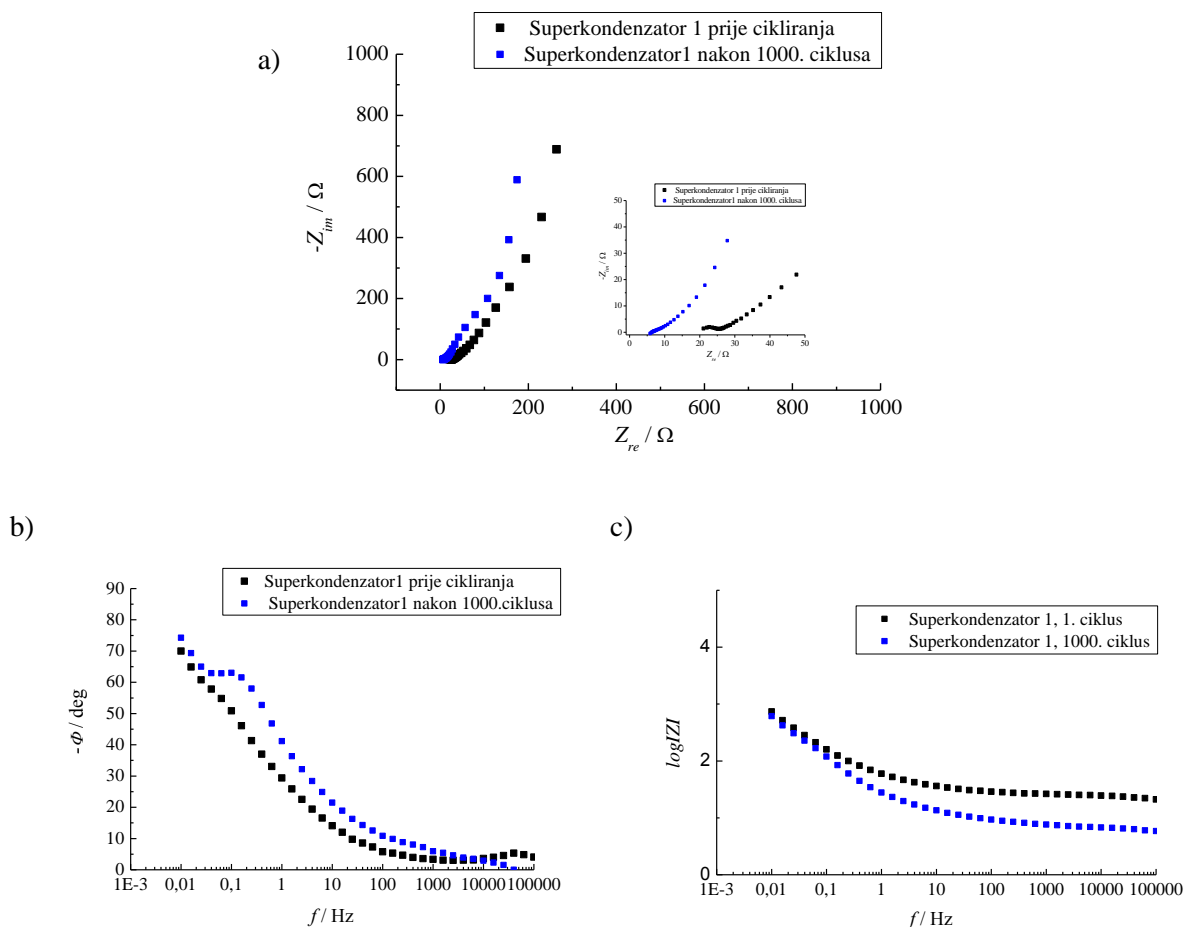
c)



Slika 4.6. Promjena unutarnjeg otpora superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za a) *Superkondenzator1*, b) *Superkondenzator2* i c) *Superkondenzator3*

#### 4.1.3. Karakterizacija superkondenzatora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)

Provedena su ispitivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije superkondenzatora prije i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja kod napona od 0V. Zabilježeni rezultati prikazani su u obliku Niquistovog i Bodeovog dijagrama. Slika 4.7. prikazuje rezultate mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije za *Superkondenzator1*. Na Nyquistovom dijagramu (slika 4.7. a)) vidljiva je značajna promjena imaginarne komponente impedancije, dok je evidentirana mala promjena realne komponenta impedancije sa smanjenjem frekvencije što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Na slici 4.7. a) vidljiv je polukrug za *Superkondenzator1* u području visokih frekvencija i to samo kod spektra zabilježenog prije nego je provedeno punjenje/pražnjenje. Polukrug ukazuje su u sustavu izraženi dodatni procesi koji se mogu opisati s paralelnim spojem otpornika i kondenzatora. Vrijednosti realne impedancije su veće za spektar dobiven prije punjenja/pražnjenja.

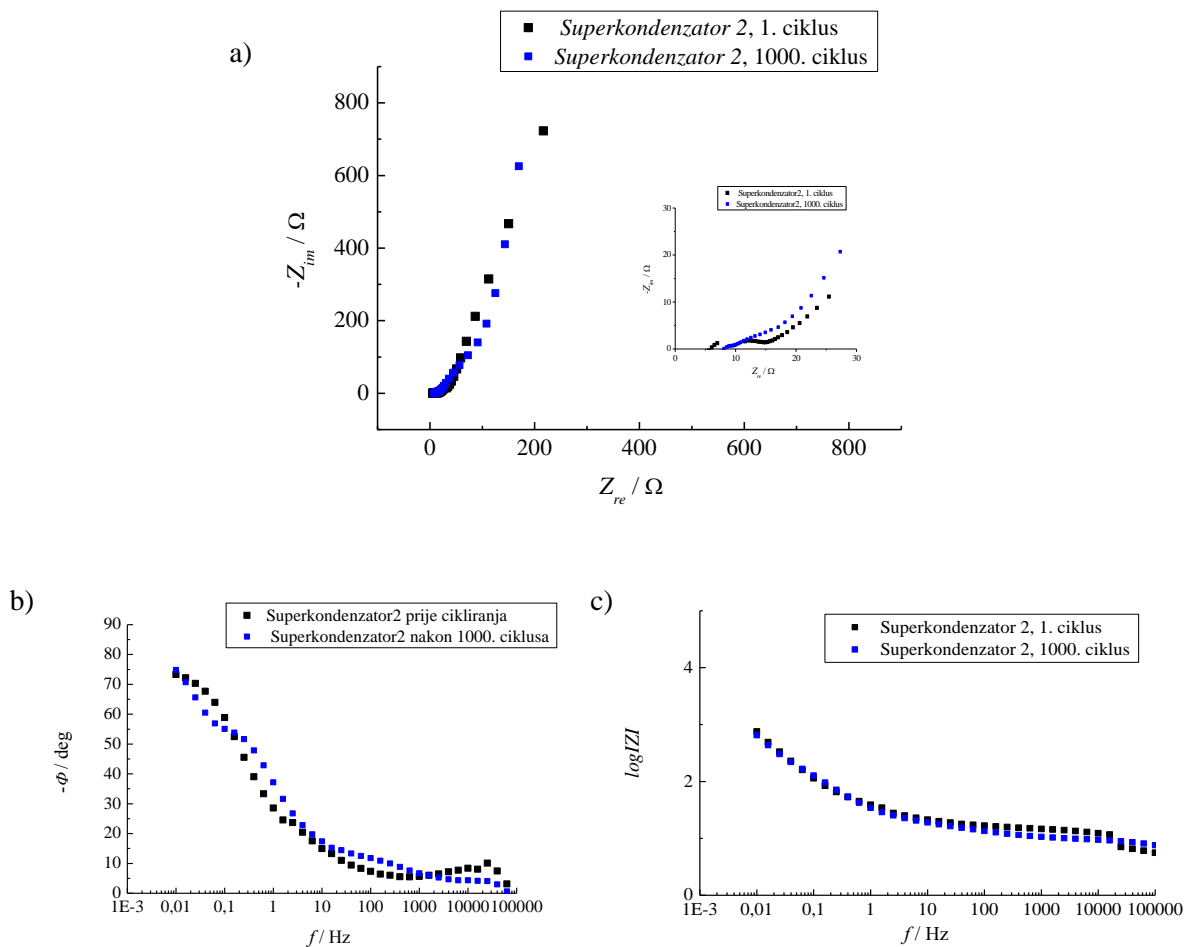


Slika 4.7. Prikaz EIS rezultata mjerenja za *Superkondenzator1* pri potencijalu 0 V; a) Nyquistov dijagram, b) i c) Bodeov dijagram

Bodeovi dijagrami pokazuju ovisnost promjene faznog kuta u ovisnosti o frekvenciji (slika 4.7. b) te ovisnost logaritma impedancije s frekvencijom (slika 4.7. c). Za *Superkondenzator 1* uočava se kako fazni kut raste sa smanjenjem frekvencije te se približava vrijednosti od  $80^\circ$  što također ukazuje na kapacitivno ponašanje ispitivanog superkondenzatora. *Superkondenzator 1* pokazuje dodatnu vremensku konstantu nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja što je vidljivo iz maksimuma faznog kuta formiranog u području nižih frekvencija. Spektar zabilježen prije punjenja pražnjenja pokazuje dodatnu vremensku konstantu u području visokih frekvencija što je također evidentno po tome što je dobiven maksimum faznog kuta. Dodatna vremenska konstanta ukazuje su u sustavu izraženi dodatni procesi koji se mogu opisati s paralelnim spojem otpornika i kondenzatora. Iz ovisnosti logaritma impedancije o frekvenciji prikazanog na slici 4.7. c) uočava se da postoje dva linearna dijela s različitim nagibom što znači da se sustav ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpornika što je karakteristika sustava s kapacitivnim ponašanjem. Dakle *Superkondenzator 1* pokazuje karakteristično ponašanje kondenzatora, ali ne i idealno jer se u Nyquistovom prikazu i iz ovisnosti faznog kuta o frekvenciji uočava da uz kapacitivno ponašanje postoje i dodatni procesi.

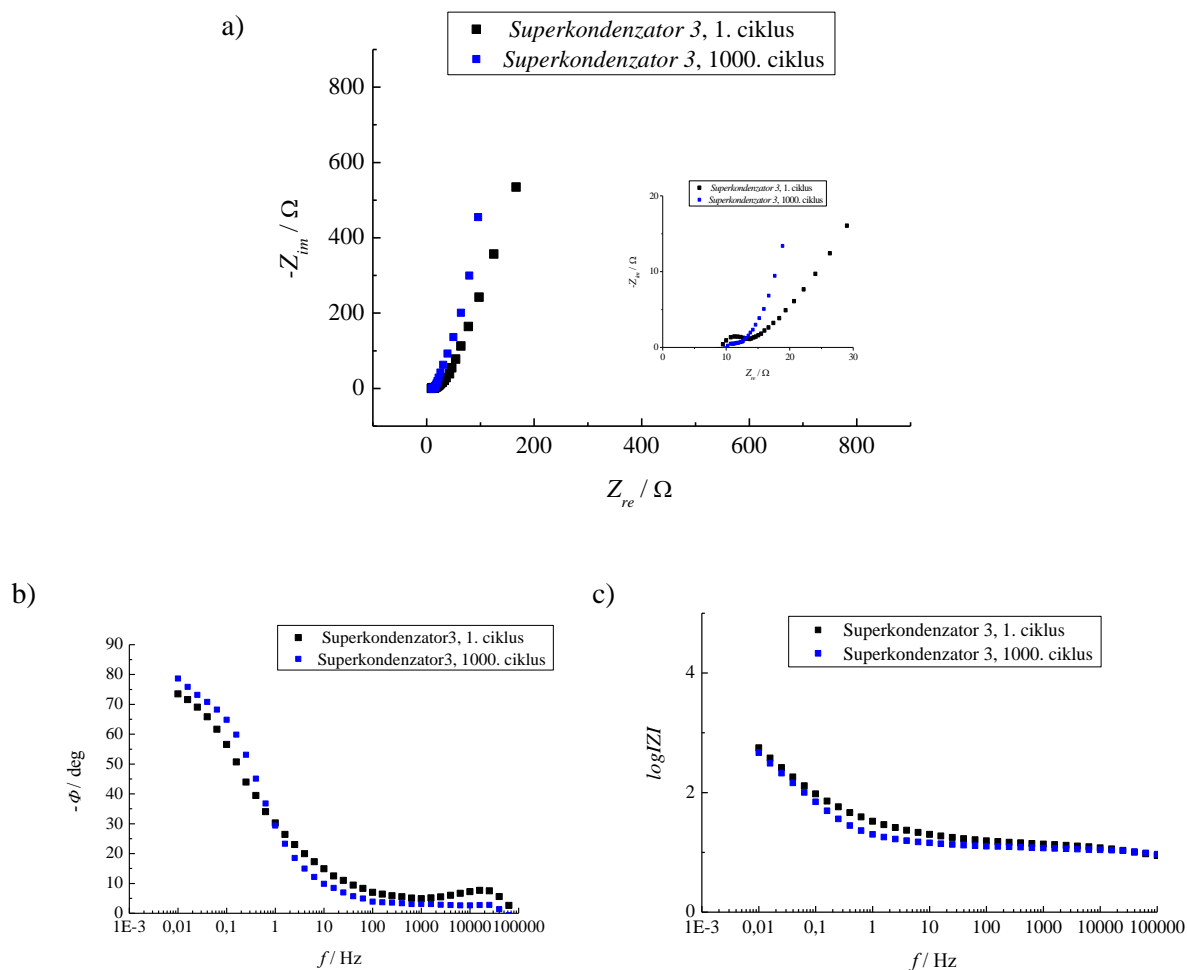
Slika 4.8. prikazuje rezultate mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije za *Superkondenzator 2* kod napona od 0 V. Na Nyquistovom dijagramu vidljiva je značajna promjena impedancije po imaginarnoj osi, te mala promjena impedancije po realnoj osi. *Superkondenzator 2* pokazuje karakteristično, ali ne i idealno ponašanje kondenzatora. Na slici 4.8. a) vidljiv je polukrug u području viših frekvencija za spektar zabilježen prije provedenog punjenja/pražnjenja, a nakon 1000. ciklusa spomenuti polukrug nije uočljiv.





Slika 4.8. Prikaz EIS rezultata mjerenja za *Superkondenzator 2* pri potencijalu 0 V; a) Nyquistov dijagram, b) i c) Bodeov dijagram

Spektar za *Superkondenzator 2* nakon 1000. ciklusa punjenja/pražnjenja pokazuje dodatnu vremensku konstantu u području niskih frekvencija te gubitak vremenske konstante u području niskih frekvencija (slika 4.8. b). Prije punjenja/pražnjenja spektar za *Superkondenzator 2* sadrži 3 vremenske konstante. Nakon 1000. ciklusa punjenja i pražnjenja mijenja se područje frekvencija kod kojih se javljaju vremenske konstante. Kao i u slučaju *Superkondenzatora 1* za spektar zabilježen prije punjenja/pražnjenja izražen je fazni kut u području visokih frekvencija. Fazni kut se približava vrijednosti od  $75^\circ$  što odgovara ponašanju superkondenzatora. Bodeov dijagram koji pokazuje ovisnost logaritma impedancije sa promjenom frekvencije za *Superkondenzator 2* također sadrži dvije linearne komponente koje odgovaraju omskom otporu i kondenzatoru.



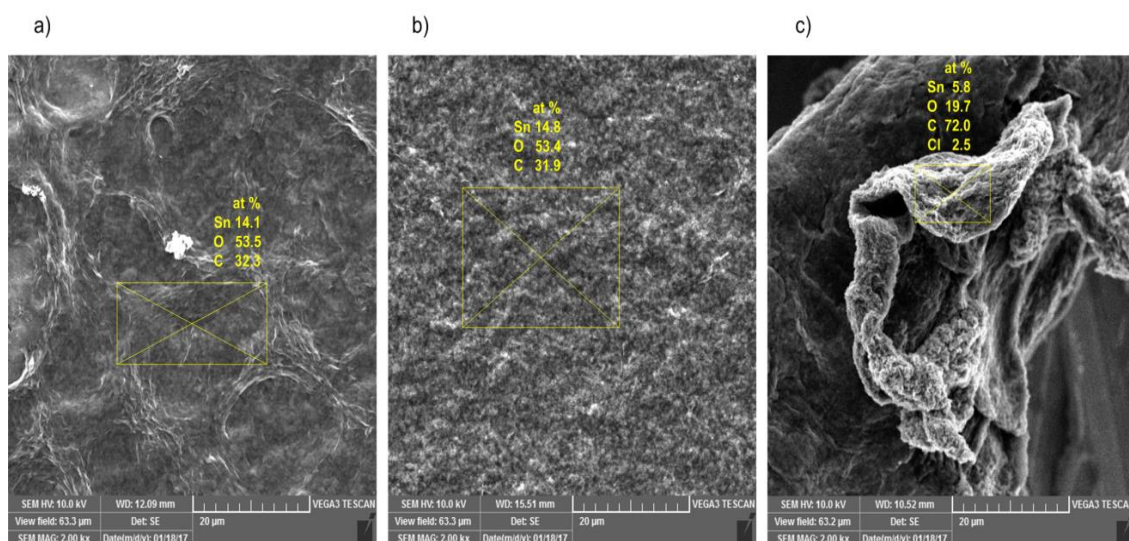
Slika 4.9. Prikaz EIS rezultata mjerenja za *Superkondenzator3* pri potencijalu 0V; a) Nyquistov dijagram, b) i c) Bodeov dijagram

Slika 4.9. prikazuje rezultate mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije za *Superkondenzator3* kod napona 0 V kao i za prva dva superkondenzatora. Na Nyquistovom dijagramu vidljiva je najznačajnija promjena imaginarne komponente impedancije te minimalna promjena impedancije po realnoj osi od sva tri superkondenzatora što odgovara karakterističnom, ali ne i idealnom ponašanju superkondenzatora. Na slici 4.9. a) vidljiv je polukrug u području visokih frekvencija koji se nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja gubi. Vremenska konstanta u području visokih frekvencija vidljiva je i na slici 4.9. b) kao i za prva dva superkondenzatora. Bodeov dijagram koji pokazuje ovisnost logaritma impedancije sa promjenom frekvencije za *Superkondenzator 3* također sadrži dvije linearne komponente koje odgovaraju omskom otporu i kapacitetu.

## 4.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM) I DETEKTOROM ZA ENERGIJSKI RAZLUČUJUĆU RENDGENSKU SPEKTROSKOPIJU (EDS)

### 4.2.1. Karakterizacija uzoraka dobivenih u mikrovalnom reaktoru

EDS analizom dokazano je kako sva tri kompozita sadrže određeni udio kositra, ugljika i kisika u strukturi. Najmanji udio kositra u kompozitnim materijalima, 5,8 at% sadrži *KOMPOZIT 3*. Osim toga ovaj uzorak sadrži i 2,5 at% klora koji se očito ugradio u strukturu oksida ili oksihidroksida tijekom sinteze. *KOMPOZIT 1* sadrži 14,1 at% Sn, dok najviši udio kositra, w= 14,8 at%, sadrži *KOMPOZIT 2*. EDS analiza navodi na zaključak kako su na površini grafena prisutne čestice kositar(IV)oksida. Vidljivo je da udio kositra na površini ovisi o metodi sinteze.

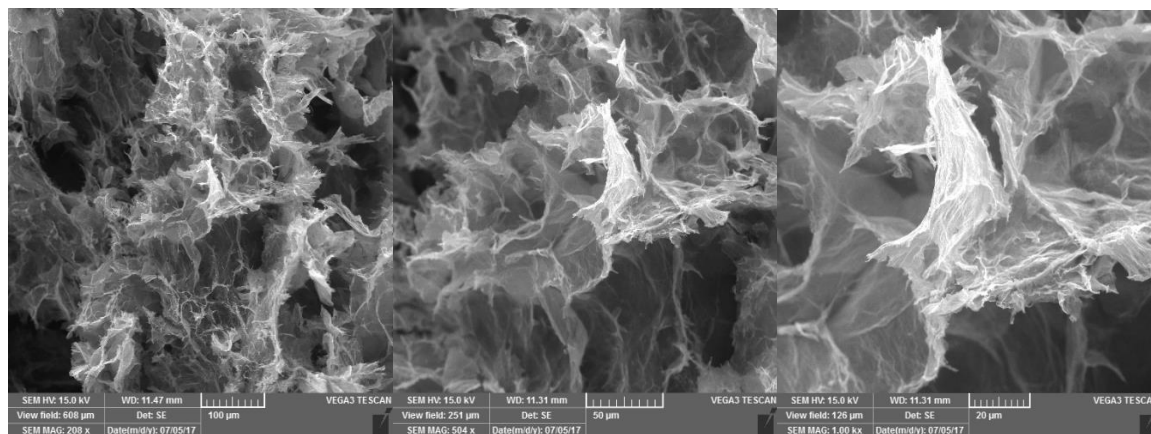


Slika 4.10. SEM/EDS analize dobivenih kompozitnih materijala za a) *KOMPOZIT 1*, b) *KOMPOZIT 2* i c) *KOMPOZIT 3*

Rezultati dobiveni korištenjem SEM metode (slika 4.10.) daju uvid u morfologiju ispitivanih uzoraka. Upravo morfologija uzoraka *KOMPOZIT1* i *KOMPOZIT3* snimljena sa SEM mikroskopom je pokazala njihovu glavnu razliku. Iako oba kompozita sadrže sličan postotak kositra u svojoj strukturi, vidljivo je kako se raspodjela čestica SnO<sub>2</sub> znatno razlikuje. Morfologija uzorka *KOMPOZIT 1* u znatnoj mjeri odgovara morfologiji GO (slika 4.10. a)) pa se može pretpostaviti da čestice SnO<sub>2</sub> ne pokrivaju u potpunosti površinu rGO, dok je kod

uzorka *KOMPOZIT 2* dobivena morfologija koju karakteriziraju sitne čestice odakle se pretpostavlja da je SnO<sub>2</sub> jednoliko raspoređen po površini (slika 4.10. b)). Kod uzorka *KOMPOZIT 3* uočava se struktura GO te je dobiven najmanji udio SnO<sub>2</sub> pa se može zaključiti da uzorak SnO<sub>2</sub> nije homogeno raspoređen po površini.

#### 4.2.2. Karakterizacija uzoraka dobivenih u hidrotermalnom reaktoru

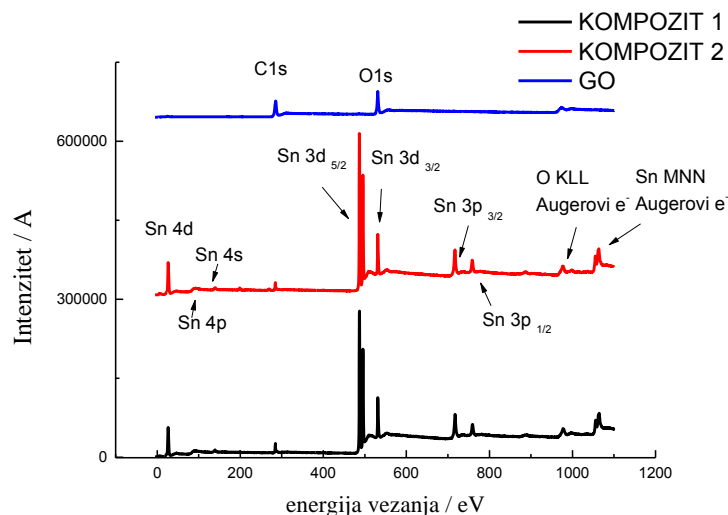


Slika . SEM analize dobivenog hidrogela – *KOMPOZIT 22*

Slika 4.11. prikazuje morfologiju uzorka aerogela *KOMPOZIT 22*. Na njima nije moguće jasno uočiti prisutnost kositra kao što je to slučaj na slici 4.10. b), ali se uočava porozna morfologija *KOMPOZIT 22* hidrogela.

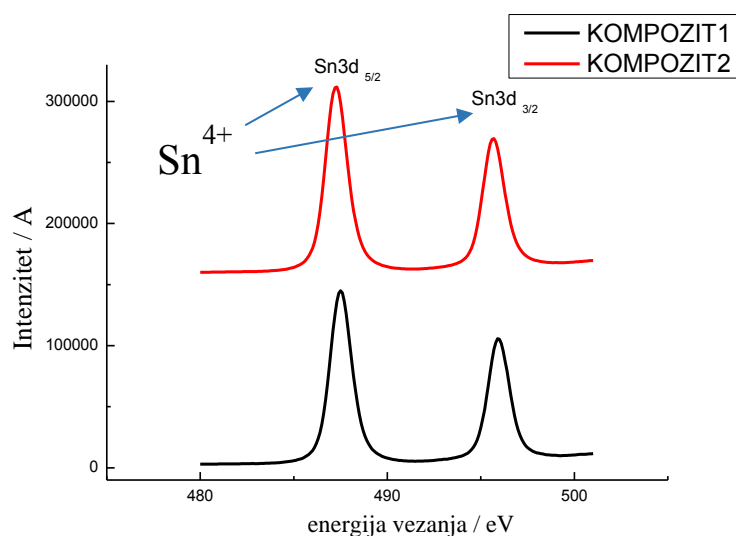
#### 4.3. ISPITIVANJE UZORAKA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS)

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom analizirani su uzorci *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i uzorci grafenova oksida (GO). Na slici 4.12. prikazan je XPS spektar za GO, *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* u širokom području energija vezanja.



Slika 4.12. XPS spektar za grafen oksid, *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* u širokom području energija vezanja

Analizom spektra vidljive su karakteristične rezonancije za C 1s i O 1s elektrone grafen oksida kod energija vezanja: 280 eV i 520 eV. U slučaju XPS spektra za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* vidljivo je kako su se energije koje odgovaraju energijama C 1s elektrona znatno smanjile intenzitetom u odnosu na XPS spektar za GO. Također došlo je do pojave rezonancija na energijama vezanja 490 i 510 eV koje odgovaraju kositrovim 3d elektronima, kao i rezonancije na energijama 710 i 750 eV koje odgovaraju energijama elektrona u 3p orbitalama Sn. Rezonancijama na energijama višim od 900 eV odgovaraju rezonancijama Auger elektronima atoma kisika i kositra.

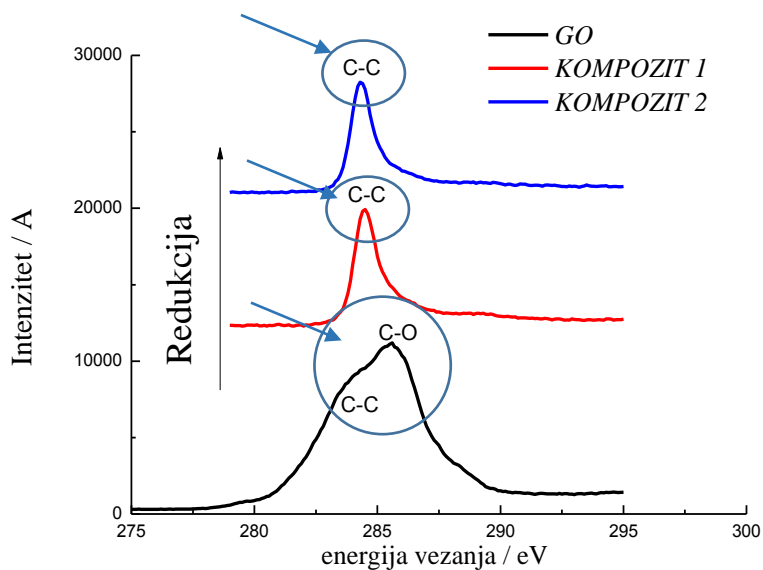


Slika 4.13. XPS spektar za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* u uskom području energija vezanja

Napravljena je analiza XPS spektra u uskom području energija za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* (slika 4.13.) gdje je dokazano kako elektroni koji odgovaraju kositrovim 3d orbitalama pripadaju četverovalentnom kositru.

Slika 4.14. prikazuje spektre energija vezanja dobivenih XPS metodom za C 1s elektrone za uzorak GO i za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* u uskom području energija. U slučaju grafen oksida spektar mu karakteriziraju dvije rezonancije kod 284,5 i 286,5 eV koje su odgovaraju C-C vezi i C-O skupinama. Pošto nije napravljena dekonvolucija za dobiveni spektar nije moguće ustvrditi o kojim je C-C i C-O vezama riječ .

U slučaju reduciranog uzorka energije koje odgovaraju C-O vezama se gube te su vidljive samo rezonancije koje odgovaraju C-C vezama čime je potvrđeno da je došlo do redukcije grafen oksida u grafen za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2*.

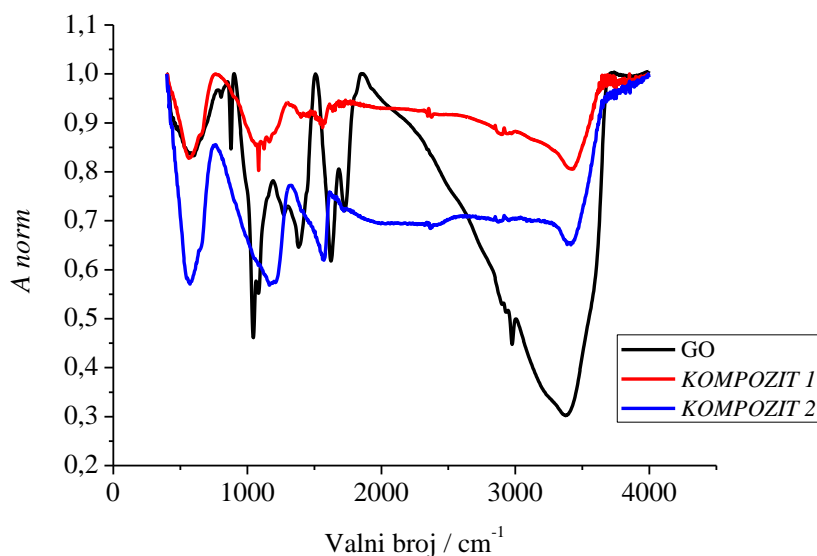


Slika 4.14. Spektri energija vezanja dobiveni XPS metodom za C 1s elektrone za uzorak GO i za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* u uskom području energija.

#### 4.4. KARAKTERIZACIJA UZORAKA FTIR SPEKTROSKOPIJOM

##### 4.4.1. Karakterizacija uzoraka dobivenih hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima

Napravljena je FTIR analiza uzoraka za grafen oksid (GO) i FTIR analiza za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* (slika 4.15.). Kod FTIR spektra GO može se uočiti više adsorpcijskih maksimuma. Rastezna vibracijska hidroksilne skupine (-OH) rezultat je pojave širokog apsorpcijskog maksimuma na valnoj duljini  $3382\text{ cm}^{-1}$ . Valencijska vibracija C-O skupina karakterističnih za fenole, alkohole i vodu najčešće se javljaju u području valnih brojeva od  $3000$  do  $3650\text{ cm}^{-1}$  što je vidljivo kod FTIR spektara za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2*. Nadalje vidljive su karakteristične vrpce na oko  $1720\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama karbonilnih grupa (-C=O), dok maksimum na vibracijama oko  $1600\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju rasteznim vibracijama asimetričnih C=C veza.



Slika 4.15. FTIR spektar za uzorke GO, *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2*

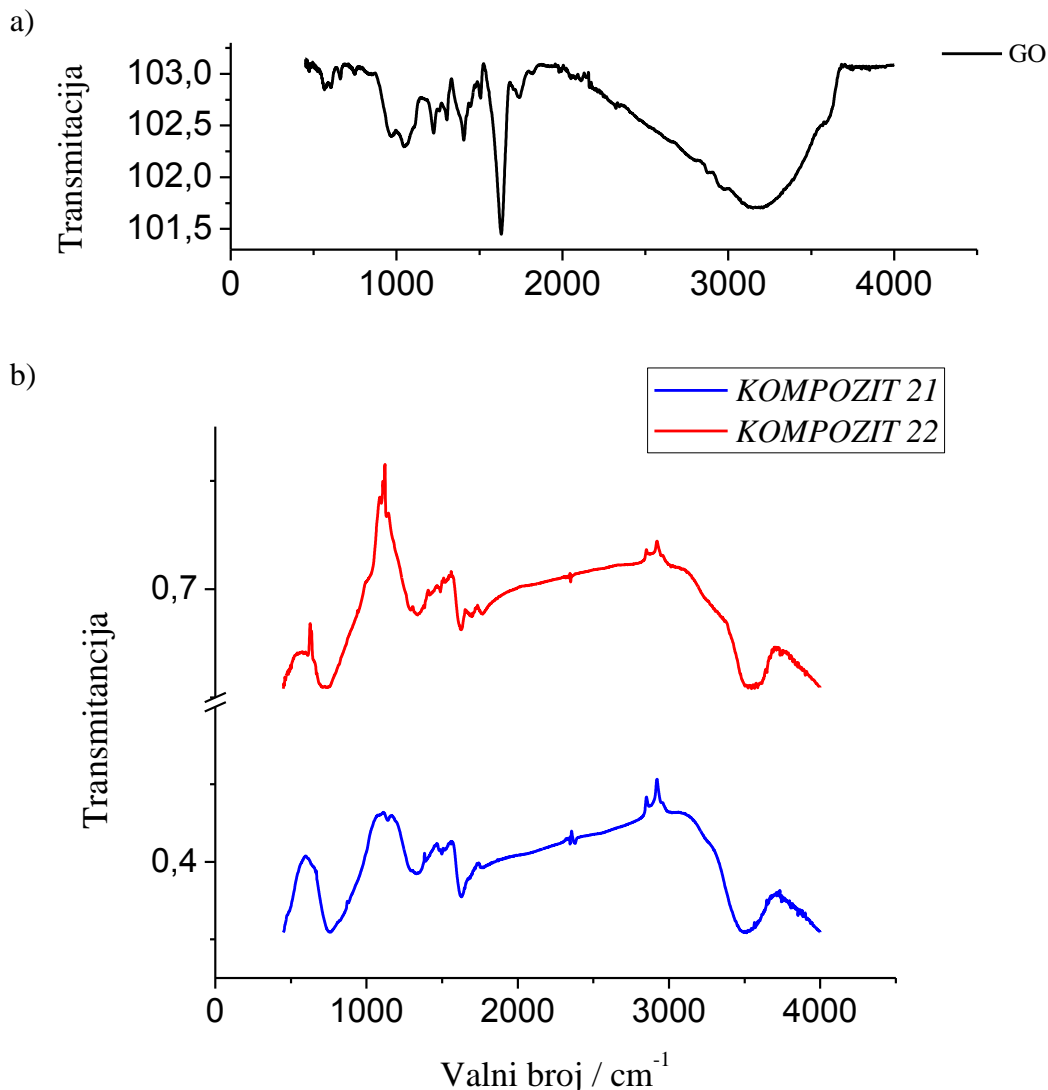
Karakteristični maksimumi za  $-C-O$  skupinu pojavljuju se u obliku dubleta u području  $950 - 1260 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na postojanje epoksidnih i hidroksilnih skupina unutar strukture grafen oksida. Nadalje maksimum koji se pokazuje na  $1272 \text{ cm}^{-1}$  odgovara eterskoj skupini ( $-C-O-C-$ ), dok je maksimum na  $1382 \text{ cm}^{-1}$  karakterističan za etere. Vrpce zabilježene u području valnih brojeva oko  $1500 \text{ cm}^{-1}$  za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* odgovaraju  $C=C$  vezama unutar strukture grafena. Vrpca u području  $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  za sve uzorke koji su ispitivani odgovaraju eterima. Adsorpcijski maksimum karakterističan za  $-Sn-O-$  vezu vidljiv je za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* na  $580 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.2. Karakterizacija dobivenih aerogelova

Na spektru koji odgovara GO vidljivi su karakteristični maksimumi na  $1370 \text{ cm}^{-1}$  koji odgovaraju rasteznim vibracijama hidroksilne skupine. Blago izraženi maksimumi na  $2875$  i  $2955 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju asimetričnim i simetričnim metilnim skupinama koji se obično javljaju u području valnih brojeva između  $2800$  i  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Adsorpcijski maksimum na  $1755 \text{ cm}^{-1}$  odgovara



rasteznim vibracijama karbonilne skupine.  $1632\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju rasteznim vibracijama asimetričnih C=C veza.

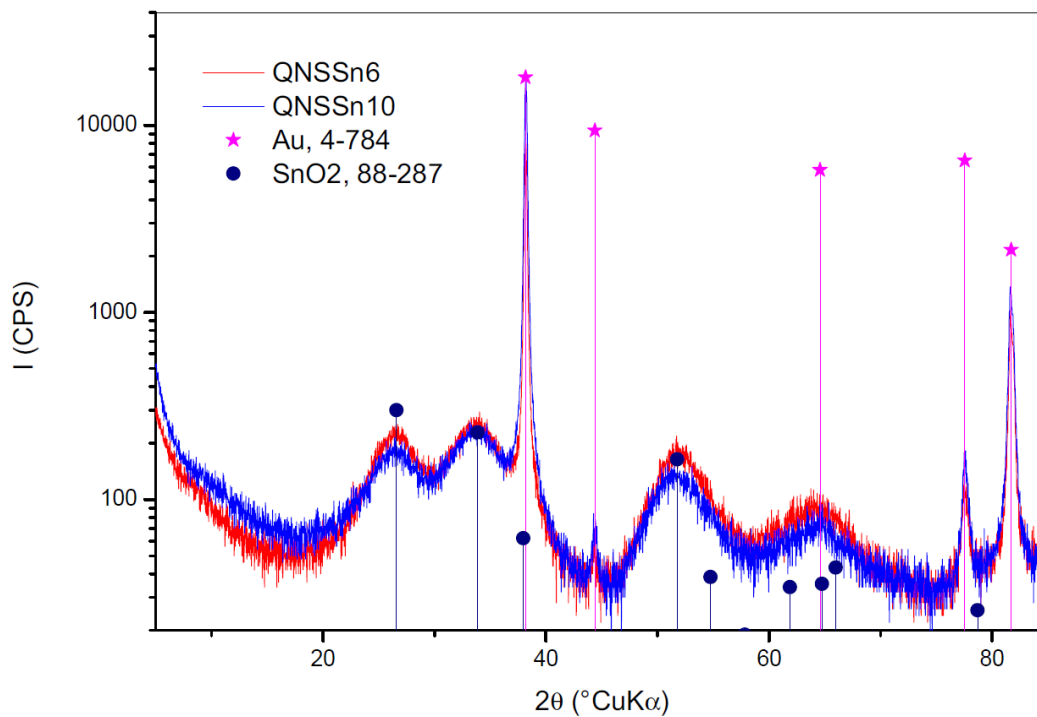


Slika 4.16. pokazuje FTIR spektre uzoraka GO i *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22*.

Rastezna vibracijska hidroksilne skupine (-OH) vidljiva je i za *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22* u vidu apsorpcijskih maksimuma na valnim duljinama  $3513$  i  $3533\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje da nije došlo do potpune redukcije GO u rGO. Nadalje karakteristični pikovi na  $1620$  i  $1630\text{ cm}^{-1}$  za *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22* odgovaraju rasteznim vibracijama C=C veza prisutnih u strukturi grafena. Vidljiva je i C-O veza koja se uočava za *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22* na apsorpcijskim maksimumima  $1320$  i  $1340\text{ cm}^{-1}$ . U području „otiska prsta” vidljivi su apsorpcijski maksimumi na  $722$  i  $757\text{ cm}^{-1}$  koji su karakterističan za -Sn-O- vezu za *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22*.

#### 4.5. KARAKTERIZACIJA UZORAKA RENDGENSKOM DIFRAKCIJOM (XRD)

Kako bi se dodatno potvrdila kristalna struktura dobivenih kompozita i napravila još kvalitetnija strukturalna karakterizacija dobivenih kompozita ispitana je i XRD metodom za uzorke *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2*.



Slika 4.17. Difrakcijska slika/rentgenogram s logaritamskom skalom za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2*

Provedbom rendgenske difrakcije za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* na slici 4.17. prikazan je difraktogram uzoraka s logaritamskog skalom gdje se mogu uočiti vrlo mali maksimumi zlata. Osim toga moguće je vidjeti SnO<sub>2</sub> čije je faze u cijelom uzorku izuzetno malo.

Dobiveni karakteristični maksimumi  $2\theta = 26,5; 33,7; 38,00; 51,7$  i  $64,8$  °CuK $\alpha$  odgovaraju kositar (IV) oksidu.

## 5. RASPRAVA

U novije vrijeme zahtjevi vezani uz gospodarenje energijom postaju sve stroži te sve više dolazi do izražaja potreba za korištenje obnovljivih izvora energije. Slijedno tome postavljena su velika očekivanja i od uređaja za pohranu energije. Novija istraživanja uređaja za pohranu energije i njene konverzije fokusirana su na smanjenje troškova proizvodnje, uz korištenje ekološki prihvatljivih materijala, a da pritom kvaliteta proizvoda bude što veća. Bitno je da slijede brzi tehnološki rast i razvoj tržišta hibridnih električnih vozila i mobilnih elektroničkih uređaja. Prvenstveno se pridaje značaj superkondenzatorima, odnosno elektrokemijskim kondenzatorima visoke specifične snage i energije. Superkondenzatori su veoma značajni zbog dugog vijeka trajanja i mogućnosti brze pohrane i isporuke velike količine energije, primjerice prilikom naglog kočenja. Dizajn aktivnog materijala za elektrode superkondenzatora unaprijedio bi se korištenjem kompozitne elektrode grafena i pseudokapacitivnog materijala. [36]

Dokazano je kako su metalni oksidi poput  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{SnO}_2$ , sa svojim pseudokapacitivnim redoks reakcijama, pogodni za primjenu u superkondenzatorima. Pseudokapacitet, faradejski proces koji uključuje površinske ili redoks reakcije čiji odziv je sličan odzivu nabijanja/izbijanja dvosloja, karakterizira ga postizanje visokih gustoća energije i dugi vijek trajanja aktivnog materijala. [37]

Grafen (rGO) je dvodimenzionalni, nanostrukturirani monoatomni sloj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma posloženih u heksagonalnu strukturu. Zbog svojih iznimnih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava te velike specifične površine i kemijske stabilnosti mogao bi značajno poboljšati proces izmjene i pohrane energije u superkondenzatorima.

Stabilnu suspenziju grafena iz grafenovog oksida moguće je prirediti na mnogobrojne načine, a u novije vrijeme najzastupljeniji su postupci: termalni, elektrokemijski, kemijski, hidrotermalni, mikro mehaničko raslojavanje, kemijska depozicija pare i epitakcijalni rast. Jedna od značajnijih i relativno jeftinih metoda proizvodnje grafena je kemijska sinteza iz grafita čiji najzahtjevniji korak je upravo redukcija GO u rGO. Proizvodnja monoatomnih slojeva grafena pokazala se veoma zahtjevnom upravo zbog tendencije grafena ka aglomeraciji. [5 - 7]

Upotreba grafenskih listova kao podloge pseudokapacitivnim materijalima na vidjelo donosi sinergijsko djelovanje ova dva materijala. Upotrebom kompozitnog materijala grafen/pseudokapacitivni materijal omogućava se optimizacija ionske i elektronske vodljivosti

kod metalnih oksida, održava se velika specifična površina grafena sprječavanjem aglomeracije grafenskih listova uslijed čega dolazi do povećanja specifičnog kapaciteta aktivnog materijala. [37]

U ovom radu provedena je u jednom koraku sinteza SnO<sub>2</sub> čestica i hidrotermalna redukcija grafenova oksida (GO) u grafen (rGO), gdje je kao reducens korišten Sn<sup>2+</sup> zbog malog elektronskog afiniteta kojeg posjeduje. Iako SnCl<sub>2</sub> ima nešto nižu djelotvornost u odnosu na klasične reducense, ekološki je puno prihvatljiviji, relativno jeftin i lako dostupan, a osim toga njegovo prisustvo može spriječiti aglomeraciju grafena.

Svrha ovog rada bila je priprema i karakterizacija kompozitnog materijala grafen/SnO<sub>2</sub> hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima i hidrotermalnom sintezom. Cilj ovog rada ujedno je bio i priprava i karakterizacija superkondenzatora temeljenog na dobivenim kompozitnim materijalima. Uvid u morfologiju i strukturu dobivenih kompozitnih materijala te njihova karakterizacija napravljena je korištenjem brojnih metoda: cikličke voltametrije (CV), elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), fotoelektronskom spektroskopijom rendgenskih zraka (XPS), FTIR spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom (XRD).

Korištenje hidrotermalnog postupka sinteze rGO/SnO<sub>2</sub> omogućava kontrolu nad reaktivnosti, selektivnosti i topivosti te provedbu sinteze u zatvorenom sustavu čime je onemogućeno otpuštanje reakcijskih produkata u okolinu, omogućena je dimenzijska i morfološka kontrola raspodjele čestica. Provedba hidrotermalne sinteze potpomognute mikrovalovima dodatno omogućava jednoliku i istovremeno zagrijavanje cijele reakcijske smjese, bržu deprotonaciju kositar hidroksida u SnO<sub>2</sub> te se znatno se skraćuje vrijeme trajanja reakcije. [13 - 15]

Hidrotermalna sinteza potpomognuta mikrovalovima rGO/SnO<sub>2</sub> provedena je korištenjem različitog omjera masa SnCl<sub>2</sub>/GO te korištenjem različitih procedura otapanja SnCl<sub>2</sub> kako bi se usporila hidroliza Sn<sup>2+</sup> iona te osigurala što bolja interakcija GO i Sn<sup>2+</sup>. (Tablica 3.2.). Zagrijavano je trajalo tijekom 5 minuta na 60-70°C pri čemu su dobiveni *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i *KOMPOZIT 3* u obliku suspenzija.

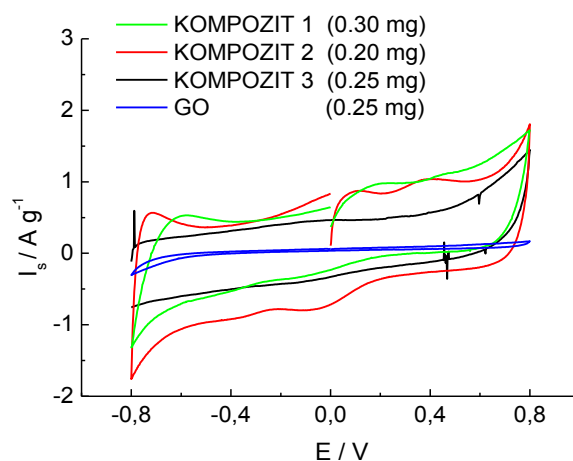
Kapacitivna svojstva uzoraka ispitana su korištenjem metode cikličke voltametrije što je prikazano na slikama 4.1.. Provedbom cikličke voltametrije dokazana su dobra kapacitivna svojstva za sve ispitane kompozite te su izračunate vrijednosti specifičnog kapaciteta od 3,51 do 93,0 Fg<sup>-1</sup> pomoću izraza 5.1. (tablica 4.1) Na slici 5.1. se uočava da su struje GO znatno niže u odnosu na struje kompozita što je dokaz da je redukcija GO provedena uspješno. Naime,

redukcijom grafenova oksida dolazi do regeneracije  $sp^2$  domena i povećanja električne provodnosti, a samim time rastu struje nabijanja dvosloja.

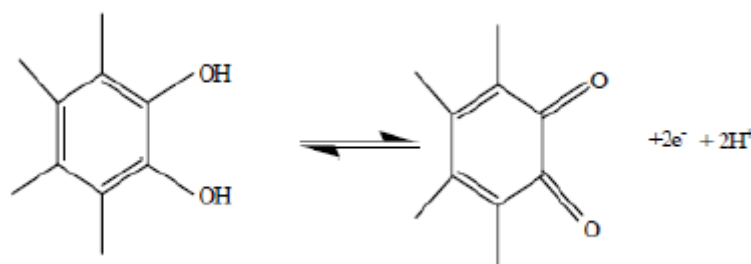
$$C_s = \frac{\int_{E_{poc}}^{E_{kon}} I dE}{2vm(E1-E2)} \quad (5.1.)$$

gdje je  $C_s$ ,  $F g^{-1}$ , specifični kapacitet,  $I$  je struja, A,  $E_{poc}$  je početni potencijal, V,  $E_{kon}$  je konačni potencijal, V,  $v$  je brzina promjene potencijala,  $V s^{-1}$ ,  $m$  je masa kompozita (rGO/SnO<sub>2</sub>), g. Dobivene vrijednosti  $C_s$  prikazane su u tablici 4.1. gdje je vidljivo kako smanjenjem mase nanesenog aktivnog materijala vrijednosti  $C_s$  rastu jer je elektrolitu olakšan pristup elektrolita aktivnom materijalu što je neophodno za nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja te odvijanje redoks reakcije SnO<sub>2</sub> što predstavljaju temeljni mehanizam skladištenja naboja. [38]

Za sve kompozite dobivene su konstantne vrijednosti struja u širokom području potencijala što je posljedica kapacitivnog ponašanja grafena kao što je prikazano na slici 5.1. Također za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* dobiven je anodni strujni vrh i izražen porast struje u katodnom području na potencijalima nižim od -0,6 V koji pokazuju pseudokapacitivni doprinos SnO<sub>2</sub>. [38, 39] Također formiraju se strujni vrhovi na oko 0 V što se može povezati s redoks reakcijom transformacije kateholne strukture u *o*-kinoidnu (slika 5.2.) što je dokaz zaostalih kisikovih skupina na grafenu.



Slika 5.1. Ciklički voltamogram GO i kompozitnih materijala dobivenih hidrotermalnom redukcijom potpomognutom mikrovalovima



Slika 5.2. Prikaz redoks reakcijom transformacije kateholne strukture u *o*-kinoidnu

Porast struje u području pozitivnih potencijala objašnjava se oksidacijom ugljika. Pseudokapacitivni doprinos  $\text{SnO}_2$  kod potencijala negativnijih od  $-0,6$  V nije se razvijao jednako za sve kompozite. Najviše je izražen za *KOMPOZIT 2*, (slika 5.1.), a najmanje za *KOMPOZIT 3* što znači da je kod *KOMPOZITA 2* najveći doprinos pseudokapacitivnih svojstava  $\text{SnO}_2$  ukupnim strujama dobiven kod *KOMPOZITA 2*. Isto tako kod *KOMPOZITA 2* prosječno su zabilježeni najveći specifični kapaciteti (tablica 4.1.).Stoga se kao najbolji pristup sintezi pokazao postupak kojim je dobiven *KOMPOZIT 2*.

Iz rezultata dobivenih korištenjem SEM metode (slika 4.10) uočava se da je raspodjela  $\text{SnO}_2$  čestica po površini rGO znatno homogenija za *KOMPOZIT 2* u odnosu na ostale kompozite što utječe na kvalitetu samog kompozitnog materijala odnosno na vrijednosti  $C_s$ . Kod *KOMPOZITA 1* i *KOMPOZITA 2* uočava se struktura karakteristična za grafen dok se kod *KOMPOZITA 1* ističu čestice karakteristične za  $\text{SnO}_2$  jednoliko raspoređene po cijeloj površini uzorka. EDS analizom dobivenih uzoraka utvrđeno je kako sva tri kompozita sadrže Sn, C i O u svojoj strukturi. *KOMPOZIT 3* sadrži najmanji udio Sn od 5,8%, dok *KOMPOZIT 2* sadrži najveći udio Sn od 14,8%. *KOMPOZIT 1* sadrži nešto niži postotak Sn u svojoj strukturi u odnosu na *KOMPOZIT 2*. S obzirom da je kod *KOMPOZITA 2* dobiven najveći udio  $\text{SnO}_2$  te je najhomogenija raspodjela kositra pretpostavilo se da su iz navedenih razloga dobivena najbolja kapacitivna svojstva kod ovog kompozita.

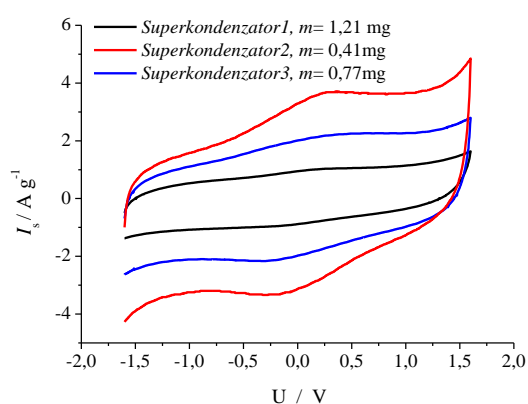
Napravljena je i FTIR analiza uzoraka za GO, *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* gdje je za sva tri uzorka vidljive rastezna vibracija hidroksilne skupine (-OH) na valnoj duljini  $3382\text{ cm}^{-1}$ . Nadalje za GO vidljive su karakteristične vrpce na oko  $1720\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama karbonilnih grupa (-C=O) i maksimum na vibraciji oko  $1600\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara rasteznim vibracijama C=C veza, oba karakteristična maksimuma gube se i nisu uočljiva za *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* što je dokaz da je došlo do eliminacije navedenih kisikovih funkcionalnih skupina prilikom redukcije GO. Vrpce zabilježene u području valnih brojeva oko  $1500\text{ cm}^{-1}$  za

*KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* odgovaraju C=C vezama unutar strukture grafena. Uz to uočljiv je i apsorpcijski maksimum karakterističan za -Sn-O- vezu kod *KOMPOZITA 1* i *KOMPOZITA 2* na  $580\text{ cm}^{-1}$  što je jedan od dokaza da je došlo do sinteze kositar(IV)oksida. Nadalje, provedena je XPS analiza uzoraka za GO, *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* u širokom području energija vezanja (slika 4.12.) gdje je dokazana pojava karakterističnih energija koje odgovaraju Sn, C i O. Karakteristične vrpce C 1s i O 1s orbitala različito su izražene kod GO i ispitanih kompozita. Napravljena je analiza uzorka u užem području energija (slika 4.13.) pri čemu je dokazano da je u uzorku prisutan  $\text{Sn}^{4+}$  ion što nas upućuje na to da je došlo do oksidacije  $\text{Sn}^{2+}$  u  $\text{Sn}^{4+}$ . Ujedno je napravljena i XPS analiza uzoraka za C 1s elektrone za GO, *KOMPOZIT 1* i *KOMPOZIT 2* (slika 4.14.) u uskom području energija. GO spektar karakteriziraju dvije rezonancije na 284,5 i 286,5 eV koje su odgovaraju C-C vezi i C-O skupinama. Za ispitane kompozite energija koja odgovara C-O skupinama se gubi, čime je potvrđeno da je došlo do redukcije GO u rGO. Provedbom rendgenske difrakcije dokazano je kako je kositar preveden u kositar(IV)oksid, a ne neki drugi oksid-hidridni oblik s kositrom oksidacijskog broja +4 (slika 4.17.)

Provedena je hidrotermalna sinteza kompozita rGO/SnO<sub>2</sub> kako bi se dobili uzorci u obliku hidrogelova (Tablica 3.3.) što uvelike olakšava ispiranje i izolaciju uzoraka prije provedenih mjerenja. Hidrotermalnoj sintezi pristupalo se korištenjem tri različita postupka čime su dobiveni *KOMPOZIT 21*, *KOMPOZIT 22*, *KOMPOZIT 22 s Pt-mrežicom* i *KOMPOZIT 23*. Sastavljena su tri superkondenzatora iz dobivenih hidrogelova: *Superkondenzator 1 (KOMPOZIT 21)*, *Superkondenzator 2 (KOMPOZIT 23)* i *Superkondenzator 3 (KOMPOZIT 22)*. Kapacitivna svojstva superkondenzatora s navedenim uzorcima ispitana su korištenjem cikličke voltimetrije što je prikazano na slici 4.2. i 5.3. i elektrokemijske impedancijske spektroskopije što je prikazano na slikama 4.7. – 4.9. U oba slučaja provedeno je ispitivanje u dvoelektrodnom sustavu. Za sve ispitane superkondenzatore zabilježene su visoke struje u ispitivanom području potencijala što je karakteritika materijala koji pokazuju dobra kapacitivna svojstva. Visoke struje posljedica su kapacitivnog ponašanja grafena i pseudokapacitivnog ponašanja SnO<sub>2</sub>. Izračunati su specifični kapaciteti aktivnih materijala u ispitivanim superkondenzatorima prema formuli ( 5.1.)

Vrijednosti  $C_s$  dobivene iz cikličkog voltamograma za dvoelektrodni sustav su veće u odnosu na vrijednosti dobivene tijekom ispitivanja uzoraka u troelektrodnom sustavu. Vrijednosti  $C_s$  dobivene izračunom iz cikličkih voltamograma na slici 5.3., tablici 4.2. iznose 19,37 – 55,92 F g<sup>-1</sup>. Najveće vrijednost je dobivena za *Superkondenzator 3*, a najmanja za *Superkondenzator 1*.

*Superkondenzator 1* je sadržavao kompozit s većom količinom kositra kod kojeg je nastala spužva lošijih mehaničkih svojstava pa je kao posljedica dobiveno lošije kapacitivno svojstvo. Lošija mehanička svojstva su dobivena jer velika količina SnO<sub>2</sub> otežava interakciju grafenskih listova koja je nužna za nastajanje hidrogela. Kod *Superkondenzator 3* su dobivena najbolja svojstva jer je kompozitni hidrogel (KOMPOZIT 22) sadržavao manje kositra. U slučaju navedenog hidrogela pokušalo se provesti sintezu uz prisustvo Pt mrežice kako bi se nastali materijal ispitao direktno u troelektrodnom sustavu. Međutim prisustvo mrežice je spriječilo sintezu kvalitetnog hidrogela te se hidrogel odvojio od mrežice zbog čega nije bilo moguće provesti navedeno.



Slika 5.3. Ciklički voltamogrami pripremljenih superkondenzatora u rasponu napona -1,6 – 1,6V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>

Nadalje, vrijednosti  $C_s$  izračunate iz krivulja pražnjenja superkondenzatora (Tablica 4.3.) iznose 16,89 – 57,72 Fg<sup>-1</sup> što je slično vrijednostima dobivenim u cikličkoj voltametriji. Izračunate su vrijednosti specifičnih energija superkondenzatora pomoću relacije(2.14) i dobivene su vrijednosti  $W_s$  variraju 17,03 – 54,17 Ws g<sup>-1</sup>.

U dvoelektrodnom sustavu se očekuje niža vrijednost specifičnog kapaciteta s obzirom da se u dvoelektrodnom sustavu ukupni kapacitet superkondenzatora računa prema relaciji:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (6.11)$$

Gdje je  $C$  ukupni kapacitet superkondenzatora,  $C_1$  kapacitet jedne elektrode, a  $C_2$  kapacitet druge elektrode. Stoga kapacitet superkondenzatora zapravo odgovara polovini  $C_s$  pojedine elektrode. Iz navedenog se može zaključiti da su vrijednosti  $C_s$  izračunate za superkondenzator



(dvoelektrodni sustav (tablica 4.2. i tablica 4.3) veće su u odnosu na vrijednosti  $C_s$  izračunatih za uzorke dobivene u mikrovalnom reaktoru (tablica 4.1.) koji su ispitani u troelektrodnom sustavu. Ispitani hidrogelovi pokazuju bolja kapacitivna svojstva od kompozita ispitanih u troelektrodnom sustavu jer nisu bili podloženi uvjetima sušenja pri čemu dolazi do smanjenja specifične površine aktivnog materijala i agregacije grafenskih listova.

Dobiveni superkondenzatori su ujedno ispitani i metodom kronopotencijometrije podvrgavajući ih 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora. Tijekom punjenja i pražnjenja uz gustoće struja  $0,83 - 2,44 \text{ A g}^{-1}$  praćen je odziv napona za sva tri superkondenzatora. S obzirom da kompoziti nisu sušeni prije ispitivanja nije bilo moguće precizno odrediti masu aktivnog materijala, već je količina hidrogela procijenjena vizualno, a precizna masa je određena nakon ispitivanja i kretala se u granicama od  $0,41 - 1,21 \text{ mg}$ . Zbog toga postoje razlike u strujama kod kojih je provođeno punjenje i pražnjenje. Napon kontinuirano pada tijekom pražnjenja što je karakteristika superkondenzatora. Nije dobivena u potpunosti linearna ovisnost zbog odvijanja redoks reakcija koje su također zabilježene u cikličkom voltamogramu gdje dolazi do formiranja strujnih vrhova na oko  $0 \text{ V}$ .

Nadalje ispitan je utjecaj primjene različitog pritiska elektrode na specifični kapacitet superkondenzatora. Naime jedna od bitnih stvari koje utječu na vrijednosti  $C_s$  jest i kontaktni otpor koji varira s jačinom pritiska. Određen je specifični kapacitet superkondenzatora prije i nakon stezanja iz cikličkog voltamograma (slika 4.3.) te su dobiveni rezultati prikazani u tablici 4.4. i iznose  $18,47$  i  $21,22 \text{ F g}^{-1}$ . Većim pritiskom na elektrode postiže se bolji kontakt, odnosno manji kontaktni otpor čime je olakšana izmjena naboja na površini elektroda. Stoga se može zaključiti da je bitan čimbenik za svojstva superkondenzatora osim aktivnog materijala i izvedba superkondenzatora..

Za sve ispitane superkondenzatore praćena je promjena kapaciteta tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja (slika 4.4.), otpora samopražnjenja (slika 4.5.) i unutarnjeg otpora (slika 4.6.). Svi ispitani superkondenzatori pokazuju pad kapaciteta tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Za *Superkondenzator 3* možemo uočiti kako je pad kapaciteta blaži od pada kapaciteta za *Superkondenzator 2*, a izraženiji nego za *Superkondenzator 1*. Međutim ispitivanja cikličke voltimetrije su pokazala da kapacitet raste nakon niza uzastopnih punjenja/pražnjenja. Iz toga se može zaključiti da tijekom ispitivanja nije došlo do razgradnje materijala. Najvjerojatnije je tijekom kronoamperometrijskih ispitivanja došlo promjena u polarizaciji elektrode pa se mijenja potencijal elektrode i dobiveni napon. U cikličkim voltamogramima se uočava da je nakon ispitivanja izraženiji strujni vrh kod  $0 \text{ V}$ .

Tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora praćena je promjena otpora samopražnjenja. Kod svih superkondenzatora dolazi do porasta otpora samopražnjenja s povećanjem broja ciklusa. Otpor samopražnjenja određuje se iz promjene napona napunjenog superkondenzator ostavljenog pri otvorenom krugu. Napon se može smanjiti zbog lokalnih kratkih spojeva ili ako u otopini postoji tvar koja može reagirati na elektrodi. Najčešće se na elektrodi reducira kisik prisutan u elektrolitu. Očito je da s vremenom dolazi do stabilizacije sustava, a nečistoće su ireverzibilno reagirale što je razlog porasta napona samopražnjenja s vremenom.

Unutarnji otpor (slika 4.5.) pada s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja za *Superkondenzator1* i *Superkondenzator3*. Takvo ponašanje se inače zapaža tijekom ispitivanja superkondenzatora i može objasniti time da ioni s vremenom lakše putuju kroz separator jer se uspostavljaju stabilni kanali za njihov prolaz, ali isto tako uspostavlja se bolji kontakt između podloge staklastog ugljika i hidrogela. Takvo ponašanje se inače zapaža tijekom ispitivanja superkondenzatora te se može objasniti time da ioni s vremenom lakše putuju kroz separator jer se uspostavljaju stabilni kanali za njihov prolaz, ali isto tako uspostavlja bolji kontakt između podloge staklastog ugljika i hidrogela.

Superkondenzatori su ispitani i metodom EIS gdje je za sve superkondenzatore dokazano ponašanje karakteristično kondenzatorima, ali ne idealno. Na Niquistovom i Bodeovom dijagramu (Slika 4.7.-4.9.) prikazani su rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije za *Superkondenzatorc1*, *Superkondenzator 2* i *Superkondenzator 3*. Iz dobivenih rezultata se uočava da u slučaju *Superkondenzatora1* i *Superkondenzators 2* nakon 1000 ciklusa ispitivanja dolazi do pada ukupne impedancije,  $\log|Z|$ , (slika 4.6. c, 4.7. c, i 4.8. c) što je posljedica porasta kapaciteta i smanjenja unutarnjeg otpora. Smanjenje unutarnjeg otpora je vidljivo po smanjenju realne komponente impedancije u Nyquistovom dijagramu (slika 4.6. a, 4.7. a, i 4.8. a). Ovaj rezultat je u suglasnosti s rezultatima cikličke voltametrije gdje je dobiven porast struja nakon 100 ciklusa punjenja/pražnjenja. Nakon 1000 ciklusa ispitivanja javlja se i nova vremenska konstanta (slika 4.6. b, 4.7. b, i 4.8. b) koja se može povezati sa strujnim vrhom u cikličkom voltamogramu koji postaje više izražen nakon testiranja superkondenzatora.

Napravljene su SEM snimke uzorka aerogela *KOMPOZIT 22* (slika 4.11.). Na njima nije moguće jasno uočiti prisutnost kositra kao što je to slučaj na slici 4.10. b) za *KOMPOZIT 2*, ali se uočava porozna morfologija *KOMPOZIT 22* hidrogela što opravdava visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta spomenutog uzorka.

Ujedno je i napravljena FTIR analiza za uzorak GO, za *KOMPOZIT 21* i za *KOMPOZIT 22*. Na spektru koji odgovara GO vidljivi su karakteristični maksimumi na  $1370\text{ cm}^{-1}$  koji odgovaraju rasteznim vibracijama hidroksilne skupine. Adsorpcijski maksimum na  $1755\text{ cm}^{-1}$  odgovara rasteznim vibracijama karbonilne skupine.  $1632\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju rasteznim vibracijama C=C veza. Rastezna vibracijska hidroksilne skupine (-OH) vidljiva je i za *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22* što ukazuje da nije došlo do potpune redukcije GO u rGO. Pojavljuje se intenzitet na maksimumima  $1620$  i  $1630\text{ cm}^{-1}$  što odgovara rasteznim vibracijama C=C veza prisutnih u strukturi grafena. U području „otiska prsta” vidljivi su apsorpcijski maksimumi na  $722$  i  $757\text{ cm}^{-1}$  koji su karakterističan za -Sn-O- vezu za *KOMPOZIT 21* i *KOMPOZIT 22* čime je dokazano da je došlo do sinteze kompozitnog materijala rGO/SnO<sub>2</sub>.

## 6. ZAKLJUČAK

- ❖ Hidrotermalnom redukcijom i potpomognutom mikrovalovima moguće je provesti redukciju GO u rGO kao i istovremenu sintezu SnO<sub>2</sub> čestica
- ❖ Hidrotermalnim postupkom moguće je dobiti grafenske hidrogelove. Prednost hidrogelova je ponajviše činjenica da uzorak nije potrebno sušiti prije ispitivanja već se direktno ugrađuje u superkondenzator.
- ❖ Provedbom metode cikličke voltametrije dokazano je da se odziv sastoji od pseudokapacitivnih svojstava SnO<sub>2</sub> i kapacitivnih svojstva grafena.
- ❖ Vrijednosti specifičnog kapaciteta za *KOMPOZIT 1*, *KOMPOZIT 2* i *KOMPOZIT 3* kreću se u granicama od 3,51 do 92,84 Fg<sup>-1</sup>, dok vrijednosti C<sub>s</sub> za *Superkondenzator 1*, *Superkondenzator 2* i *Superkondenzator 3* variraju 19,37 – 55,92 Fg<sup>-1</sup> odnosno vrijednosti specifičnih energija W<sub>s</sub> = 17,03 – 54,17 W s g<sup>-1</sup>
- ❖ Najbolja kapacitivna svojstva pokazuje uzorak *KOMPOZIT 2*, a od hidrogelova *Superkondenzator 3 (KOMPOZIT 22)*
- ❖ Iz rezultata dobivenih za otpor samopražnjenja i unutarnji otpor superkondenzatora može se zaključiti da se svojstva superkondenzatora mijenjaju tijekom procesa punjenja/pražnjenja. Pri tome se vrijednosti unutarnjeg otpora smanjuju što pozitivno utječe na snagu superkondenzatora. Isto tako s povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja raste otpor samopražnjenja što također pozitivno utječe na svojstva superkondenzatora, najveći porast otpora samopražnjenja i najveći pad unutarnjeg otpora zabilježen je za *Superkondenzator 2*.
- ❖ SEM analizom uzoraka dokazano je da je došlo do stvaranja kompozitnog materijala rGO/SnO<sub>2</sub> te da količina oksida i homogenost uzorka ovisi o uvjetima pripreve kompozita
- ❖ XPS analizom uzoraka dokazano je da je došlo do redukcije GO u rGO te oksidacije Sn<sup>2+</sup> u Sn<sup>4+</sup>
- ❖ Rendgenskom difrakcijom potvrđeno je da je u kompozitu prisutan SnO<sub>2</sub>
- ❖ Provedbom FTIR spektroskopije utvrđene su karakteristične vibracije za kisikove funkcionalne skupine vezane za ugljik. S obzirom da su vrpce karakteristične za kisik prisutne kod spektara za sve kompozite može se zaključiti da nije došlo do potpune redukcije GO. U području „otiska prsta“ javljaju se vrpce koje odgovaraju vibracijama –Sn-O- veze što dokazuje da je došlo do sinteze SnO<sub>2</sub> nanočestica

## 7. POPIS SIMBOLA

- $A$  – površina elektrode,  $m^2$   
 $a_O$  – aktivitet oksidiranog oblika  
 $a_R$  – aktivitet reduciranog oblika  
 $\alpha_A$  – prijenosni broj aniona  
 $\alpha_C$  – prijenosni broj kationa  
 $c$  – koncentracija elektrolita u otopini,  $mol\ dm^{-3}$   
 $C$  – kapacitet kondenzatora, F  
 $Cdl$  – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F  
 $C_S$  – specifični kapacitet,  $F\ g^{-1}$   
 $d$  – razmak između elektroda,  $m$   
 $D$  – koeficijent difuzije,  $m^2\ s^{-1}$   
 $\bar{E}$  – jakost električnog polja između ploča kondenzatora  
 $\xi$  – energija, J  
 $E$  – potencijal, V  
 $E_B$  – energija zabrnjene zone, J  
 $E_{kon}$  – konačni potencijal, V  
 $E_{kin}$  – kinetička energija, J  
 $E_{poč}$  – početni potencijal, V  
 $E_r$  – elektrodni potencijal redoks-sustava, V  
 $E_r^\theta$  – standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, V  
 $E_p$  – potencijal strujnog vrha, V  
 $E^\circ$  – standardni redukcijski potencijal, V  
 $F$  – Faradayeva konstanta,  $C\ mol^{-1}$   
 $f$  – frekvencija, Hz  
 $f_0$  – osnovna frekvencija kristala kvarca, Hz  
 $\Delta f$  – promjena frekvencije, Hz  
 $\theta$  – izlazni rad elektrona  
 $I$  – struja, A  
 $I_c$  – kapacitivna struja, A  
 $I_f$  – Faradayeva struja, A

$j$  – gustoća struje,  $A\ m^{-2}$   
 $J_o$  – gustoća struje izmjene,  $A\ m^{-2}$   
 $ko$  – konstanta brzine prijenosa elektrona,  $cm\ s^{-1}$   
 $\lambda$  – valna duljina,  $nm$   
 $hv$  – energija fotona  
 $L$  - zavojnica  
 $M$  – molarna masa,  $g\ mol^{-1}$   
 $\Delta m$  – promjena mase,  $g$   
 $m$  – stehiometrijski koeficijenti reduciranog oblika  
 $n$  – stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika  
 $\eta$  - prenapon  
 $P$  – snaga,  $W$   
 $P_s$  – specifična snaga  $W\ kg^{-1}$   
 $Q$  – naboj,  $C$   
 $R$  – otpor,  $\Omega$   
 $R$  – univerzalna plinska konstanta,  $R= 8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$   
 $t$  – vrijeme,  $s$   
 $T$  – termodinamička temperatura,  $K$   
 $U$  – napon,  $V$   
 $z$  – broj izmijenjenih elektrona  
 $Z$ - impedancija,  $\Omega$   
 $\epsilon_o$ – električna permitivnost vakuuma,  $8,854*10^{-12}\ F\ m^{-1}$   
 $\epsilon_r$ – relativna permitivnost  
 $Ws$  – specifična energija kondenzatora,  $W\ s\ g^{-1}$   
 $v$  – brzina promjene potencijala,  $V\ s^{-1}$   
 $\omega$  – kružna frekvencija

## 8. LITERATURA

1. Korištenje interneta: <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Graphite> , (pristup: svibanj 2017.)
2. Korištenje interneta: <https://scholarship.rice.edu/bitstream/handle/1911/64614/GAO-THESIS.pdf?sequence=1> , (pristup: svibanj 2017.)
3. Korištenje interneta: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630> , (pristup: svibanj 2017.)
4. D. R. Dreyer, A. D. Todd, C.W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* (2014) 1-11
5. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, E. S. Rudolf, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* **39**, (2010), 228 – 240
6. R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh, Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Advances* **00**, (2016), 1-15
7. S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* **50**, (2012), 3210 - 3228
8. Y. Yang, C. Han, B. Jiang, J. Iocozzia, C. He, D. Shi, T. Jiang, Z. Lin, Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage, *Materials Science and Engineering R* **102** (2016) 1–722
9. M. M. Hantel, Graphite Oxide and Graphene Oxide Based Electrode Materials for Electrochemical Double Layer Capacitors, (2013) 19 – 24
10. Marko Kralj, Grafenska zemlja čudesa, Institut za fiziku, Zagreb, 2010., str. 6-7
11. W. I. Hayes, P. Joseph, M. Z. Mughal, P. Papakonstantinou, Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour, *J Solid State Electrochem* (2014) 1, 16-17
12. S. P. Sasikala, P. Poulin, C. Aymonier, Advances in subcritical hydro-/solvothetmal processing of graphene materials, Weinheim, *Adv. Mater.* Vol **29**(2017.) 1-32
13. N. Garino, A. Sacco, M. Castellino, J. A. M. Tabarez, Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/SnO<sub>2</sub> nanocomposite for oxygen reduction in microbial fuel cells, *ACS Applied Materials & Interfaces* (2016) 1 – 41
14. P. Zang, S. Gao, L. Dang, Z. Liu, Z. Lei, Green synthesis of holey graphene sheets and their assembly into aerogel with improved ion transport property, *Electrochimica Acta* **212** (2016) 171 – 178
15. S. P. Sasikala, P. Poulin, C. Aymonier, Advances in subcritical hydro-/solvothetmal processing of graphene materials, Weinheim, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1-32
16. S. L. Marasso, R. Giardi, D. Mombello, A. Gigot, S. Benetto, A. Enrico, M. Cocuzza, E. Tresso, C. F. Pirri, A novel graphene based nanocomposite for application in 3D flexible micro-supercapacitors, *Mater. Res. Express* **3** (2016) 1 - 13
17. K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: from reaction products to hydrogel properties, *Chem. Mater.* **28** (2016) 1756–1768

18. X. Wang, C. Lu, H. Peng, X. Zhang, Z. Wang, G. Wang, Efficiently dense hierarchical graphene based aerogel electrode for supercapacitors, *Journal of Power Sources* **324** (2016) 188 – 198
19. Korištenje interneta: [https://www.researchgate.net/figure/235884859\\_fig1\\_Figure-1-Schematic-representation-of-the-rutile-structure-of-SnO-2-The-arrows-indicate](https://www.researchgate.net/figure/235884859_fig1_Figure-1-Schematic-representation-of-the-rutile-structure-of-SnO-2-The-arrows-indicate) , (pristup: kolovoz, 2017.)
20. H. Vučić, Razvoj i određivanje svojstava elektrokemijskih superkondenzatora za primjenu u „pametnim mrežama“ i električnim vozilima, **1** (2011) 1 – 17
21. N. Mandić, Skladištenje energije, interna skripta, 2015., FER
22. J. Collins, G. Gourdin, M. Foster, D. Qu, Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation, *Carbon* **92** (2015) 193 – 244
23. M. K. Roković, Elektrokemijski izvori energije, interna skripta, 2016., FKIT
24. A. Lutvica, Priprava i karakterizacija kompozita MnO<sub>2</sub>/grafen za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, 2015., 6 – 11
25. Bard, Allen J., Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.). Wiley, Texas, 2001., str. 244
26. M. Vrdoljak, , Kapacitivna svojstva grafena dobivena upotrebom ekološki prihvatljivog reducensa, Diplomski rad, 2016., FKIT
27. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2010. 226 – 243, 398 – 406
28. A. Matošević, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, interni rad, 2015.
29. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2010. 368-398
30. L. Šimeg, Vrste elektronskih mikroskopa, Završni rad, 2014., FSB
31. Korištenje interneta: [http://www.ffh.bg.ac.rs/Dokumenti/doktorske\\_nove\\_fizickohemijske\\_metode/2015-2016/xps\\_spektroskopija.pdf](http://www.ffh.bg.ac.rs/Dokumenti/doktorske_nove_fizickohemijske_metode/2015-2016/xps_spektroskopija.pdf) , (pristup: kolovoz 2017.)
32. R. Smart, S. McIntyre, M. Bancroft, I. Bello, X-ray Photoelectron Spectroscopy, interna skripta, Department of Physics and Materials Science, 2015.
33. T. Gazivoda Kraljević, Određivanje struktura organskih spojeva, interna skripta, 2015., FKIT
34. I. Škorić, Molekulska spektroskopija, nastavni tekst, 2016., FKIT
35. J. Macan, Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, interna skripta, 2006. FKIT
36. M. Akrapović, Ugradnja grafen oksida i grafena unutar sloja vodljivog polimera, Diplomski rad, 2014., FKIT
37. D. Sačer, M. Kralj, S. Sopčić, M. Košević, A. Dekanski i M. K. Roković, Supercapacitors based on graphene/pseudocapacitive materials, *J. Serb. Chem. Soc.* **82**(2017) 1-6
38. N. Mesaroš, Hidrotermalna metoda redukcije grafenova oksida, Završni rad, 2017., FKIT
39. M. Kraljić, G. Ljubek, M. Žic, J. Popović, *Croatica Chimica Acta*, rad prihvaćen za tisak



## 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni profil

Magdalena Kralj

[REDACTED]

[REDACTED]

### Radno iskustvo

listopad 2015. - **Run&Trek d.o.o.**

rujan 2012. - **Gfk d.o.o.**

rujan 2012. – rujan 2016. raznovrsni studentski poslovi

lipanj 2012. – rujan 2012. **Geotehnički studio d.o.o.** (rad u geomehaničkom laboratoriju)

lipanj 2011. – rujan 2011. **Geo –eko d.o.o.** (rad u geomehaničkom laboratoriju)

### Praksa

rujan 2016. – lipanj 2017. **Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

siječanj. 2015. – lipanj 2015. **Zavod za opću i anorgansku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

lipanj 2015. – rujan 2015. **Zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar (Odjel za pitke, podzemne i bazenske vode, mikrobiološki odjel i odjel za otpadne vode)**

### Volonterski rad

siječanj 2015. – prosinac 2016. BEST Zagreb – Bord of European Students of Technology

### Akadska kvalifikacija

rujan 2015. – rujan 2017. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, primijenjena kemija – diplomski studij

rujan 2012. – rujan 2015. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, primijenjena kemija (univ.bacc.appl.chem.)

rujan 2008. - lipanj 2012. Gimnazija Lucijana Vranjanina

Osnovna škola Sveta Nedjelja

**Preporuke :** Geotehnički studio d.o.o., Geo-eko d.o.o., mentorica u HZJZ-u

**Osobne vještine i zanimanja**

- ❖ Odlično znanje engleskog jezika, poznavanje Microsoft Office, rad u Originu, Chemdrawu, Matlabu
- ❖ Aktivno bavljenje sportom i glazbenom umjetnošću

**Sudjelovanje na znanstvenim skupovima**

- ❖ D. Sačer, M. Kralj, S. Sopčić, M. Košević, A. Dekanski i M. K. Roković, Supercapacitors based on graphene/pseudocapacitive materials, 7th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Hrvatska- 7. srpanj 2017. (prezentacija)
  
- ❖ D. Sačer, M. Kralj, S. Sopčić, M. Košević, A. Dekanski i M. K. Roković, Supercapacitors based on graphene/pseudocapacitive materials, 6th Regional Symposium on Electrochemistry of South East Europe, Balatonkenese. -Mađarska, 11-15. lipnja 2017. (poster)