

Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom

Stankir, Nataša

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:653199>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nataša Stankir

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nataša Stankir

**IZRADA I KARAKTERIZACIJA SUPERKONDENZATORA S
GRAFENOM KAO AKTIVNIM MATERIJALOM**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Dr. sc. Jozefina Katić, znanstveni novak

Zagreb, rujan 2015.

Zahvale voditeljici rada doc. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na velikoj pomoći, savjetima, objašnjenjima i susretljivosti tijekom cjelokupnog rada te veoma zanimljivoj i korisnoj temi za daljnje obrazovanje.

Zahvale asistentu Denisu Sačeru, mag. ing. cheming. na pomoći i ugodnom društvu tijekom eksperimenta.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić i mag. ing. cheming. Zani Hajdari na SEM snimkama uzoraka.

Zahvale mojoj obitelji i prijateljima na sveprisutnoj potpori i razumijevanju tijekom školovanja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. GRAFEN	2
2.1.1. Struktura grafena.....	2
2.1.2. Dobivanje grafena	3
2.2. SUPERKONDENZATORI	7
2.2.1. Pojam superkondenzatora	7
2.2.2. Podjela superkondenzatora	9
2.2.3. Sastav superkondenzatora	9
2.2.4. Karakteristike superkondenzatora	11
2.2.5. Primjena superkondenzatora	12
2.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	12
2.3.1. Ciklička voltometrija	12
2.3.2. Procesi cikličke voltametrije	13
2.3.3. Reverzibilni proces	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Dobivanje grafena	17
3.2. Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja pripremljenih elektroda.....	20
3.3. Priprema elektrokemijskog superkondenzatora	22
4. REZULTATI	24
4.1. Ispitivanje svojstava elektroda metodom cikličke voltametrije	24
4.1.1. Ispitivanje <i>Elektrode11</i> metodom cikličke voltametrije	24
4.1.2. Ispitivanje <i>Elektrode12</i> metodom cikličke voltametrije	26
4.1.3. Ispitivanje <i>Elektrode22</i> metodom cikličke voltametrije	28
4.2. Ispitivanje svojstava superkondenzatora	30
4.2.1. Ispitivanje <i>Superkondenzatora1</i> metodom cikličke voltametrije	30
4.2.2. Ispitivanje <i>Superkondenzatora1</i> metodom kronopotencijometrije	31
4.2.3. Ispitivanje <i>Superkondenzatora2</i> metodom cikličke voltametrije	32
4.2.4. Ispitivanje <i>Superkondenzatora2</i> metodom kronopotencijometrije	33
4.3. Ispitivanje uzoraka rGO pretraženom elektronskom mikroskopijom	34
5. DISKUSIJA	35
6. ZAKLJUČAK	42
7. LITERATURA	44
8. ŽIVOTOPIS	46

SAŽETAK

U ovom radu cilj je bio ispitati svojstva grafena i mogućnost upotrebe grafena kao aktivnog materijala u superkondenzatoru. U prvom koraku ovog rada provedena je redukcija grafen oksida (GO) u grafen (rGO) s NaBH_4 kod $\text{pH}=8$ i pri 80°C . Dobiveni rGO je nanesen na elektrodu od staklastog ugljika (*Elektroda11* i *Elektroda12*) te su ispitana kapacitivna svojstva ovako priređenih elektroda metodom cikličke voltametrije u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 . Dobiven kapacitet za *Elektrodu11* iznosi $17,56 \text{ F g}^{-1}$, a za *Elektrodu12* $13,9 \text{ F g}^{-1}$. Osim uzorka priređenog u laboratoriju, ispitan je i komercijalno dostupan uzorak rGO (*Elektroda22*) koji pokazuje veću vrijednost specifičnih kapaciteta, odnosno $64,48 \text{ F g}^{-1}$. Niži kapaciteti zabilježeni kod priređenog rGO posljedica su manjeg stupnja redukcije.

Od priređenog i komercijalno dostupnog uzorka rGO na podlozi od staklastog ugljika sastavljeni su superkondenzatori koji su označeni kao *Superkondenzator1* (priređeni rGO) i *Superkondenzator2* (komercijalni rGO). Između elektroda smješten je celulozni separator natopljen otopinom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 . Ispitivanje svojstava superkondenzatora provedeno je metodom cikličke voltametrije i kronopotencimetrije. Za *Superkondenzator1* specifični kapacitet dobiven metodom cikličke voltametrije iznosio je $3,49 \text{ F g}^{-1}$, dok za *Superkondenzator2* iznosi $6,45 \text{ F g}^{-1}$. Metodom kronopotencimetrije, osim vrijednosti specifičnog kapaciteta, određene su vrijednosti specifične snage i energije. Za *Superkondenzator1* dobiveni specifični kapacitet iznosi $3,32 \text{ F g}^{-1}$, energija $2,39 \text{ W s g}^{-1}$ i snaga $0,12 \text{ W g}^{-1}$, dok za *Superkondenzator2* specifični kapacitet iznosi $18,81 \text{ F g}^{-1}$, energija $13,54 \text{ W s g}^{-1}$ i snaga $0,12 \text{ W g}^{-1}$. S obzirom da je kod *Superkondenzatora2* dobiven veći specifični kapacitet i energija, proizlazi da *Superkondenzator2* pokazuje bolja svojstva u odnosu na *Superkondenzator1*. Međutim kod *Superkondenzatora2* je dobivena puno lošija stabilnost s povećanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja što je najvjerojatnije posljedica loše izvedbe superkondenzatora.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, grafen oksid, grafen, superkondenzator

SUMMARY

The objective of this research was to study the properties of a graphene and the possibilities of its usage it as an active material in a supercapacitor. The first step of this research was the reduction of graphene oxide (GO) to graphene (rGO)s which was carried out using NaBH_4 and at $\text{pH}=8$ at 80°C . The obtained rGO was dropcasted on a glassy carbon support (*Electrode11* and *Electrode12*) and then the capacitive properties of the electrodes were studied by applying cyclic voltammetry method in $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution. The values of specific capacitance for the *Electrode11* and *Electrode12* are 17.56 F g^{-1} and 13.9 Fg^{-1} , respectively. Apart from the samples synthesized prepared in the laboratory, a sample of commercially available graphene was also tested. The purchased sample shows higher value of the specific capacitance, equal to 64.48 Fg^{-1} . Lower capacitance values obtained for the prepared rGO are the result of a lower reduction degree of graphene sample. The *Supercapacitor1* (prepared rGO) and the *Supercapacitor2* (purchased rGO) are assembled using rGO samples on the glassy carbon support. A cellulose separator soaked in a solution $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ is placed between the electrodes. The testing of the supercapacitors was conducted by the cyclic voltammetry and chronopotentiometry methods. The specific capacitance of the *Supercapacitor1* obtained by cyclic voltammetry method was 3.49 Fg^{-1} , while the specific capacitance of the *Supercapacitor2* was 6.45 Fg^{-1} . Besides the specific capacitance value, the values of the specific power and energy were also determined by chronopotentiometry method. For the *Supercapacitor1* the values of the obtained specific capacitance, energy and power are 3.323 F g^{-1} , 2.393 W s g^{-1} and 0.12 W g^{-1} , respectively. Whereas the obtained specific capacitance, energy and power for the *Supercapacitor2* are 18.81 F g^{-1} , 13.54 W s g^{-1} and 0.12 W g^{-1} , respectively.

Since the *Supercapacitor2* has greater specific capacitance and energy, it follows that the *Supercapacitor2* shows better properties than the *Supercapacitor1*. However, much worse stability with the increasing number of charge/discharge cycles was obtained for *Supercapacitor2* which is probably due to the poor performance of the supercapacitor.

Key words: cyclic voltammetry, graphene oxide, graphene, supercapacitor

1. UVOD

Grafen je najjednostavniji oblik grafitne strukture, odnosno to je monosloj ugljika koji je identificiran kao zasebna struktura koja ima dobra električna, toplinska i mehanička svojstva te veliku specifičnu površinu. Navedena svojstva osiguravaju mu primjenu u raznim područjima poput senzora, u izvorima energije, kod vodljivih zaslona te kod kompozitnih filmova. Ukoliko se grafen primjenjuje u izvorima energije, koristi se kao aktivni elektrodni materijal i to najčešće u kombinaciji s drugim aktivnim materijalima. [1]

Glavne značajke uređaja za pohranu električne energije su: gustoća energije i gustoća snage. Količina energije koju uređaj može pohraniti po jedinici volumena uređaja naziva se gustoća energije, dok se gustoća snage definira kao energija koju uređaj može predati trošilu u jedinici vremena po jedinici volumena uređaja. U ovu skupinu uređaja pripadaju i superkondenzatori koji se još nazivaju i elektrokemijski kondenzatori. Oni se ističu velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti, a što im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima. Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti. U svrhu povećanja količine uskladištene energije kod superkondenzatora istražuju se različiti aktivni materijali među kojima pripada i grafen. Najčešće se koriste kompoziti grafena u kombinaciji s materijalima poput vodljivih polimera te metalnih oksida. Prisutnost grafena osigurava dobru električnu provodnost aktivnog materijala te visok stupanj poroznosti što značajno može unaprijediti svojstva aktivnih materijala u izvorima energije. Pokazalo se da su specifični kapaciteti dobiveni kod kompozita veći u odnosu na kapacitet čistog vodljivog polimera ili metalnog oksida. Moguće je upotrijebiti i čisti grafen međutim dobivene vrijednosti specifičnog kapaciteta su znatno niže od teorijski moguće vrijednosti. [2]

Svrha ovog rada je bila prirediti grafen (rGO) redukcijom grafen oksida (GO) te ispitati njegova kapacitivna svojstva. Određivanje kapacitivnih svojstava može ukazati na kvalitetu dobivenog rGO i uspješnost provedbe redukcijskog procesa. Proces redukcije GO proveden je kemijskim putem kod pH vrijednosti 8 pri 80°C korištenjem reducensa NaBH₄. Kapacitivna svojstva rGO određena su metodom cikličke voltametrije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAFEN

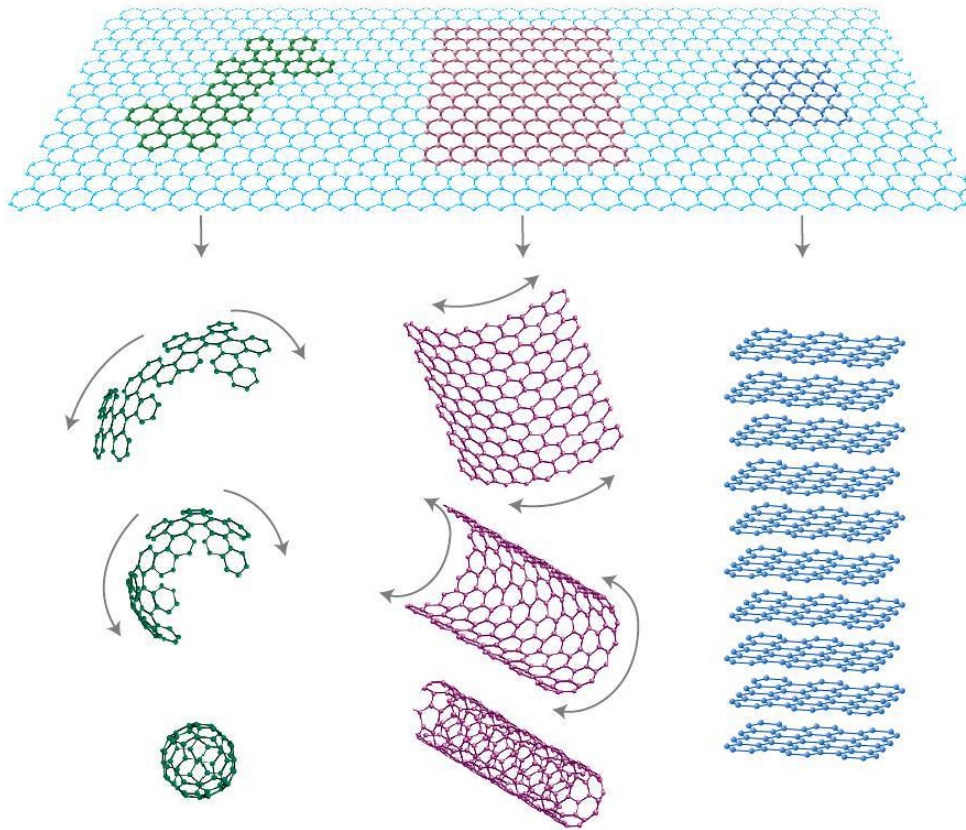
2.1.1. Struktura grafena

Monosloj ugljika u grafitu sastoji se od ugljikovih atoma koji su povezani u oblik saće. Interakcije među monoslojevima povezuju ih u grafitnu strukturu, a s obzirom da su slabe omogućuju klizanje slojeva jednog preko drugog. Nakon što su izolirani listovi grafena iz grafita, uočena su neobična elektronska svojstva koja proizlaze iz ograničavanja kretanja elektrona u dvije dimenzije što je izazvalo veliki interes za ovu vrstu materijala.

Grafen je aromatska makromolekula koja odlično provodi elektricitet i toplinu u dvije dimenzije. Teoretska specifična površina individualnih listova grafena je dva puta veća od one kod aktiviranog ugljena. Ona iznosi $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za grafen, a za aktivni ugljen u rasponu od 1000 do $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Mehanička čvrstoća listova grafena usporediva je s onom u ugljikovim nanocijevčicama, a proizvodnja je znatno jeftinija što im daje prednost u odnosu na nanocijevčice. [1]

Revolucija u području nanotehnologije je pokrenuta nakon izolacije slojeva grafena 2004. godine. Međutim, sve dok dobitnici Nobelove nagrade Andre Geim i Konstantin Novoselov sa sveučilišta Manchester nisu izdvojili, eksfolijacijom ili raslojavanjem, jedan sloj grafita koji su nazvali grafen, njegova fizikalna svojstva nisu bila poznata. Odnos elektronskih svojstava grafita i grafena dobro oslikava ovisnost elektronske strukture o dimenzionalnosti. Dok je grafit poluvodič, monosloj grafita, grafen, je bolji vodič od bakra i srebra. [3]

Strukturno, grafen se može shvatiti kao osnovna jedinica iz koje su izvedene različite ugljikove strukture: može biti valjan u oblik ugljikovih nanocijevčica (CNTs), složen u grafitnu strukturu ili savijen u strukturu fulerena. [3]



Slika 2.1. Pregled nanomaterijala čija je gradivna jedinica grafen- fuleren (lijevo , zelene boje) , nanocjevčica (u sredini , ljubičaste boje) i grafit (desno , plave boje)

2.1.2. Dobivanje grafena

Postoje dva načina proizvodnje grafena: "bottom-up" i "top-down". "Bottom up" pristup, uključuje dobivanje listića grafena od jednostavnih molekula ugljika, poput metana i etanola, dok se "top-down" pristup temelji na izolaciji slojeva grafena iz grafita. Postupkom "Bottom up" se dobivaju uzorci grafena visoke kvalitete, a iskorištenje samog procesa je veliko. S obzirom na cijenu samog procesa "top-down" način dobivanja grafena preko kemijske oksidacije i redukcije smatra se prihvatljivijim za komercijalnu proizvodnju ovih materijala. Ovaj način dobivanja grafena važan je za njegovu primjenu kod kompozita, premaza, boja, prozirnih provodljivih slojeva, biomaterijala, te skladištenja energije.

Grafen koji je dobiven "bottom up" postupkom prihvatljiviji je za upotrebu kod tankih vodljivih filmova u elektronici.

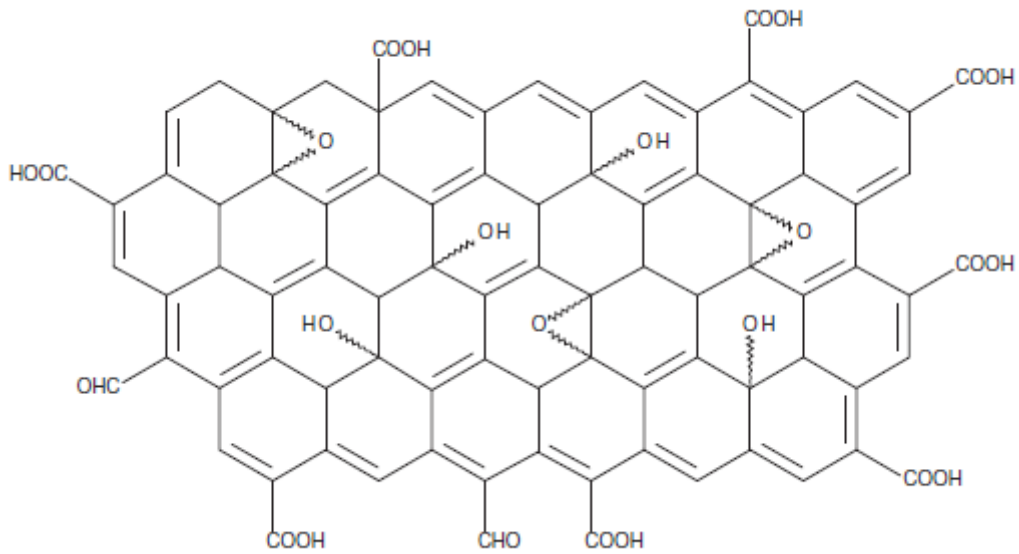
Grafen je moguće dobiti iz grafita u oksidacijskom procesu pri čemu iz grafita nastaje grafit-oksidi koji se dalje raslojava na grafen oksid (GO). GO je moguće reducirati natrag u grafen (rGO). Kemijski postupak dobivanja grafena iz grafita je metoda koja se može iskoristiti za masovniju proizvodnju grafena.

Osim navedene metode grafit se može raslojiti korištenjem raznih toplinskih i mehaničkih metoda, a najčešće se koristi ultrazvučna metoda ili mehaničko miješanje. Korištenje ultrazvuka je znatno brža metoda od mehaničkog miješanja, ali joj je glavni nedostatak oštećenje slojeva grafen oksida. [4,5,6,7]

GO se dobiva izlaganjem grafit oksida ultrazvuku u vodenom mediju. Po definiciji, može se opisati kao tanki film grafenske strukture s raznim organskim funkcionalnim skupinama kovalentno vezanih na svoju bazu i rubove (slika 2.2.). Oni uključuju epoksidnu (C-O-C) i hidroksilnu (C-OH) skupinu vezane na baznu ravninu, te karbonilnu (C=O), karboksilnu kiselinu (COOH) i laktol skupine na rubovima. [6]

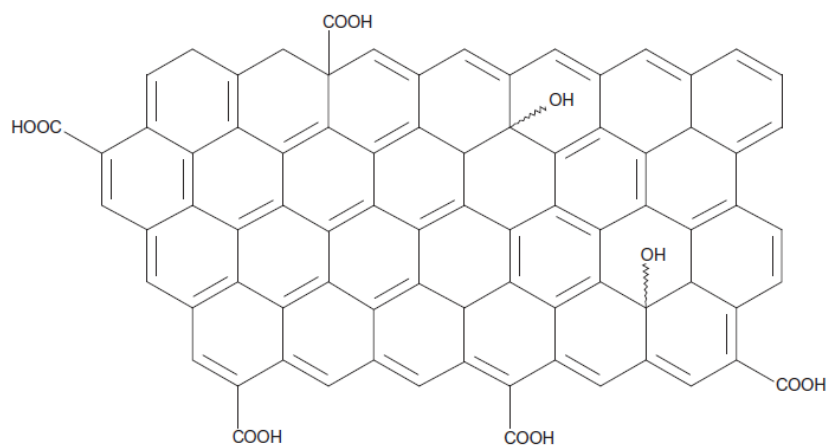
Prilikom raslojavanja grafit oksida u GO često se javljaju oštećenja na strukturi koja rezultiraju lomljenjem listova grafen oksida u manje fragmente.

Dobiveni GO topiv je u vodi i organskim otapalima što mu omogućuje prisutnost funkcionalnih kisikovih skupina. Međutim, zbog prisutnosti kisikovih skupina dolazi do defekata unutar sp^3 hibridizirane strukture te se grafen oksid smatra električnim izolatorom. Redukcijom grafen oksida moguće je smanjiti broj defekata i povećati električnu vodljivost. Kako bi se postigla konverzija GO u rGO provodi se proces kemijske redukcije. U procesu redukcije uklanjaju se kisikove funkcionalne skupine prisutne u strukturi GO. S obzirom da se u procesu redukcije uklanjaju funkcionalne skupine može doći do agregacije listova grafena čime se gubi struktura monosloja. [2]



Slika 2.2. Shematski prikaz strukture grafen oksid (GO)

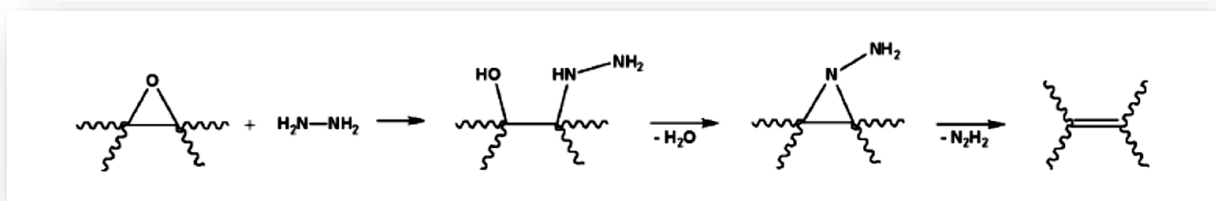
Prilikom prevođenja GO u rGO na sloju zaostane određeni broj kisikovih funkcionalnih skupina i to većinom rubnih karboksilnih skupina. Međutim, bez obzira na to kod reduciranog oblika postiže se dobar stupanj električne vodljivosti. Redukcija se može odvijati na nekoliko načina kao što su kemijski, toplinski ili elektrokemijski. Ovi načini redukcije dovode do proizvoda koji nalikuje netaknutom grafenu, osobito u pogledu njegovih toplinskih, mehaničkih i električnih svojstava te morfologije njegove površine (slika 2.3.). [5,6,7]



Slika 2.3. Shematski prikaz strukture reduciranog grafen oksida (rGO)

U kemijskoj reakciji kao redukcijsko sredstvo koristi se natrijev borhidrid, NaBH_4 , sol koja sadrži anion BH_4^- koji se otapa u vodenom i alkoholnom mediju. NaBH_4 u vodenom mediju reducira ione vodika, međutim navedena reakcija je kinetički spora te je redukcija grafen oksida otopljenog u vodi moguća. NaBH_4 je najučinkovitiji u smanjenju $\text{C}=\text{O}$ skupina, a učinkovitost u smanjenju epoksidnih i karboksilnih skupina je niska do umjerena, dok alkoholne skupine zaostaju nakon reakcije.

Često korišteni reducens je hidrazin monohidrat (NH_2-NH_2), koji za razliku od većine jakih reducensa nema jaku reaktivnost s vodom, što ga čini bitnim izborom za redukciju vodene disperzije grafen oksida. Cilj svakog procesa redukcije je dobiti grafen, koji je vrlo sličan izvornom grafenu dobivenom mehaničkom izolacijom pojedinih slojeva iz grafita. Hidrazin monohidrati i strukturno slične vrste koriste se za selektivnu redukciju alkena. [5,7]



Slika 2.4. Reakcija s hidrazinom hidratom

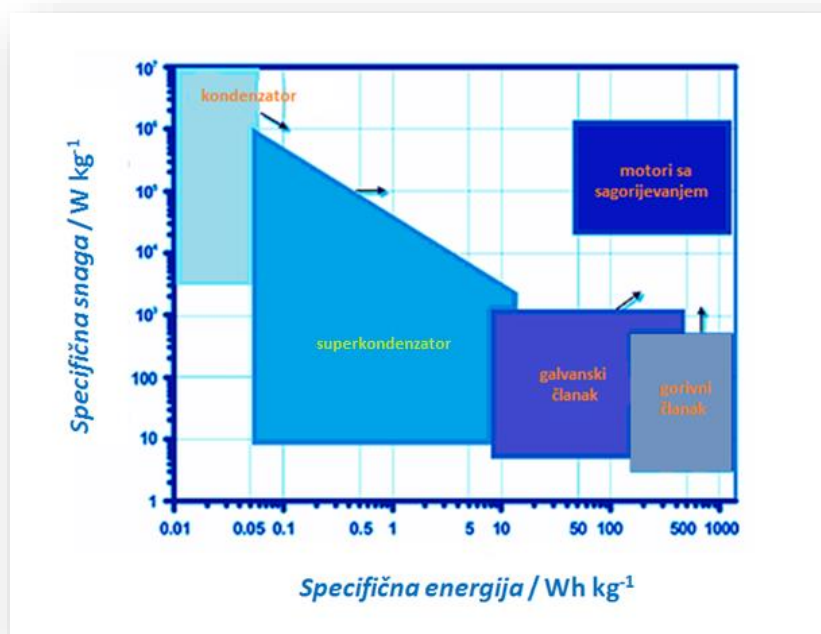
Produkt koji nastaje tijekom redukcije GO, odnosno grafen, sklon je aglomeraciji. Tako je pokazano da u procesu redukcije, GO u vodi, dolazi do aglomeracije grafena na površini vode uslijed isparavanja vode pri čemu se postepeno pojavljuje sloj crne krutine. Ovaj problem može učinkovito izbjeći dodavanjem tekućine nemješljive s vodom poput mineralnog ulja. [10]

Transformacija grafen oksida u grafen naznačena je promjenom boje reakcijske smjese iz smeđe u crnu te porastom hidrofobnog karaktera materijala što je posljedica uklanjanja funkcionalnih skupina kisika. Analizom je dokazano kako smanjenje udjela kisika dovodi do povećane vodljivosti zbog porasta sp^2 domena i povećanog omjera C/O . [5,7]

2.2.SUPERKONDENZATORI

2.2.1. Pojam superkondenzatora

Elektrokemijski izvori energije pretvaraju kemijsku energiju u električnu. Njihova uloga je dvostruka jer služe kao izvor električne energije i skladište električne energije. Superkondenzatori koji se još nazivaju i elektrokemijski kondenzatori, ističu velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti, a koja im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima. No, mala količina energije koja se može uskladištiti je glavni nedostatak superkondenzatora (slika 2.5.). [4]



Slika 2.5. Ragoneov dijagram

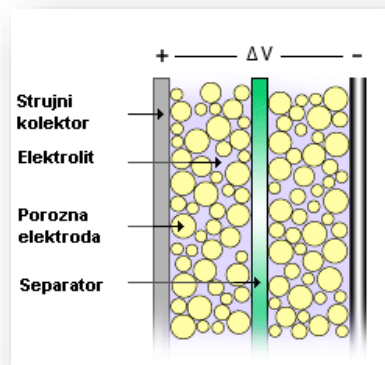
Kapacitet kondenzatora proporcionalan je površini elektroda, A i obrnuto proporcionalan udaljenosti između elektroda, d , a ovisi i o umnošku permitivnosti vakuuma, ϵ_0 i permitivnosti dielektrika koji se nalazi u kondenzatoru, ϵ_r :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1.)$$

Rad superkondenzatora temelji se na istim principima kao i rad konvencionalnih kondenzatora. Međutim, razvojem tehnologije omogućena je izvedba kondenzatora značajno većih površina elektroda i manjeg razmaka među njima zbog čega je povećan kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti u kondenzator pri jednakom iznosu napona.

Dok su superkondenzatori u mogućnosti pohraniti mnogo više energije od standardnih kondenzatora, oni su ograničeni u maksimalnom naponu koji se može postići. Kod klasičnih kondenzatora se mogu postići i do stotine volti, ali superkondenzatori su općenito ograničeni na napon od oko 5 V. Međutim, povezivanjem superkondenzatora u seriju napon se može povećati do željene vrijednosti.

Superkondenzatori se sastoje od dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su načinjene od visoko vodljivog materijala velike površine. Razdvojene su membranom (separatorom) koja osigurava prolaz iona, no sprječava gibanje elektrona čime se ostvaruje električna izolacija između dvaju elektroda. [2,4,8]



Slika 2.6. Pojednostavljena shema superkondenzatora

Kako bi se proizveo konkurentan superkondenzator, moraju biti zadovoljeni slijedeći uvjeti: velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, velika elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika površina elektroda te mala debljina separatora i elektroda. [4,9]

Energija uskladištena u superkondenzatoru, W , može se izraziti preko slijedećeg izraza:

$$W = \frac{1}{2} C U^2 \quad (2.2.)$$

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

Snaga, P , je omjer energije i vremena:

$$P = \frac{W}{t} \quad (2.3.)$$

2.2.2. Podjela superkondenzatora

Superkondenzatori se s obzirom na način pohrane naboja dijele na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore (EDLC – electrochemical double layer capacitor) i pseudo-kondenzatore .

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori pohranjuju energiju u obliku elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Na elektrodama se ne odvijaju redoks reakcije pa je punjenje ili pražnjenje superkondenzatora brzo, što omogućuje veliku snagu. Kod ove vrste superkondenzatora elektrode su izrađene od aktivnog ugljena koji osigurava veliku površinu u svrhu postizanja visokih vrijednosti specifičnog kapaciteta.

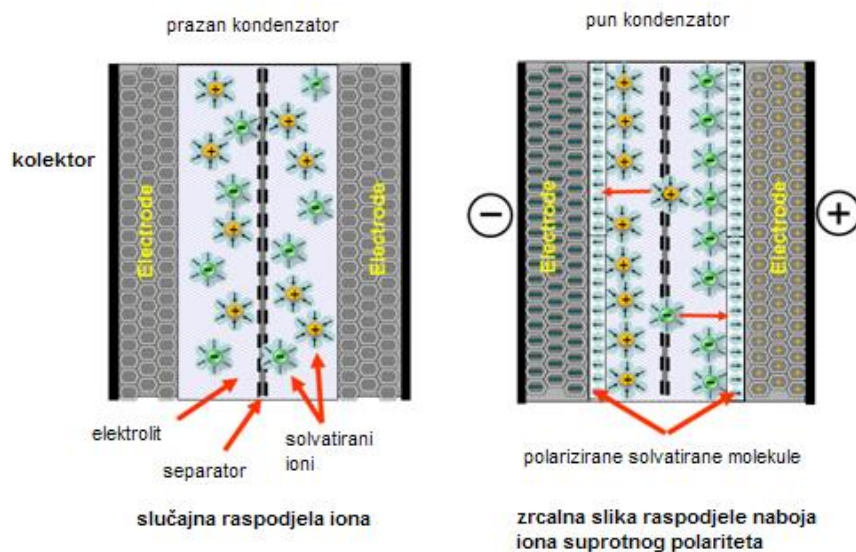
Superkondenzatori koji pohranjuju energiju brzim i reverzibilnim redoks reakcijama nazivaju se pseudokondenzatori. Oni mogu pohraniti veće količine energije po masi u odnosu na EDLC. [4,9]

2.2.3. Sastav superkondenzatora

Najzastupljeniji materijali koji se koriste za izradu elektroda superkondenzatora su metalni oksidi, vodljivi polimeri i razne vrste ugljika. U postupku izrade superkondenzatora najvažnije je pronaći jeftini, a stabilan materijal kojeg karakteriziraju visoke vrijednosti specifičnog

kapaciteta. Superkondenzatori za visokoenergetsku primjenu zahtijevaju ugljične elektrode prikladne geometrije pora i površine načinjene od aktivnog ugljena ili ugljičnih vlakana nanometarskih dimenzija. Ugljični materijal nanosi se u obliku paste na metalnu podlogu što dovodi do značajnog povećanja kontaktnog otpora. Kako bi se smanjio utjecaj kontaktnog otpora, ugljični materijal često se kombinira s vodljivim dodatcima. [4,9]

Superkondenzator se sastoji od dvije metalne elektrode na koje je nanesen aktivni materijal, a između ovako formiranih elektroda se nalazi membrana uronjena u elektrolit. Aktivni ugljen nije najpovoljniji materijal za primjenu u superkondenzatorima jer su dimenzije iona u otopini često veće nego pore u aktivnom ugljenu. Iz tog razloga se aktivni materijal ne može u potpunosti iskoristiti, a time je ograničen specifični kapacitet. Današnja su istraživanja usmjerena pronalazanju materijala s još većom aktivnom površinom. Djelatna je površina običnog ugljenog praška reda veličine $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a onog aktivnog, ovisno o tehnologiji proizvodnje, u rasponu je od 1000 do 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Osim u obliku praška, aktivni materijali za superkondenzatore se izrađuje i u obliku vlakana, pletiva, paste ili tankog filma. Dodaje mu se do 20 % veziva (teflon, celuloza itd.) radi bolje kompaktnosti elektrode. Debljina sloja na pojedinoj elektrodi može biti od 10 mikrometara (tanki film) do 100 mikrometara (debeli film). Kod tankog filma unutarnji otpor određen je otporom elektrolitom, a kod debelog filma ovisi o poroznosti sloja. [4,9]



Slika 2.7. Shema procesa punjenja i pražnjenja superkondenzatora

Kako bi se izbjegao kratki spoj između dviju suprotnih elektroda kondenzatora, potrebno je prilikom dizajna koristiti porozni separator kao razdjelnik. Ovisno o izboru elektrolita, separator bi trebao biti tanak i izrazito porozan kako bi održavao rezultirajući otpor niskim. Također, bitno je prilikom odabira separatora imati na umu i njegovu mehaničku stabilnost kao i volumen. Separatori su najčešće načinjeni od celuloze i ojačani polimernim vlaknima.[4]

Najčešće korišteni tekući elektroliti su kalijev hidroksid (KOH) i sumporna kiselina (H_2SO_4) kod kojih se postiže napona od samo 1,23 V. Zbog toga je gustoća energije superkondenzatora s organskim elektrolitom, kod kojih se postižu naponi od 2-3 V, oko četiri puta veća od gustoće energije superkondenzatora s vodenim elektrolitom što proizlazi iz jednadžbe 2.2. [4,9]

2.2.4. Karakteristike superkondenzatora

Iz Ragoneovog dijagrama, vidljivo je da superkondenzatori zauzimaju područje između konvencionalnih kondenzatora i baterija. Unatoč značajno većim kapacitetima u odnosu na konvencionalne kondenzatore, superkondenzatori još uvijek ne postižu vrijednosti gustoće energije baterija srednje i visoke klase te gorivnih članaka. Osnovni uvjeti koje moraju zadovoljiti superkondenzatori su sljedeći: velika elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, mala debljina separatora i elektroda, te velika površina elektroda. Superkondenzatore karakteriziraju sljedeća električna svojstva: velike struje izbijanja, dugi vijek trajanja, široki raspon radne temperature, velika jedinična snaga, brzo nabijanje velikim strujama. Isto tako imaju izrazito dobra fizička svojstva kao što su: mala masa, otpornost na udarce i vibracije, ne sadrži teške metale, nije potrebno održavanje. [9]

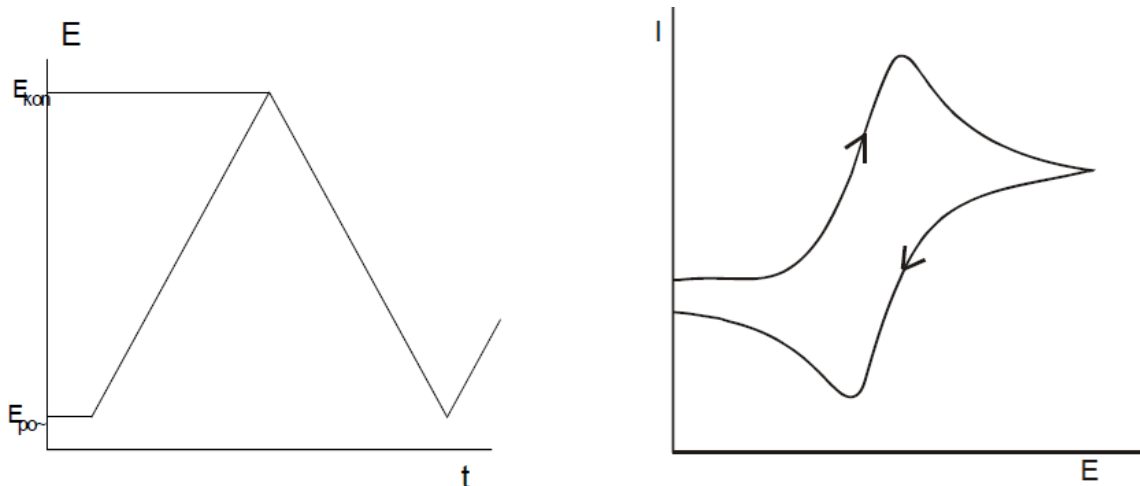
2.2.5. Primjena superkondenzatora

Superkondenzatori se koriste kao izvori energije za integrirane memorije ili mikroprocesore koji ne zahtijevaju održavanje. U superkondenzatore većih dimenzija ubrajaju se regulacija opterećenja električnih i hibridnih vozila, starteri konvencionalnih vozila, primjene u telekomunikacijama te za skladištenje regenerativne energije kočenja. Superkondenzatori su prikladan izvor energije kad god je trošilu potrebno predati veliku snagu ili pohraniti energiju. Mogu se koristiti u potrošačkoj elektronici koja zahtjeva velike impulse snage. Tada superkondenzatori omogućuju produljenje života postojećih baterija ili korištenje jeftinijih baterija u proizvodnji uređaja. Primjer ovakvih uređaja su razni električni alati, digitalni fotoaparati, kamere, igračke i mobilni uređaji. Veliko područje primjene superkondenzatora je industrija gdje se koriste u regulaciji kvalitete snage, pohrani električne energije u solarnim i vjetroelektranama ili kao rezervno napajanje elektroničkih uređaja. Očekuje se skora primjena superkondenzatora u kontroli stabilnosti elektroenergetskih mreža i sustava. [9]

2.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

2.3.1. Ciklička voltametrij

Ciklička voltametrij je elektroanalitička tehnika mjerenja u kojima je signal pobude linearno promjenjiv potencijal, a signal odziva struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. U cikličkoj voltametrij signal pobude mijenja smjer. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različita. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag. Rezultat je ovakve linearne trokutaste pobude elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulju ($I-E$ krivulja). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa je ova tehnika pogodna za ispitivanje kako sporih tako i vrlo brzih elektrodnih reakcija. [1,2,4]



Slika 2.8. a) Signal pobude u cikličkoj voltametriji b) signal odziva u cikličkoj voltametriji

2.3.2. Proces cikličke voltametrije

Najjednostavnija elektrodna reakcija odvija se u dva stupnja: difuzija reaktanata do elektrode, i prijenos naboja na površinu elektrode .

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

1) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. U tom slučaju struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode - reverzibilan proces.

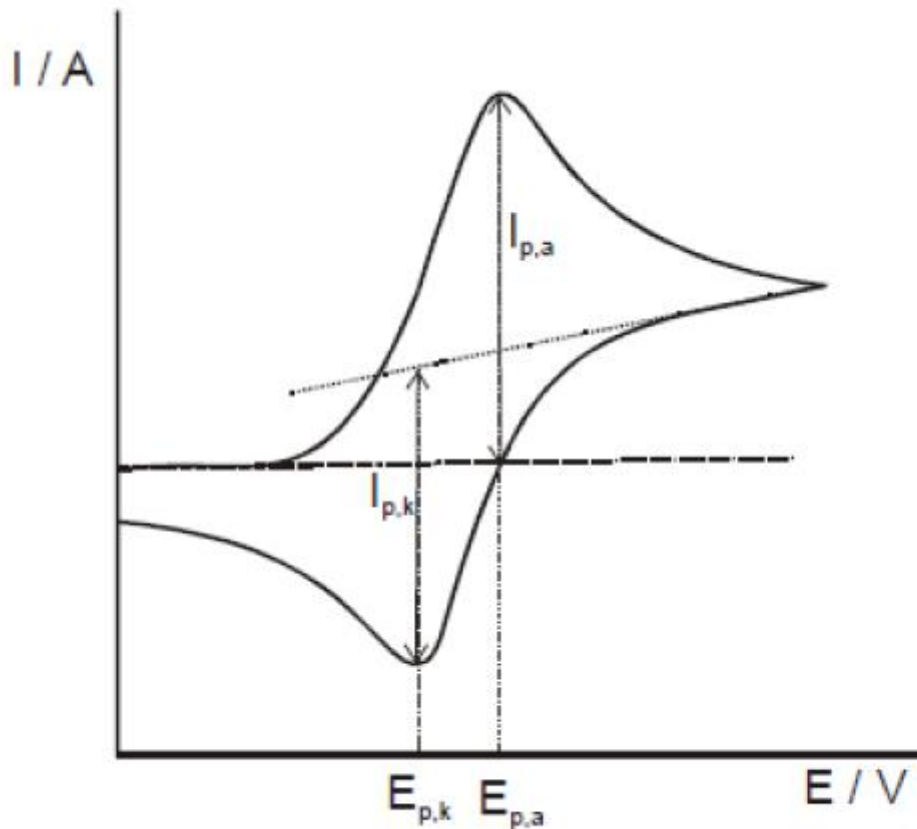
2) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Obzirom kako je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku – ireverzibilan proces.

3) Kod procesa koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam – kvazireverzibilan proces. [1,2,4]

2.3.3. Reverzibilni proces

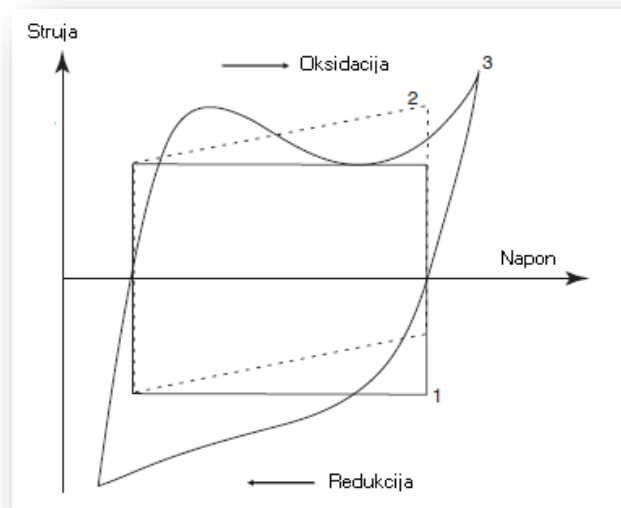
Kod procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha. [4]

Prema slici 2.9., pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Procesom oksidacije, iscrpljuje se reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva. Kad je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Daljim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, je razlika anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. [1,2,4]



Slika 2.9. Reverzibilni proces

Kapacitivno ponašanje koje se dobiva uslijed nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja može se također opisati ovom metodom. Pri tome se u slučaju idealnog kapacitivnog ponašanja dobiva odziv opisan krivuljom 1 na slici 2.10. Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije kapacitivnog odziva što je prikazano krivuljom 2. Materijali koji prilikom odvijanja redoks reakcije imaju sličan odziv kao sustavi u kojima dolazi do nabijanja i izbijanja dvosloja nazivaju se pseudokapacitivni materijali i njihovo ponašanje je ilustrirano krivuljom 3. [2]

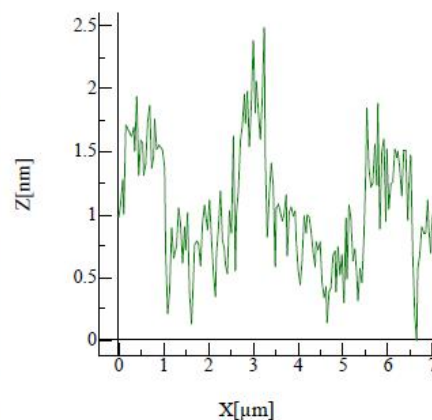
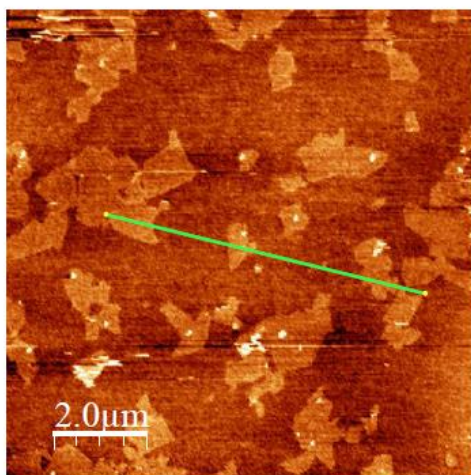
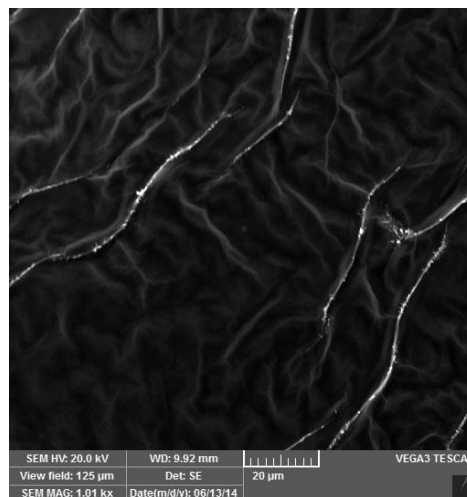


Slika 2.10. Ciklički voltamogram: 1. idealni kondenzator, 2. kondenzator s unutarnjim otporom, 3. superkondenzator s pseudokapacitetom

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Dobivanje grafena

Uzorak grafen oksida dobiven je raslojavanjem grafit oksida u redestiliranoj vodi korištenjem ultrazvučne kupelji. Korišten je uzorak grafit oksida koji je u prethodnom radu priređen u laboratoriju (slika 3.1.). Spectra/Por porozna membrana, korištena je za dijalizu. Pri tome je membrana napunjena otopinom grafen oksida te je uronjena u čašu sa redestiliranom vodom. Čaša je postavljena na magnetsku miješalicu i ostavljena tijekom 7 dana, što prikazuje slika 3.2. Svaki dan je bilo potrebno zamijeniti redestiliranu vodu.



Slika 3.1. a) SEM snimka uzorka GO i b) AFM snimka uzorka GO.



Slika 3.2. Dijaliza otopine grafen oksida.

Osnovni dijelovi aparature za redukciju (slika 3.3.):

- Trogrla tikvica
- Uljna kupelj
- Termometar
- Centrifuga
- Magnetska mješalica s grijačem

Redukcijom grafen oksida s NaBH_4 dobiven je grafen (rGO). Otopina grafen oksida u redestiliranoj vodi, (500 mL , $\gamma(\text{grafen oksid})=0,4 \text{ mg/mL}$), zagrijana je na 80°C te je nakon 30 minuta dodano 2 g NaBH_4 . Otopina je ostavljena u uljnoj kupelji pri 80°C sljedeća 4 sata. Nakon 4 h, dobivena je suspenzija crne boje.



Slika 3.3. Aparatura u kojoj provedena redukcija grafena

Dobivena suspenzija je filtrirana kroz filter papir, a zatim sušena u sušioniku. Dobiveni grafen je sušen u vakuum sušioniku tijekom 4 dana pri temperaturi od 60°C. Nakon toga je dispergirani u 1-metil-2-pirolidonu i to tako da je ukupna količina grafena u suspenziji iznosila 5 mg/mL. Dobivena suspenzija je homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji te je nakon toga nanoseno 10 μL ili 20 μL suspenzije na površinu elektrode od staklastog ugljika te je elektroda sušena u vakuum sušioniku pri temperaturi od 60°C. Na taj način je elektroda od staklastog ugljika modificirana grafenom (slika 3.4.).

Osim grafena pripravljenog u laboratoriju u ovom radu je ispitan i uzorak komercijalno dostupnog grafena (*Graphenea Inc.*).



Slika 3.4. Prikaz GC elektroda na koje je nanesen uzorak grafena

3.2. Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja pripremljenih elektroda

Ispitivanje elektrokemijskih svojstava pripremljenih elektroda provođeno je metodom cikličke voltametrije u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 .

Mjerenja su provedena koristeći potencijostat vođen odgovarajućim programom.



Slika 3.5. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

Osnovni dijelovi aparature su:

- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od:

-radne elektrode:

- elektroda staklastog ugljika modificirana sa slojem grafena (površina, $A = 0,2 \text{ cm}^2$)

-protuelektrode:

- Pt-lim površine, $A=1 \text{ cm}^2$,

-referentna elektroda:

-zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Priprema elektroda:

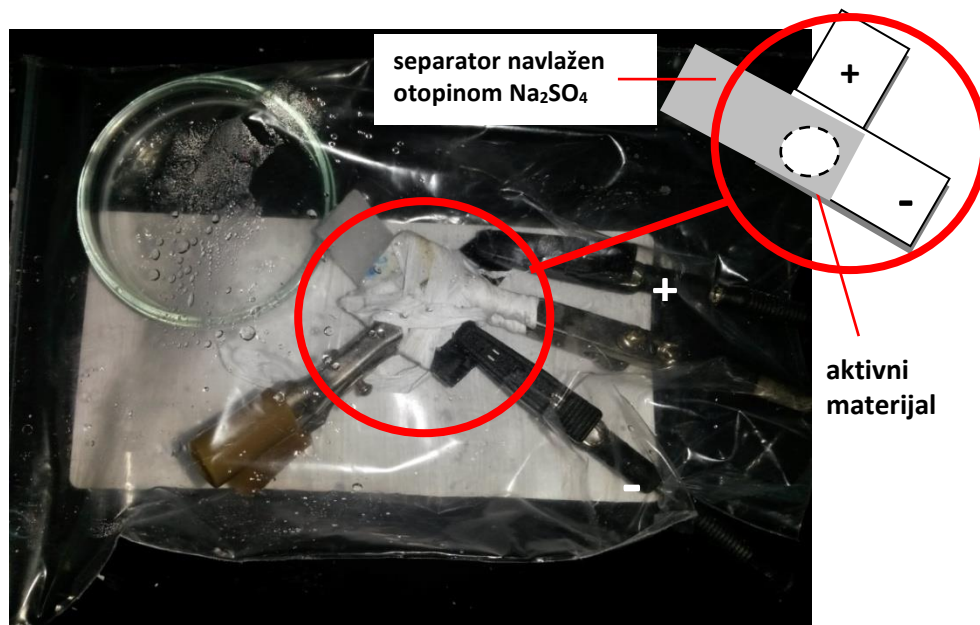
Radna elektroda, elektroda od staklastog ugljika je prije svakog mjerenja polirana Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmaščena u etanolu. Protuelektrodu, Pt-lim prije mjerenja je također potrebno izžariti i isprati.

Ciklička voltometrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -1 \text{ V}$ i 0 V
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,5 \text{ V}$ i $0,8 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala: $\nu = 10, 50, 100, 300$ i $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3.3. Priprava elektrokemijskog superkondenzatora

Elektrokemijski kondenzator je sastavljen od elektroda staklastog ugljika na koje je nanoseno $10 \mu\text{L}$ suspenzije grafena. Elektrode su zatim pojedinačno ispitane u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 te međusobno spojene, s time da je između njih smješten celulozni separator namočen u otopinu Na_2SO_4 . Tako složena konstrukcija je, sa zdjelicom redestilirane vode, zatvorena u plastičnu vrećicu s hermetičkim zatvaračem kako bi se održala vlažnost separatora što dulje. Krajevi elektroda su kroz otvor na vrećici spojeni na potencijostat što je prikazano na slici 3.6.



Slika 3.6. Sastavljeni superkondenzator

Tablica 3.1. Oznake elektroda i superkondenzatora

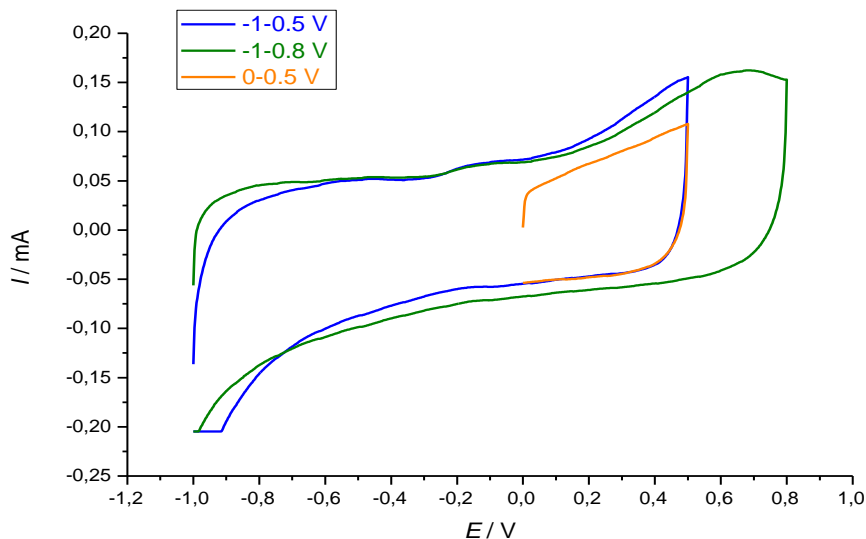
NAZIV	METODA ISPITIVANJA	UZORAK rGO	MASA rGO/ mg
Elektroda11	CV	priređen	0,05
Elektroda12	CV	priređen	0,1
Elektroda22	CV	komercijalno dostupan	0,1
Superkondenzator1	CV, KP	priređen	0,1
Superkondanzator2	CV, KP	komercijalno dostupan	0,1

CV – ciklička voltometrija
 KP - kronopotencimetrija

4. REZULTATI

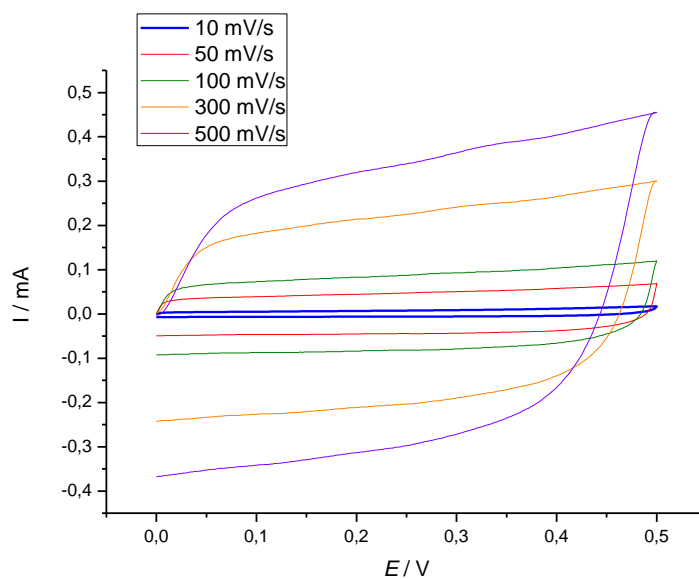
4.1 ISPITIVANJE SVOJSTAVA ELEKTRODA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

4.1.1. Ispitivanje *Elektrode11* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.1. Ciklički voltamogrami *Elektrode11* snimljeni u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ u naznačenim granicama potencijala, pri $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

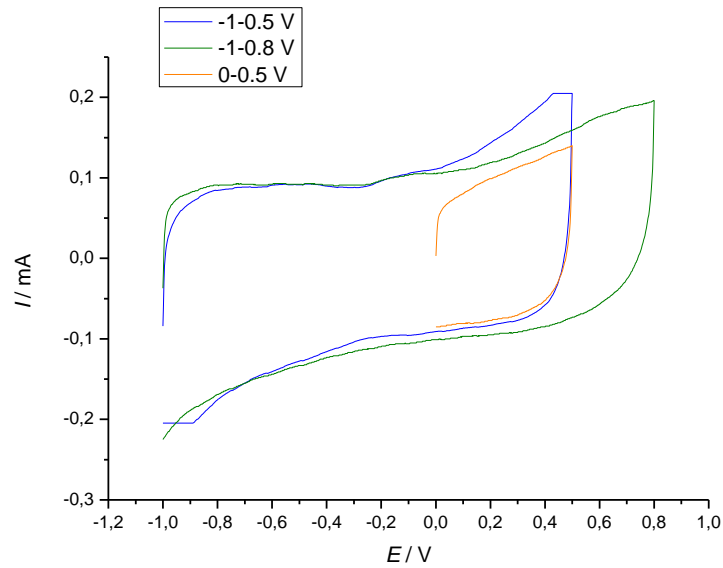
Ciklički voltamogrami na slici 4.1. prikazuju odziv *Elektrode11*. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -1 V do 0,8 V uz brzinu promjene potencijala 50 mV s^{-1} . Vrijednost struje se ne mijenja značajno u ispitivanom području potencijala. Do blagog porasta struje dolazi pri potencijalima pozitivnijih od 0 V u polaznom dijelu cikličkog voltamograma i pri potencijalima negativnijih od -0,6 V u povratnom dijelu cikličkog voltamograma. Struje se donekle razlikuju ovisno o ispitivanom području potencijala.



Slika 4.2. Ciklički voltamogrami *Elektrode11* snimljeni u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pri naznačenim brzinama promjene potencijala

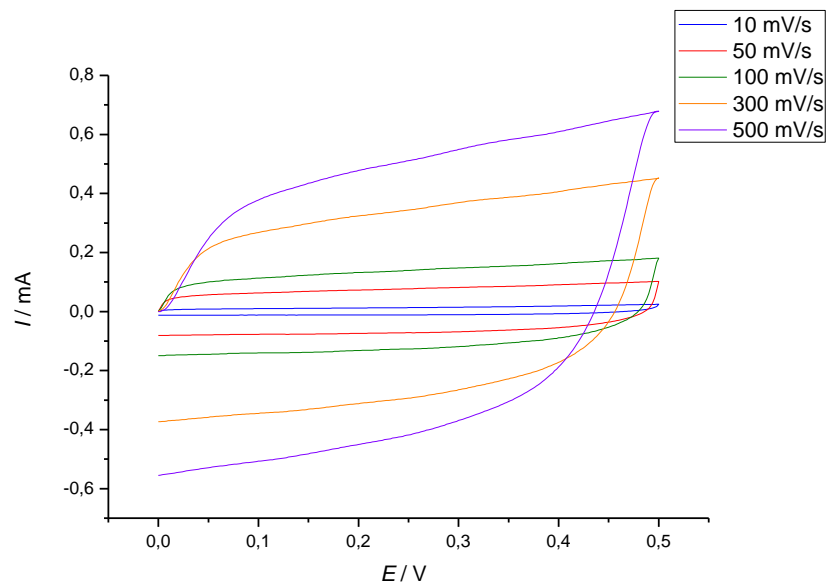
Provedeno je ispitivanje cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala. Raspon brzina promjena potencijala, ν , bio je $10\text{-}500 \text{ mV s}^{-1}$. Vidljivo je da je vrijednost struje u laganom porastu s promjenom potencijala te da struje rastu s porastom brzine promjene potencijala. Kod svih brzina dobiveno je dobro kapacitivno ponašanje odnosno ne mijenja se značajno vrijednost struje s promjenom potencijala.

4.1.2. Ispitivanje *Elektrode12* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.3. Ciklički voltamogrami *Elektrode12* snimljeni u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ u naznačenim granicama potencijala, pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

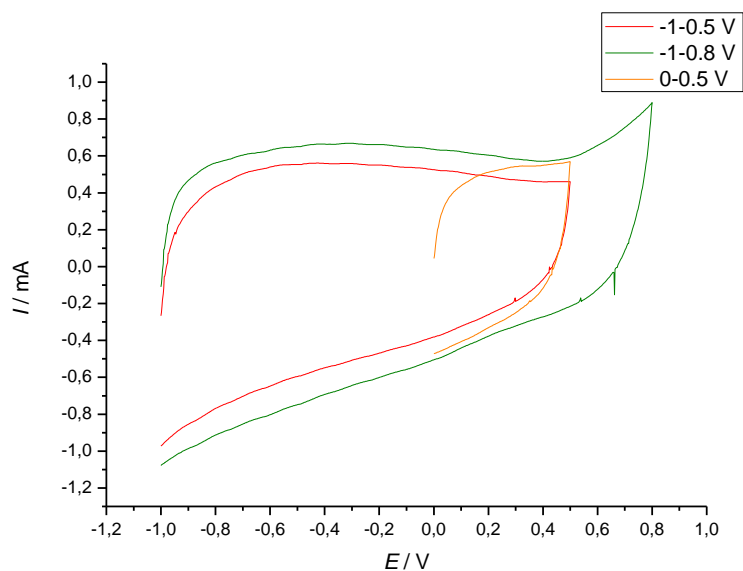
Slika 4.3. prikazuje ciklički voltamogram za *Elektrodu12* u različitim granicama potencijala. Ispitivanje je provedeno pri brzini 50 mV s^{-1} . Struje su konstantne u ispitivanom području potencijala. Do blagog porasta struje dolazi kod potencijala pozitivnijih od 0 V u polaznom dijelu cikličkog voltamograma i kod potencijala negativnijih od $-0,2 \text{ V}$ u povratnom dijelu cikličkog voltamograma. Dobiveni rezultati se ne razlikuje značajno od cikličkog voltamograma *Elektrode11* ispitane u istom području potencijala.



Slika 4.4. Ciklički voltamogrami *Elektrode12* snimljeni u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ pri naznačenim brzinama promjene potencijala

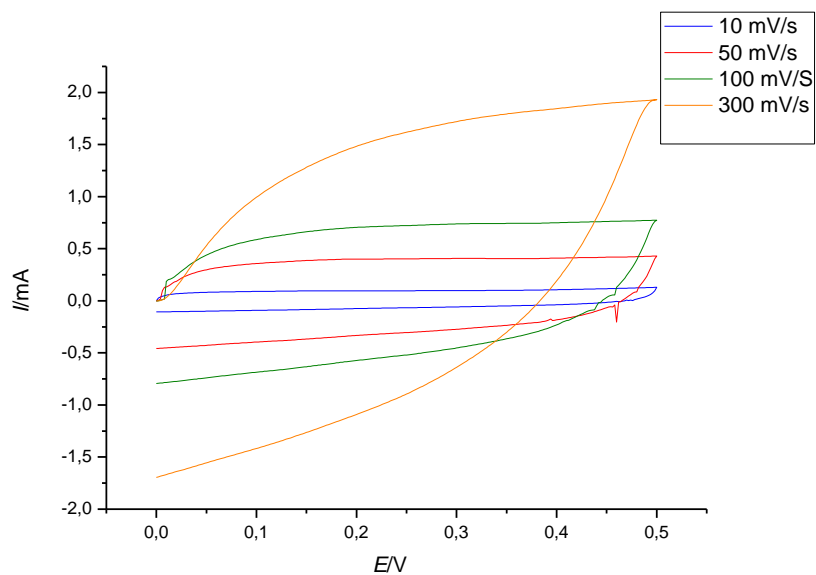
Slika 4.4. pokazuje rezultate ispitivanja elektrokemijskih svojstava *Elektrode12* cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala u području potencijala od 0 V do 0,5V. Raspon brzina promjena potencijala, ν , bio je 10-500 mV s⁻¹. Vidljivo je da je vrijednost struje lagano raste s porastom potencijala te da struje rastu s porastom brzine promjene potencijala.

4.1.3. Ispitivanje *Elektrode22* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.5. Ciklički voltamogrami *Elektrode22* snimljeni u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ u naznačenim granicama potencijala, pri $\nu=50\text{ mV s}^{-1}$

Slika 4.5. prikazuje ciklički voltamogram grafena *Elektrode22* u različitim granicama potencijala. Ispitivanje je provedeno pri brzini 50 mV s^{-1} . Struje su mnogo više u ispitivanom području potencijala nego kod *Elektroda11* i *Elektrode12*. Struja je u polaznom dijelu voltamograma konstantna, a do naglog porasta struje dolazi pri potencijalima pozitivnijih od 0,4 V. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja kontinuirano raste.

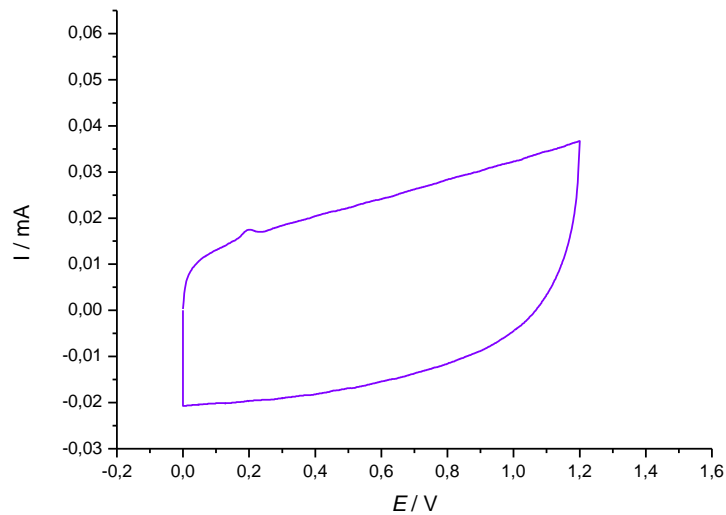


Slika 4.6. Ciklički voltamogrami *Elektrode22* snimljeni u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pri naznačenim brzinama promjene potencijala

Na slici 4.6. prikazani su rezultati cikličke voltametrije dobiveni pri različitim brzinama promjene potencijala u granicama od 0 V do 0,5 V. Raspon brzina promjena potencijala, v , bio je $10\text{-}500 \text{ mV s}^{-1}$. Vidljivo je da je vrijednost struje kod *Elektrode22* znatno veća, nego kod *Elektroda11* i *Elektrode12* te struje rastu s porastom brzine promjene potencijala.

4.2. ISPITIVANJE SVOJSTAVA SUPERKONDENZATORA

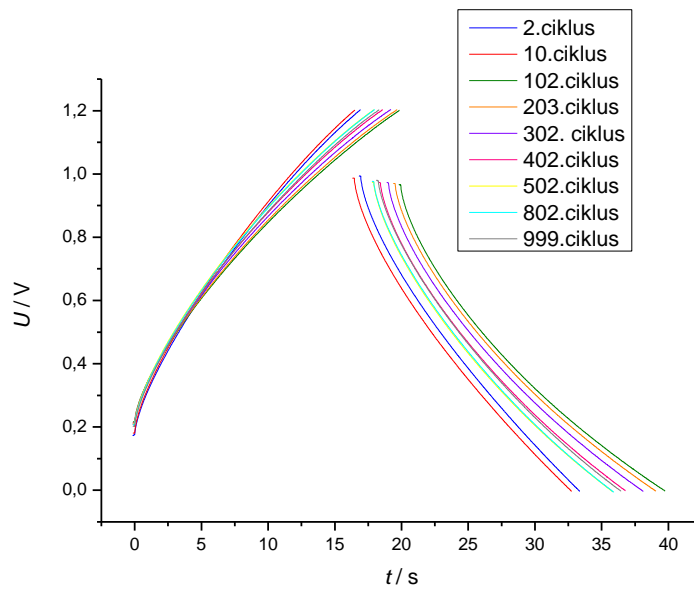
4.2.1. Ispitivanje *Superkondenzator1* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.7. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator1*, u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Slika 4.7. prikazuje ciklički voltamogram za *Superkondenzator1* snimljen pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 V do 1,2 V. Iz dobivenog odziva vidimo da je struja pretežno konstantna u ispitivanim granicama potencijala.

4.2.2. Ispitivanje *Superkondenzatora1* metodom kronopotencijometrije

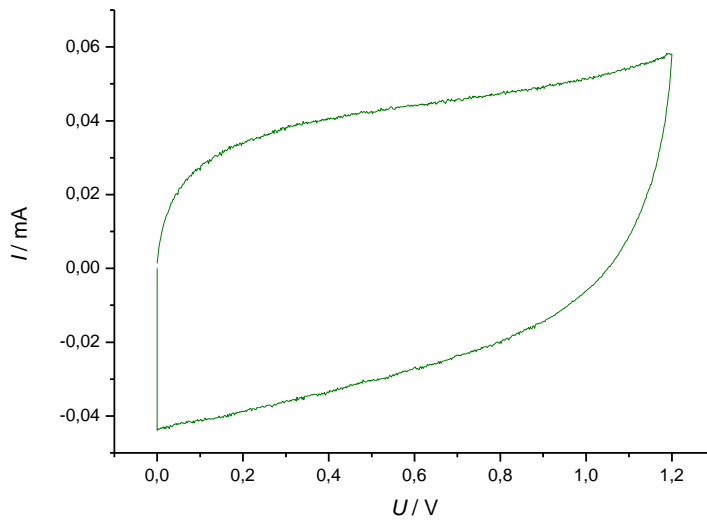


Slika 4.8. Ovisnost napona o vremenu zabilježen za razne cikluse punjenja i pražnjenja uz $I = 20 \mu\text{A}$ za *Superkondenzator1* u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Na slici 4.8. prikazana je promjena napona u vremenu, odnosno kronopotencijometrijski odziv, tijekom procesa punjenja i pražnjenja *Superkondenzatora1*. Punjenje i pražnjenje je provedeno u rasponu potencijala od 1,2 V. Prilikom punjenja superkondenzatora napon kontinuirano raste, a prilikom pražnjenja napon kontinuirano pada.

Na slici 4.8. se vidi da vrijeme pražnjenja *Superkondenzatora1* s povećanjem broja ciklusa raste pa pada zbog promjene vlažnosti u sustavu tijekom eksperimenta.

4.2.3. Ispitivanje *Superkondenzatora2* metodom cikličke voltametrije

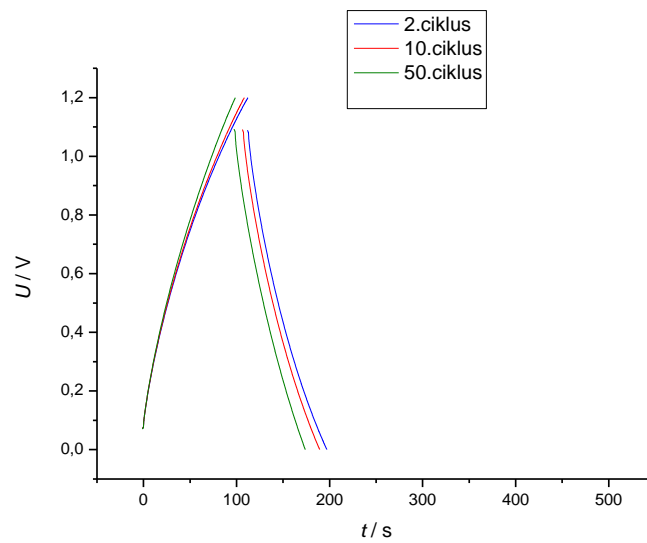


Slika 4.9. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator2*, u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

1

Slika 4.9. prikazuje ciklički voltamogram zabilježen tijekom polarizacije za *Superkondenzator2* pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Dobivena je gotovo konstantna struja pri ispitivanju u rasponu potencijala od 0 V do 1,2 V.

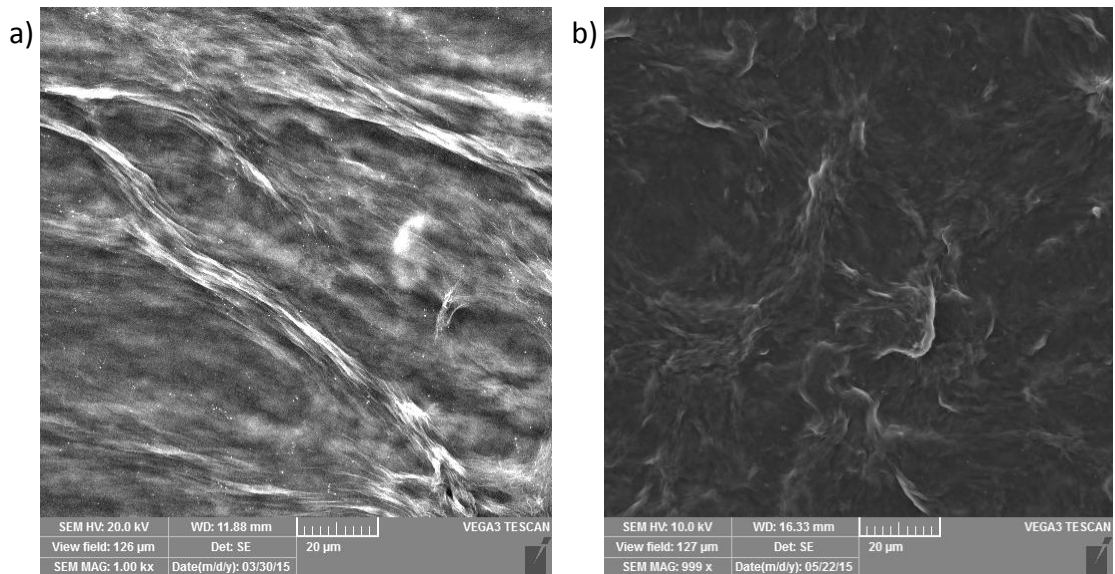
4.2.4. Ispitivanje *Superkondenzatora2* metodom kronopotencimetrije



Slika 4.10. Ovisnost napona o vremenu zabilježen za razne cikluse punjenja i pražnjenja uz $I = 20 \mu\text{A}$ za *Superkondenzator2* u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Na slici 4.10. iz ovisnosti napona o vremenu za različite cikluse punjenja i pražnjenja *Superkondenzatora2*, uočavamo da se vremena punjenja i pražnjenja skraćuju s povećanjem brojem ciklusa.

4.3. ISPITIVANJE UZORAKA rGO PRETRAŽNOM ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM



Slika 4.11. SEM snimka uzorka rGO a) nakon pripreme i b) nakon nanošenja i sušenja suspenzije rGO u NMP

Na slici 4.11. nalazi se prikaz morfologije dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) za uzorak rGO nakon pripreme i nakon taloženja iz suspenzije. U oba slučaja zapaža se naborana morfologija karakteristična za grafenske strukture.

5. DISKUSIJA

Izvori energije zauzimaju značajnu ulogu svakodnevnom životu te stoga postoji stalna potreba za njihovim unaprjeđenjem u skladu sa zahtjevima današnje tehnologije. Elektrokemijski izvori energije su neophodni u radu prijenosne elektronike, ali isto tako nalaze primjenu kod stacionarnih uređaja. U grupu elektrokemijskih izvora energije spadaju i superkondenzatori. To su uređaji koji daju znatno veću specifičnu snagu u odnosu na baterije, ali mogu uskladištiti manje količine energije. Stoga se intenzivno provode istraživanja s ciljem da se poveća količina uskladištene energije kod superkondenzatora. Najčešće korišteni materijal u superkondenzatorima je aktivni ugljen [11] koji se odlikuje izrazito velikom površinom i stabilnošću što osigurava visoke kapacitete i veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Osim aktivnog ugljena, materijali značajni za upotrebu kod superkondenzatora su metalni oksidi i vodljivi polimeri koji se još nazivaju i pseudokapacitivni materijali [11]. Ovi materijali, osim što su stabilni, mogu uskladištiti veće količine energije u odnosu na aktivni ugljen. Razvojem nanotehnologije kao aktivni materijal u superkondenzatorima počele su se koristiti ugljikove nanocijevčice i grafen. Moguće ih je upotrijebiti samostalno [12] ili koristiti za modifikaciju pseudokapacitivnih materijala [4].

Svrha ovog rada bila je prirediti rGO iz otopine GO te ispitati njegova kapacitivna svojstva. Iz literature je poznato da se proces redukcije GO odvija olakšano pri povišenim temperaturama [5] te je stoga redukcija u ovom radu provedena kod 80°C. Isto tako pokazalo se da je stupanj redukcije ovisan o pH vrijednosti otopine [13] pa je u sklopu eksperimenta koji se provodi u laboratoriju kod raznih pH vrijednosti u ovom radu odabrana vrijednost pH=8 [1]. Pri navedenim uvjetima provedena je redukcija GO s NaBH₄ reducensom prilikom čega je iz smeđe otopine GO dobiven crni talog, odnosno rGO. Zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina (slika 2.2.) GO je topiv u vodi, a s obzirom da se u procesu redukcije uklanjaju kisikove funkcionalne skupine, raste hidrofobni karakter produkta zbog čega mu se smanjuje topivost te se produkt u konačnici izdvaja kao crni talog.

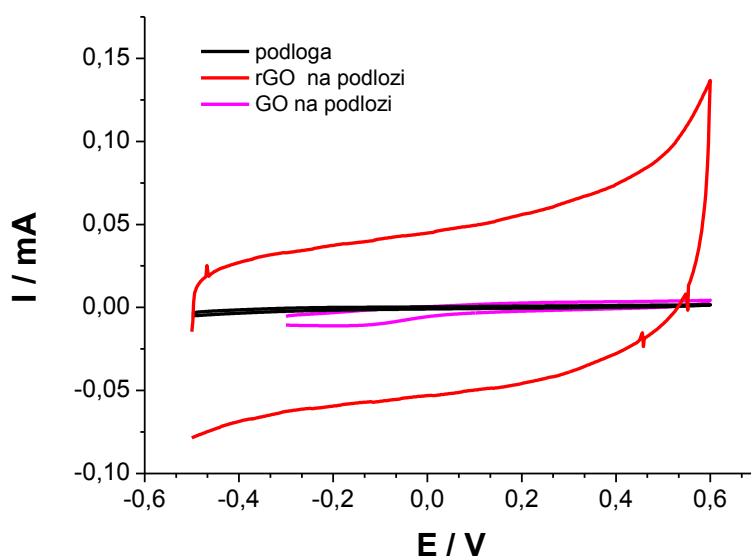
Vrsta kisikovih funkcionalnih skupina koja je prisutna na površini GO te mehanizam redukcije još uvijek nisu u potpunosti poznati. Postoje različiti modeli koji opisuju strukturu GO poput Hofmannovog, Ruessovog, Scholtz-Boehmovog, Nakajima-Matsuoov, Lerf-Klinowski i Dékány modela [5,14]. Uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina ovisno je o vrsti skupine koja je

prisutna na GO (hidroksidna, karbonilna, epoksi, karboksilna) [15, 16], ali isto tako je pokazano da je bitno da li se skupina nalazi na vanjskom rubu, defektu ili unutar ravnine GO [5]. Kod redukcije hidrazin hidratom, najčešće predlagan mehanizam prikazan je na slici 2.4., u kojem se uklanjaju epoksi skupine. *H. J. Shini* i suradnici [15] su pratili redukciju uz upotrebu NaBH_4 , koristeći XPS spektroskopiju gdje su pokazali da je redukcija ovisna o količini dodanog reducensa. Kod najmanjih količina reducensa uklonjene su karbonilne skupine, a kod većih dodataka došlo je do dodatnog smanjenja sadržaja karbonilnih skupina te su djelomično uklonjene epoksi i karboksilne skupine. *M. Ajayan* i suradnici [16] su pokazali korištenjem ^{13}C NMR spektroskopije da su redukcijom s NaBH_4 potpuno uklonjene epoksi skupine, značajno je smanjen udio hidroksidnih skupina, potpuno su uklonjene karbonilne skupine te je smanjen udio estera. U literaturi je također pokazano da se lakše uklanjaju skupine u ravnini GO u odnosu na one na rubovima [5].

Da je došlo do redukcije GO najlakše je potvrditi korištenjem XPS spektroskopije uz pomoć koje se može odrediti i koje skupine su uklonjene. Međutim u ovom radu nije korištena navedena metoda već je po promjeni boje otopine te na temelju povećanja hidrofobnog karaktera produkta zaključeno da je došlo redukcije.

Nadalje, GO pokazuje visoke otpore jer se oksidacijom grafena gubi kontinuitet unutar sp^2 hibridizacije odnosno smanjuju se sp^2 domene. Korištenjem metode cikličke voltametrije moguće je zaključiti dolazi li do nabijanja dvosloja, što će se dogoditi jedino u slučaju kad grafenska struktura provodi električnu struju. Na temelju toga se može zaključiti je li došlo do povećanja sp^2 domena. Usporedba odziva GO i rGO u cikličkoj voltametriji dana je na slici 5.1. U slučaju grafen oksida struje su po iznosu slične strujama na goloj elektrodi dok su struje u slučaju rGO znatno veće.

Morfološke karakteristike rGO zabilježene su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Dobivena je naborana struktura karakteristična za GO i rGO (slika 3.1a i 4.11.) pa se može zaključiti da tijekom procesa redukcije nije došlo do aglomeracije rGO u grafit.



Slika 5.1. Ciklički voltamogram zabilježen za rGO i GO na podlozi od Pt te odziv čiste Pt u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ [1] .

Elektrode priređene u ovom radu su ispitane metodom cikličke voltametrije gdje su zabilježene visoke struje što ukazuje na dobru električnu provodnost rGO materijala (slika 4.1.-4.6.). Uz to dobivene su konstantne struje po potencijalu što je karakteristika dobrog kapacitivnog ponašanja. Nije došlo do formiranja izraženih strujnih vrhova koji su karakteristika odvijanja redoks reakcije na određenom potencijalu. Stoga se može zaključiti kako prilikom polarizacije elektrode dolazi kontinuiranog nabijanja elektrokemijskog dvosloja čija posljedica su kapacitivne struje. Nešto izraženiji porast struja u području pozitivnih potencijala može biti posljedica oksidacije ugljika ili redoks reakcije zaostalih funkcionalnih skupina. U slučaju *Elektrode22* (slika 4.5.) u povratnom dijelu cikličkog voltamograma nešto je izraženija promjena struje po potencijalu u odnosu na *Elektrodu11* i *Elektrodu12* (slika 4.1. i 4.3.). Ovo bi se moglo objasniti promjenama u poroznosti materijala koje se javljaju uslijed polarizacije elektrode.

Iz cikličkog voltamograma moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta elektrode prema izrazu (5.1.) što je prikazano u tablicama 5.1.-5.3..

$$C_s = \frac{I * E}{\nu * \Delta E * m} \quad (5.1.)$$

Gdje je C_s specifični kapacitet, $F g^{-1}$, I je struja, A, E je potencijal, V, ν je brzina promjene potencijala, $mV s^{-1}$, ΔE je razlika potencijala u kojoj je polariziran materijal, V, m je masa rGO, g.

Kada se proračun provodi za superkondenzator umjesto ΔE u izrazu se koristi ΔU .

Iz rezultata cikličke voltametrije (slike 4.2., 4.4., 4.6.), izračunate C_s vrijednosti za različito pripremljene slojeve rGO prikazane su u tablicama 5.1.-5.3. Dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta su manje u slučaju *Elektrode11* i *Elektrode12*, u odnosu na *Elektrode22*. Komercijalno dostupan uzorak reduciran je do višeg stupnja u odnosu na priređeni uzorak te ima manje kisikovih funkcionalnih skupina. Također je i bolje vodljiv stoga ima i veće kapacitete. Nedostatak kod komercijalno dostupnog uzorka je hidrofobniji karakter pa je teško homogenizirati suspenziju te se dobiva loša reproducibilnost. Stoga površina elektrode nije dobro pokrivena nakon nanošenja komercijalno dostupnog rGO.

Tablica 5.1. Ovisnost specifičnih kapaciteta za *Elektrode11*, (priređeni $m(rGO)=0,05$ mg), o brzini promjene potencijala

$\nu / mV s^{-1}$	$C_s / F g^{-1}$
50	17,56
100	15,9
300	12,73
500	10,86

Tablica 5.2. Ovisnost specifičnih kapaciteta za *Elektrode12*, (priređeni $m(rGO)=0,1$ mg), o brzini promjene potencijala

$\nu / mV s^{-1}$	$C_s / F g^{-1}$
50	13,9
100	12,24
300	9,35
500	7,83

Tablica 5.3. Ovisnost specifičnih kapaciteta za *Elektrodu22*, (komercijalno dostupan $m(\text{rGO})=0,1 \text{ mg}$), o brzini promjene potencijala

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$C_s / \text{F g}^{-1}$
10	78,7
50	64,48
100	54,06
300	33,3

Cikličkom voltametrijom provedeno je ispitivanje ovisnosti odziva, različito pripremljenih slojeva rGO, o brzini promjene potencijala (tablica 5.1.-5.3). Za sve ispitivane uzorke, vrijednosti C_s se smanjuju s porastom brzine promjene potencijala, ν , jer se pri većim ν manji dio aktivnog materijala uspijeva iskoristiti. Takvo ponašanje je zabilježeno u literaturi tijekom dosadašnjih ispitivanja [17].

Nakon što je provedeno ispitivanje elektroda u troelektrodnom sustavu sastavljeni su i ispitani *Superkondenzator1* i *Superkondenzator2*. Vrijednost C_s dobivena za *Superkondenzator1* iz cikličkog voltamograma (slika 4.7.) prema jednadžbi 5.1. iznosi $3,49 \text{ F g}^{-1}$.

Osim cikličkom voltametrijom C_s je moguće odrediti iz kronopotenciometrijskog odziva prema jednadžbi (5.2.).

$$C_s = \frac{I * t}{\Delta E * m} \quad (5.2.)$$

Iz rezultata kronopotenciometrije (slike 4.8., 4.10.), izračunate C_s vrijednosti prikazane su u tablicama 5.4. i 5.5. Usporedbom C_s vrijednosti za *Superkondenzator1* dobivenih metodom kronopotenciometrije (tablica 5.4.) i cikličke voltametrije ($3,49 \text{ F g}^{-1}$) uočava se da su dobivene slične vrijednosti.

Tablica 5.4. Vrijednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i snage za pripremljeni *Superkondenzator1*, (priređeni $m(\text{rGO})=0,1$ mg), kod različitog broja ciklusa punjenja i pražnjenja dobiveni metodom kronopotencijometrije uz $I = 20 \mu\text{A}$

I/mA	broj ciklusa	$C_s/\text{F g}^{-1}$	$W/\text{W s g}^{-1}$	$Ps/\text{W g}^{-1}$
0,02	2	2,8	2,016	0,11901
0,02	10	2,74	1,973	0,11987
0,02	102	3,32	2,393	0,12
0,02	203	3,25	2,342	0,11997
0,02	302	3,17	2,282	0,11998
0,02	402	3,07	2,210	0,12
0,02	502	2,98	2,15	0,11978
0,02	802	2,98	2,15	0,11978
0,02	999	3,04	2,189	0,11988

Vrijednost C_s dobivena za *Superkondenzator2* iz cikličkog voltamograma prema jednadžbi 5.1. iznosi $6,45 \text{ F g}^{-1}$, što znači da je metodom cikličke voltametrijе dobivena nešto manja vrijednost specifičnog kapaciteta u odnosu na vrijednosti dobivene metodom kronopotencijometrije (tablica 5.5.).

Tablica 5.5. Vrijednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i snage za pripremljeni *Superkondenzator2*, (komercijalno dostupan $m(\text{rGO})=0,1$ mg), kod različitog broja ciklusa punjenja i pražnjenja dobiveni metodom kronopotencijometrije uz $I = 20 \mu\text{A}$

I/mA	broj ciklusa	$C_s/\text{F g}^{-1}$	$W/\text{W s g}^{-1}$	$Ps/\text{W g}^{-1}$
0,02	2	18,81	13,54	0,12
0,02	10	17,92	12,90	0,12
0,02	50	16,41	11,82	0,12

Vrijednosti specifičnih kapaciteta su manje kad je ispitivanje provedeno za superkondenzator (tablica 5.4. i 5.3.) nego u slučaju kad je ispitivanje elektrode provedeno u troelektrodnom sustavu (tablica 5.1.-5.3). Razlog tome je činjenica da se u superkondenzatoru nalaze dvije

elektrode te se taj sustav može opisati električnim ekvivalentnim krugom sastavljenim od dva kondenzatora spojena u seriju. U slučaju jedne elektrode sustav se opisuje s električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od jednog kondenzatora. Ukupni kapacitet sustava koji se sastoji od dva kondenzatora spojena u seriju se može izračunati prema izrazu 5.3.

$$C_{uk} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5.3.)$$

Dakle, ukupni kapacitet, C_{uk} , može biti manji ili jednak kapacitetu pojedine elektrode, a s obzirom da se za računanje specifičnog kapaciteta uzimaju u obzir mase obje elektrode kod superkondenzatora se očekuje duplo manji kapacitet od onog koji je dobiven prilikom ispitivanja elektrode u troelektrodnom sustavu.

Vrijednosti specifičnih kapaciteta za *Superkondenzator1* su manje, nego kod ispitivanja elektrode u troelektrodnom sustavu, što se slaže s teorijom. Kod *Superkondenzatora1* specifični kapacitet raste, zatim se smanjuje ovisnosti o broju ciklusa (tablica 5.4.), što može biti povezano s promjenom stupnja vlažnosti.

Superkondenzator2 ima veće specifične kapacitete, energiju i snagu (tablica 5.5.) u odnosu na *Superkondenzatora1* što znači da ima bolja svojstva. No, dobivena je puno lošija stabilnost s povećanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja što je najvjerojatnije posljedica loše izvedbe superkondenzatora. Iz navedenih razloga punjenje i pražnjenje nije bilo moguće provesti za veći broj ciklusa. Nakon 50 ciklusa znatno su se narušile njegove karakteristike.

Usporedbom dobivenih rezultata s Ragoneovim dijagramom proizlazi da su dobiveni superkondenzatori visoke snage i visokog sadržaja energije, što je bio i cilj ovoga rada. U budućem radu bilo bi neophodno popraviti izvedbu samog uređaja sa svrhom dobivanja bolje stabilnosti s vremenom.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bilo je izraditi i karakterizirati superkondenzator s grafenom kao aktivnim materijalom. Prethodno izradi i ispitivanju svojstava superkondenzatora, ispitana su kapacitivna svojstva dvije vrste grafena: laboratorijski priređeni i komercijalno dostupni (Graphena)

- Laboratorijsko priređeni uzorak grafena (rGO) dobiven je redukcijom otopine grafen oksida (GO) pH vrijednosti 8 pri temperaturi 80°C s NaBH₄ reducensom.
- Dobiveni uzorak rGO pokazuje dobra kapacitivna svojstva u ispitivanom području potencijala
- Vrijednosti C_s komercijalno dostupnog uzorka grafena (rGO), koji iznosi 64,48 F g⁻¹, su veće u odnosu na vrijednosti dobivene za priređeni grafen (rGO), koje iznose 17,56 i 13,90 F g⁻¹.

Za *Superkondenzator1* (priređeni, $m(\text{rGO}) = 0,1 \text{ mg}$) dobivene su sljedeće karakteristike:

$$\text{specifični kapacitet, } C_s = 3,323 \text{ F g}^{-1}$$

$$\text{energija, } W = 2,39 \text{ W s g}^{-1}$$

$$\text{specifična snaga, } P_s = 0,12 \text{ W g}^{-1}$$

Za *Superkondenzator2* (komercijalno dostupni, $m(\text{rGO}) = 0,1 \text{ mg}$) dobivene su sljedeće karakteristike:

$$\text{specifični kapacitet, } C_s = 18,81 \text{ F g}^{-1}$$

$$\text{energija, } W = 13,54 \text{ W s g}^{-1}$$

$$\text{specifična snaga, } P_s = 0,12 \text{ W g}^{-1}$$

- *Superkondenzator2* ima bolja svojstva od *Superkondenzatora1* zbog većeg specifičnog kapaciteta, energije i snage.

- Zaključno, superkondenzatori, sastavljeni tijekom izrade ovog rada, po svojim karakteristikama odgovaraju području u Ragoneovom dijagramu između kondenzatora i galvanskih članaka, odnosno području superkondenzatora, što je bio i cilj ovog rada.

7. LITERATURA:

1. D. Sačer, M. Kraljić Roković, Materials based on reduced graphene oxides for supercapacitor devices, 5th RSEE-SEE, Book of abstracts., str. 236.
2. M. Bjelobradić, P. Vukić, Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripravu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora, Zagreb, 2015., str. 2-7., 27-29.
3. A. Matkhar, Surface functionalization of Graphene-based Materials (2013) 1-7.
4. N. Šešelj, Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/ugljkove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, Zagreb, 2013., str. 4-8., 66.
5. S. Pei, H. M. Cheng, The reduction of graphene oxide, Carbon **50** (2012) 3210-3228
6. A. Martín, A. Escarpa, Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and Electrochemistry, Trends in Analytical Chemistry **56** (2014) 3.
7. C. Kiang Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, Chem. Soc. Rev. **43** (2013) 236.
8. <http://www.graphenea.com/pages/graphene-supercapacitors#.VcRBnLUp6So> (srpanj 2015.)
9. https://www.fer.hr/_download/forum/Superkondenzatori.pdf (srpanj 2015.)
10. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, Nature nanotechnology **3** (2009) 101-105.
11. M. Kraljić Roković, *Alternativni oblici energije*, predavanja, FKIT, Sveučilište u Zagrebu
12. X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, Graphene nanosheets as electrode materials for electric double-layer capacitors, Electrochimica Acta **55** (2010) 4812-4819.
13. C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, J. F. Sánchez-Royo, M. G. Gómez, Influence of pH on the synthesis or reduce graphene oxide under hydrothermal conditions, Nanoscale **4** (2012) 3977-3982.
14. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chemical Society Reviews **39** (2010) 228-240.

15. H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Advanced Functional Materials* **19** (2009) 1987-1992
16. X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, Graphene nanosheets as electrode materials for electric double-layer capacitors, *Electrochimica Acta* **55** (2010) 4812-4819.
17. J. Y. Oh, J. J. Yoo, Y. I. Kim, Y. K. Yoon, H. N. Yoon, J. H. Kim, S. B. Park , *Electrochimica Acta*, **116** (2014) 118-128

8. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Nataša Stankir

Adresa i kućni broj: Josipa Pucekovića 1

Grad i država: Velika Gorica, 10410, Hrvatska

E-mail adresa: nstankir@gmail.com

Osnovna škola: Osnovna škola Eugena Kumičića, Velika Gorica (1999.-2007.)

Srednja škola: Gimnazija Velika Gorica, Velika Gorica (2007.-2011.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2011.-danas)

Strani jezici: Aktivno poznavanje engleskog jezika, pasivno poznavanje njemačkog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu

Stručna praksa odrađena u d.o.o. Pliva, Kontrola kvalitete, u veljači 2015. godine.