

Simetrični superkondenzatori temeljeni na grafenskim hidrogelovima

Vesić, Kristijan

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:949269>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA U TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristijan Vesić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni preddiplomski studij

Kristijan Vesić

SIMETRIČNI SUPERKONDENZATORI TEMELJENI NA
GRAFENSKIM HIDROGELOVIMA

ZAVRŠNI RAD

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

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

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

doc.dr.sc. Ljerka Kratožil Krehula

Zagreb, rujan 2018.

Zahvale mojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Marijani Kraljić Roković na velikoj pomoći pri izradi završnog rada, savjetima i strpljivosti.

Zahvaljujem također i asistentu mag. ing. cheming. Denisu Sačeru na prenesenom znanju, savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

I najveće zahvale mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog dosadašnjeg studiranja.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je bio provesti hidrotermalnu redukciju grafenova oksida (GO) potpomognutu reducensom, vegetacijskom vodom masline (OMW), u kojoj nastaje hidrogel reduciranog grafenovog oksida, rGO_{H+OMW} . Također je provedena hidrotermalna redukcija bez reducensa u kojoj nastaje reducirani grafenov oksid, rGO_H . Hidrotermalna sinteza se vodila pri temperaturi od $120^{\circ}C$ i pri pH 7. Superkondenzatori su izrađeni od dobivenih materijala, GO, rGO_H i rGO_{H+OMW} na podlogama od nikla i staklastog ugljika (GC). Ispitani su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i kronopotencijometrije. Specifični kapaciteti dobiveni metodom cikličke voltametrije iznose od 33 F/g do 57 F/g, s izuzetkom superkondenzatora koji je sastavljen od GO koji ima specifični kapacitet manji od 1 F/g. Rezultati dobiveni metodom EIS pokazuju kako se radi o superkondenzatorima dobrih kapacitivnih svojstava koji pokazuju manja odstupanja od idealnog ponašanja. Ovom metodom su također određeni otpori karakteristični za pojedini superkondenzator. Specifični kapaciteti izračunati iz kronopotencijometrije se kreću od oko 40 do 49 F/g i nešto su manji od kapaciteta dobivenih metodom cikličke voltametrije jer je mjerenje provedeno pri užem rasponu napona. Izračunate specifične snage se kreću od 18-40 kW/kg te prema Ragonevom dijagramu svrstavaju priređene superkondenzatore u skupinu izvora visoke snage. Vrijednosti specifične energije iznose od 28-40 Wh/kg što odgovara iznosima karakterističnim za superkondenzatore.

Ključne riječi : grafen, hidrotermalna sinteza, hidrogel, superkondenzator, vegetacijska voda masline

SUMMARY

The objective of this research was to carry out hydrothermal reduction of graphene oxide (GO) supported by olive mill wastewater (OMW) that resulted in formation of reduced graphene oxide hydrogel, rGO_{H+OMW} . Also, hydrothermal reduction was carried out without OMW that resulted in reduced graphene oxide hydrogel, rGO_H . Hydrothermal synthesis was performed at 120°C and at pH 7. In order to assemble supercapacitor, the synthesized materials, GO, rGO_H and rGO_{H+OMW} , were applied on nickel or glassy carbon support. Supercapacitors were tested by using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronopotentiometry methods. The specific capacitance values were calculated from cyclic voltammetry responses and it was in the range from 33 F/g to 57 F/g, except for supercapacitor made of GO hydrogel with specific capacitance below 1 F/g. EIS results has shown that the obtained supercapacitors had good capacitive behaviour with small deviations from ideal behaviour. Also, this method enabled estimation of the internal resistance of supercapacitor. The specific capacitance values calculated from chronopotentiometry were from 40 F/g to 49 F/g. These values are slightly different from the values obtained from cyclic voltammetry response due to the lower voltage values that were applied. The obtained specific power values were in the range from 18-40 kW/kg and according to the Ragone's diagram prepared supercapacitors belong to the group of high power supercapacitors. The obtained specific energy values were in the range from 28-40 W h / kg which corresponds to the values characteristic for supercapacitors.

Key words : graphene, hydrothermal synthesis, hydrogel, supercapacitor, olive mill wastewater

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. GRAFIT.....	2
2.2. GRAFEN.....	3
2.3. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID.....	4
2.4. HIDROTERMALNA SINTEZA.....	5
2.5. FENOLNI SPOJEVI U VEGETACIJSKOJ VEGETACIJSKOJ VODI MASLINE.....	6
2.6. SUPERKONDENZATORI.....	7
2.6.1. Prošlost, sadašnjost i budućnost.....	7
2.6.2. Princip rada superkondenzatora.....	8
2.7. METODE ISPITIVANJA.....	10
2.7.1. Ciklička voltometrija.....	10
2.7.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	11
2.7.3. Kronopotencijometrija.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. KEMIKALIJE.....	13
3.2. PRIPRAVA GRAFENA.....	13
3.3. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA.....	18
3.3.1. Priprema elektroda.....	18
3.3.2. Sastavljanje superkondenzatora.....	18
3.3.3. Elektrokemijska ispitivanja superkondenzatora.....	20

4. REZULTATI.....	22
4.1. ISPITIVANJE SVOJSTAVA SUPERKONDENZATORA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE.....	22
4.1.1. Ispitivanje superkondenzatora 1 metodom cikličke voltametrije.....	22
4.1.2. Ispitivanje superkondenzatora 2 metodom cikličke voltametrije.....	23
4.1.3. Ispitivanje superkondenzatora 3 metodom cikličke voltametrije.....	24
4.1.4. Ispitivanje superkondenzatora 4 metodom cikličke voltametrije.....	25
4.2. ISPITIVANJE SVOJSTAVA SUPERKONDENZATORA METODOM EIS-e.....	26
4.2.1. Ispitivanje superkondenzatora 1 metodom EIS-e.....	26
4.2.2. Ispitivanje superkondenzatora 2 metodom EIS-e.....	28
4.2.3. Ispitivanje superkondenzatora 3 metodom EIS-e.....	30
4.2.4. Ispitivanje superkondenzatora 4 metodom EIS-e.....	31
4.3. ISPITIVANJE SVOJSTAVA SUPERKONDENZATORA METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE.....	33
4.3.1. Ispitivanje superkondenzatora 4 Metodom kronopotencijometrije.....	33
4.3.2. Ispitivanje superkondenzatora 2 metodom kronopotencijometrije.....	35

5. RASPRAVA.....	38
5.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA.....	39
5.2. KRONOPOTENCIOMETRIJA.....	41
5.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS).....	44
6. ZAKLJUČAK.....	46
7. LITERATURA.....	47
8. ŽIVOTOPIS.....	49

1.UVOD

Potreba za energijom, bilo toplinskom, električnom, kemijskom ili nekom drugom danas je veća nego ikad, a u budućnost će se ta potreba povećavati. Kao glavni izvori energije se i dalje koriste neobnovljivi izvori poput nafte i zemnog plina. No, zbog njihovog negativnog utjecaja na ljudske živote te ograničenu količinu, pronalaze se novi izvori energije koji su obnovljivi, i koji će u budućnosti preuzeti glavnu riječ na polju energetike.

Danas je život nezamisliv bez električne energije te se očekuje da će ona u budućnosti biti zastupljenija nego što je to slučaj danas. Zbog toga je neophodno razviti odgovarajuće spremnike energije kako bi se ona mogla što bolje iskoristiti. Jedan od značajnih spremnika/pretvornika energije je i baterija, a u budućnosti se očekuje da će ulogu baterije preuzeti superkondenzatori. Superkondenzatori su zanimljivi prvenstveno zbog svoje dugotrajnosti te mogućnosti postizanja veće gustoće snage u odnosu na baterije. Nalaze primjenu već danas u hibridnim vozilima kojima je potrebna velika količina električne energije u kratkom vremenskom roku.

Jedan od obećavajućih materijala za izradu superkondenzatora je grafen. Grafen je relativno novi materijal koji je otkriven 2004. a 2010. je dodijeljena Nobelova nagrada za otkriće grafena. Njegova iznimna svojstva, od kojih su najznačajnija električna provodnost i mehanička stabilnost, ga čine jednim od najistraživanijih materijala današnjice. No, grafen takvih iznimnih svojstava je vrlo teško sintetizirati te se zbog toga vrlo intenzivno istražuju metode sinteze grafena. Najčešće se dobiva iz grafita, preko grafenovog oksida. Taj način dobivanja uključuje redukciju grafenovog oksida koja podrazumijeva korištenje reducensa ili visoke temperature. Zbog toga vrlo privlačna postaje hidrotermalna sinteza koja se provodi pri nižim temperaturama, a uz to teži se ka tome da se koriste se jeftiniji te manje toksični reducensi.

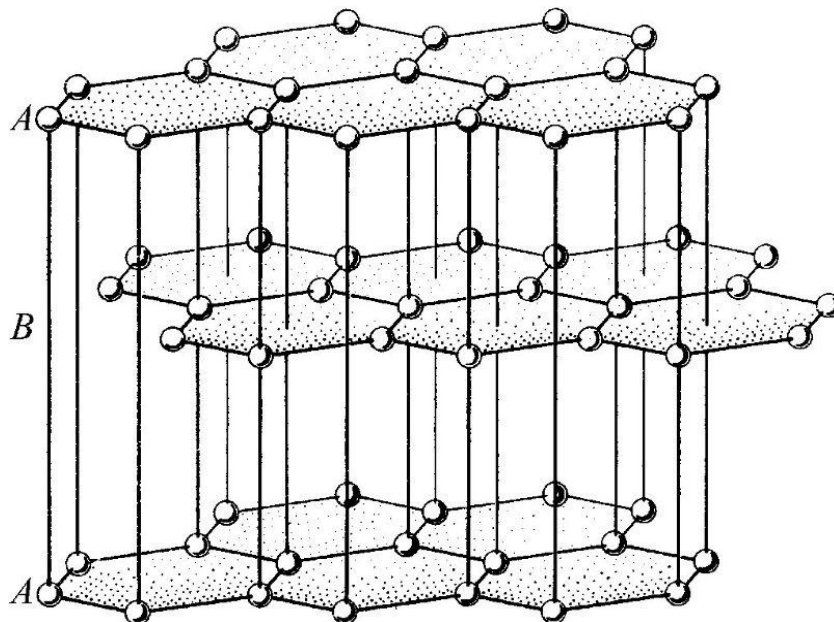
2. TEORIJSKI DIO

Ugljik je kemijski element - nemetal, koji pripada 14. - oj skupini periodnog sustava elemenata. Jedan je od najvažnijih elemenata jer čini više kemijskih spojeva nego svi ostali elementi zajedno. Pojavljuje se u tri alotropske modifikacije : dijamant, grafit i fueleren. [1]

2.1. Grafit

Grafit je mineral i jedna od alotropskih modifikacija ugljika. Naziv je dobio po grčkoj riječi *graphein*, što znači pisati jer ostavlja crni trag na papiru. Pri sobnoj temperaturi je u krutom agregatnom stanju, tamno je sive do crne boje, na opip je mastan i vrlo je mekan (na Mohsovoj skali čvrstoće ima vrijednost 1,5) . Grafit dobro provodi električnu struju i toplinu, stabilan je i kemijski inertan te je otporan na rendgensko zračenje. [1, 2]

Grafit kristalizira u heksagonalnom sustavu – šest atoma ugljika su planarno postavljeni u prsten a slojevi takvih prstenova su posloženi paralelno jedan do drugog. Atomi u prstenu su povezani kovalentom vezom, dok su slojevi međusobno povezani Van der Waalsovima međumolekulskim silama i zbog toga „kližu“ jedan preko drugoga te tako ostavljaju crni trag na papiru. [2]



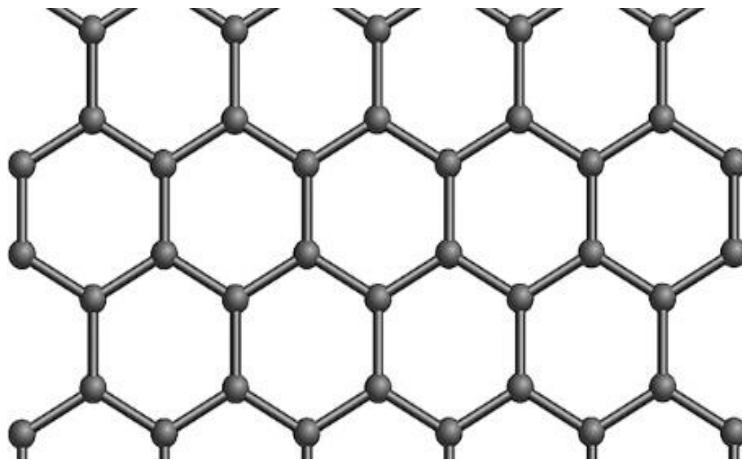
Slika 2.1. : Heksagonalna struktura grafita

2.2. Grafen

Grafen je monosloj atoma ugljika, osnova građevna jedinica grafita. Prvi puta su grafen izolirali 2004. godine dva znanstvenika sa sveučilišta u Manchesteru, Andre Geim i Konstantin Novoselov, pomoću ljepljive trake tako što su sloj po sloj skidali grafen sa površine grafita te su za to otkriće 2010. godine dobili i Nobelovu nagradu. [3]

Grafen kao prvi izolirani 2-D materijal ima vrlo veliki potencijal u budućim primjenama zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava. Vrlo dobro provodi struju i toplinu a istovremeno mu je vlačna čvrstoća 100 puta veća od čelika što ga svrstava u najčvršće materijale na Zemlji. Također je kemijski inertan te apsorbira vidljivu svjetlost i IR zračenje. [4]

Atomi ugljika u strukturi grafena su sp^2 hibridizirani, a veza između atoma ugljika je vrlo jaka σ veza, dok nevezani π elektroni rezonancijom dodatno doprinose stabilnosti strukture. Takva struktura omogućava navedena fizikalna i kemijska svojstva grafena te grafen i materijale na bazi grafena danas čine jednim od najprivlačnijih materijala za korištenje u elektronici, energetici, superkondenzatorima i solarnim ćelijama. [5]



Slika 2.2. : Prikaz strukture grafena

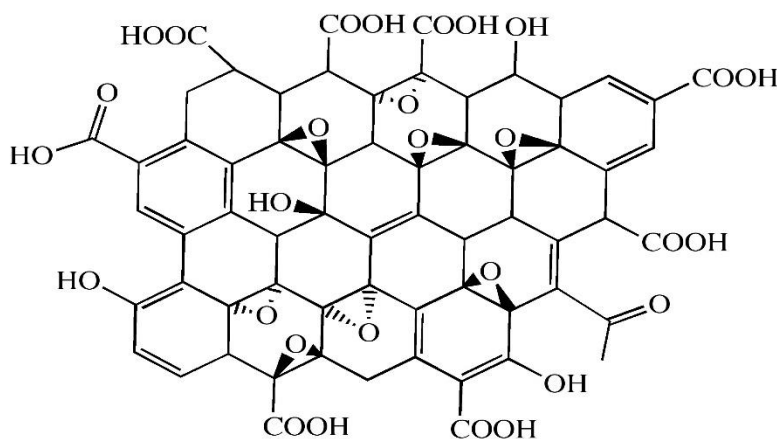
Grafen se može dobiti na nekoliko načina : mehaničko cijepanje grafita, epitaksijalni rast, organskom sintezom i kemijskim cijepanje grafita. Zbog vrlo niske cijene grafita, mehaničko i kemijsko cijepanje grafita su dvije metode koje su dobile najviše pozornosti u proizvodnji grafita na veliko. Direktno kemijsko cijepanje iz grafita u grafen kemijskim putem se najčešće prevodi preko nekoliko međuprodukata kao što su grafenov i grafitov oksid. Provođenje takvih reakcija rezultira sa nastajanjem grafena mnogo manje stvarne električne vodljivosti od one teorijske. Kod svih sintetskih puteva je najvažniji, a ujedno i najteži dio spriječavanje aglomeracije grafena. Slojevi grafena su skloni spontanoj aglomeraciji pri čemu ponovno

stvaraju grafit te se tako gube njihova primarna svojstva. Optimiranjem postupka sinteze grafena moguće je spriječiti aglomeraciju grafena. [6]

2.3. Grafitov i grafenov oksid

Grafitov i grafenov oksid su međuprodukti koji nastaju tijekom procesa kemijskog dobivanja grafena i kao takvi imaju vrlo važno mjesto u nastanku konačnog produkta. Nastaju oksidacijom grafita jakim oksidacijskim sredstvima, npr. H_2SO_4 , KMnO_4 ili HNO_3 . Oksidacijom grafita se između slojeva grafena stvaraju kisikove funkcionalne skupine : hidroksilna, karboksilna, karbonilna i epoksidna(Slika 2.3.) .

Osnovna razlika između grafitovog i grafenovog oksida je u broju slojeva – grafenov oksid sadrži jedan ili par slojeva dok se grafitov oksid sastoji od mnogo više slojeva. Za razliku od grafena, grafenov i grafitov oksid ne vode električnu struju jer atomi ugljika više nisu sp^2 hibridizirani već sp^3 u ovom slučaju te više nema slobodnih elektrona na ugljikovom atomu. Također, grafenov i grafitov oksid su za razliku od grafena topljivi u vodi, kao i u drugim organskim otapalima zbog kisikovih funkcionalnih skupina u svojoj strukturi. [7, 8]



Slika 2.3. : Struktura grafenova oksida

Prijelaz iz grafitovog u grafenov oksid se događa raslojavanjem. Raslojavanje se može odvijati spontano, bez vanjskog utjecaja, no to se događa vrlo malim brzinama. Najčešće se raslojavanje provodi izlaganjem ultrazvuku. Korištenjem ultrazvuka se može vrlo uspješno raslojiti grafenov

od grafitovog oksida, ali također može doći do oštećenja grafenske strukture tako da se njihova prosječna veličina sa mikro razine smanji na nano razinu, dok je miješanje puno sigurniji ali i dugotrajniji postupak. Iz grafenova oksida se redukcijom, tj. uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina dobiva grafen. Kisikove funkcionalne skupine koje se nalaze u grafenovom oksidu su uzrok stabilnosti 2-D strukture i njihovim uklanjanjem tj. redukcijom nastaju grafenski slojevi koji ima tendenciju aglomeracije. [7]

2.4. Hidrotermalna sinteza

Grafen se danas najviše proizvodi redukcijom grafenova oksida. Postoji nekoliko metoda za redukciju grafenova oksida : kemijska, termalna, elektrokemijska i hidrotermalna.

Kemijska redukcija podrazumijeva korištenje kemijskih reagensa pri sobnim temperaturama ili blago povišenim temperaturama a kao reducensi se koriste hidrazin hidrat, natrij bor hidrid, askorbinska kiselina, jodovodična kiselina i dr.

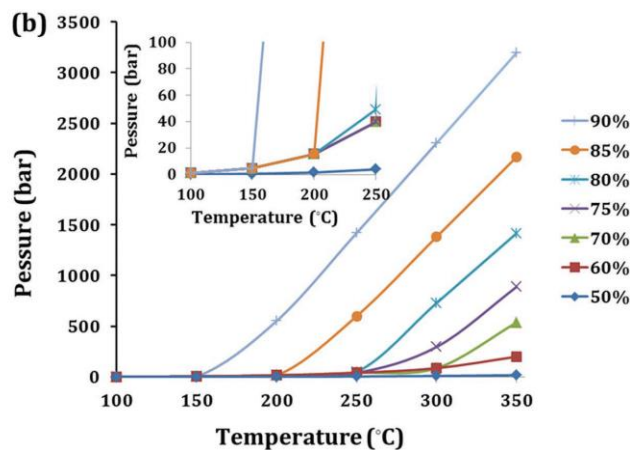
Termalna redukcija se provodi pri visokim temperaturama gdje se grafenov oksid raslojava u grafen, a pri tome iz strukture izlaze CO i CO₂ koji povećavaju tlak sustava. Također se reakcija redukcije može provesti i pomoću mikrovalnog zagrijavanja. Za razliku od klasičnog zagrijavanja, mikrovalnim se zagrijavanjem omogućava ravnomjerno i brzo zagrijavanje.

Elektrokemijska redukcija se provodi u elektrokemijskoj ćeliji u vodenoj otopini pufera pri sobnoj temperaturi. Nastali grafen na površini elektrode se odmah može koristiti za elektrokemijska ispitivanja, što je ujedno i glavna prednost ovakove metode. [8, 9]

Solvotermalna sinteza podrazumijeva reakciju u zatvorenom sustavu u otopini pri temperaturi višoj od vrelišta otopine što posljedično dovodi i do povećanja tlaka sustava. Ako je otopina voda, govorimo o hidrotermalnoj sintezi. Prednost ove metode je što omogućava efikasnu i niskotemperaturnu proizvodnju sa mogućnošću masovne proizvodnje. Također, ovom metodom se potiče grafitizacija amornog ugljika, inicira dehidroksilacija i „oporavak“ konjugiranog π sustava. No, ova metoda je još uvijek u svojem začetku unatoč brojnim obećavajućim rezultatima o uspješnoj provedbi ove redukcije.

Općenito, u laboratorijskim uvjetim, hidrotermalna sinteza se provodi u zatvorenim reaktorima – autoklavima. Autoklavi su izrađeni od teflona tako da izdrže temperature do 250° C i tlakove do 15 MPa. Tijek sinteze u atoklavu je moguće pratiti zbog napretka u tehnologiji, a tu su i

mnoge druge prednosti ove metode : sinteza je ekološki prihvatljiva, provodi se pri niskoj temperaturi te postoji mogućnost sintetiziranja čestica određene morfologije, faze i veličine. Sam proces redukcije uvelike ovisi o fizikalno – kemijskim svojstvima otopine u kojoj se provodi redukcija jer su one direktno povezane sa termodinamičkim parametrima kao što su temperatura i tlak, koje igraju ključnu ulogu u redukciji. Na slici 2.4. se može vidjeti ovisnost tlaka o temperaturi i volumenu otopine u autoklavu. Vidljivo je da se sa povećanjem temperature povećava i tlak, a porast je izraženiji što je veća količina otopine u autoklavu. [10]

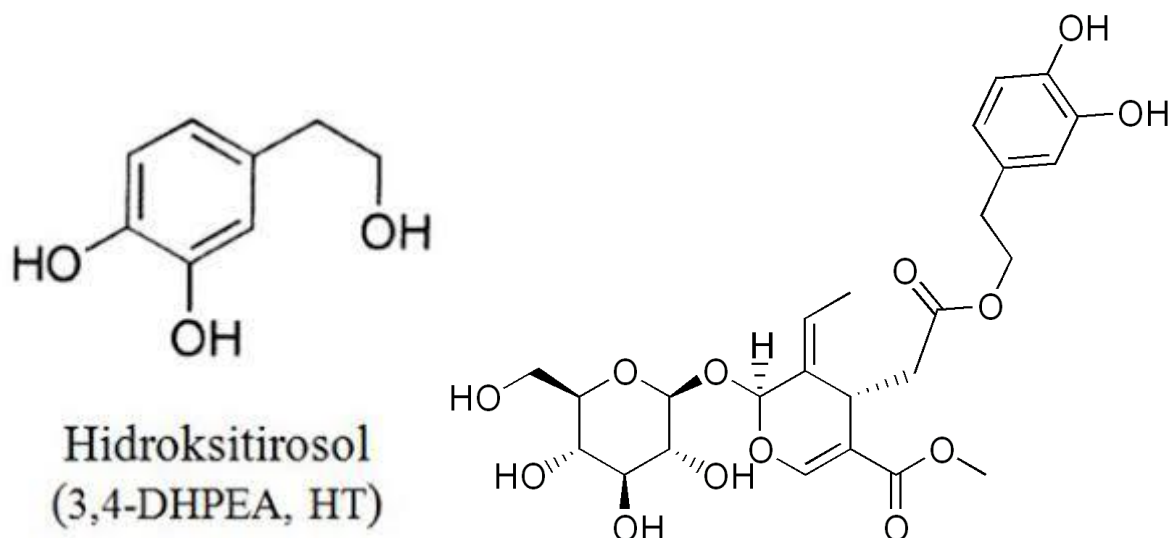


Slika 2.4. : Ovisnost tlaka reakcijske smjese o temperaturi autoklava i volumenu otopine u autoklavu

2.5. Fenolni spojevi u vegetacijskoj vodi masline

Jednu skupinu neophodnih sastojaka ne samo maslinovog ulja, već i svih biljaka, čine fenoli i njegovi derivati. Fenoli su aromatski spojevi koji se sastoje od benzenske jezgre na koju su vezane jedna ili više hidroksilnih skupina. Njihova uloga u maslinovom ulju je antioksidativna – prigušuju radikalne reakcije, odgađaju oksidativne reakcije i time produljuju životni vijek ulja. Zbog svog antioksidativnog djelovanja i čovjekovo zdravlje ima koristi od ulja. Osim što absorbiraju slobodno-radikalne reakcije, imaju pozitivan utjecaj na kardiovaskularne bolesti te sprječavaju razvoj određenih vrsta raka. [11]

Fenoli čine tzv. polarnu frakciju maslinovog ulja koja se najčešće dobiva ekstrakcijom pomoću otopine metanola i vode. Ta polarna frakcija sastoji se od jednostavnijih fenola; kumarinske i kafeinske kiseline, tirosola i hidroksitirosola; te složenijih; sekoiridoida i oleuropina. [12]



Slika 2.5. : Struktura hidroksitirosola i oleuropeina

Fenoli zbog svoje kemijske strukture imaju niski potencijal oksidacije. Taj potencijal ovisi o broju hidroksilnih skupina vezanih na fenol i vrsti spoja. Najslabije antioksidativno djelovanje pokazuju spojevi sa jednom hidroksilnom skupinom dok najjače imaju o-fenoli.

Najviše fenolnih spojeva zaostaju u vegetacijskoj vodi masline koja nastaje tijekom proizvodnje maslinovog ulja. Prilikom ekstrakcije ulja iz ploda, dio fenola odlazi u vegetacijsku vodu dok dio ostaje u ulju. Najvažniji antioksidansi se zadrže u djevičanskom maslinovom ulju. [8]

2.6. Superkondenzatori

2.6.1. Prošlost, sadašnjost i budućnost [13]

Superkondenzatori su uređaji koji služe za skladištenje električne energije. U elektronici su poznati kao elektrokemijski kondenzatori (EC) jer skladište električni naboj u električnom dvosloju na međufazi elektroda/ elektrolit. Prvi poznati superkondenzator je izradio je General electric, tj. njihov inženjera H. I. Beckera 1957. godine. No, taj superkondenzator nije bio praktičan jer je morao biti uronjen u veliku količinu elektrolita kako bi funkcionirao. Standardni dizajn za EC, po kojem se i danas izrađuju superkondenzatori, je prvi puta patentiran od strane Roberta Rightmirea, kemičara tvrtke SOHIO. S obzirom da mu nisi našli nikakvu primjenu, patent su prodali japanskoj tvrtci NEC. Oni su 1975. prodali prvi stabilni superkondenzator pod istim nazivom „Supercapacitor“, koji je ostao uvriježen i do dan danas.

Superkondenzatori imaju velike gustoće snage i potencijal da u budućnosti skladište veliku količinu energiju te uz to imaju dug životni vijek. Zbog toga se već danas primjenjuju u prometu i energetici, npr. u automobilskoj industriji, napajanju željezničkih sustava, kod raznih hibridnih

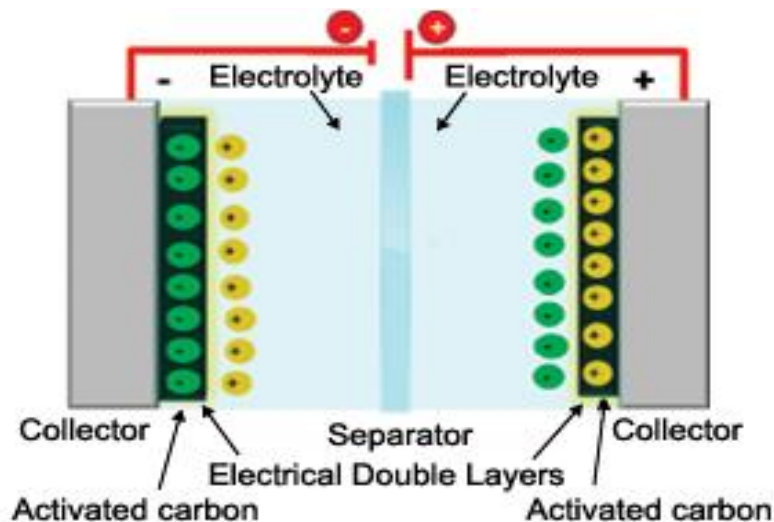
prijevoznih sredstava i kod poboljšanja svojstava gorivnih ćelija i Li-ion baterija kao sastavni dio koji omogućava brže punjenje i veću količinu skladištene energije. Realizacija samostalnih superkondenzatora kao izvora energije koji se mogu koristiti je ono što se očekuje u budućnosti kao sljedeći veliki napredak u tehnologiji.



Slika 2.6. : Komercijalni superkondenzator

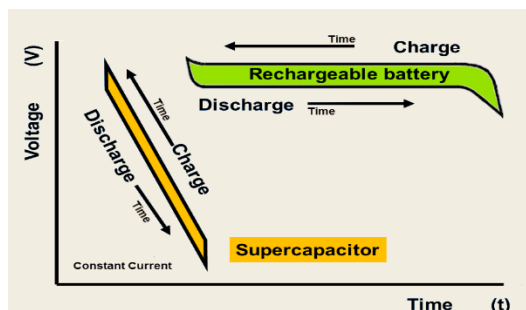
2.6.2. Princip rada superkondenzatora [14]

Superkondenzator skladišti električnu energiju tako da zapravo skladišti električni naboj. Općenito se sastoji od dva materijala koja su električni provodna te između njih postoji razmak između kojih se nalaze separator i elektrolit. Prolaskom električne struje kroz takva dva materijala, automatski dolazi do razdvajanja naboja na granici faza čvrsto/tekuće te se može reći kako je došlo do skladištenja električnog naboja. Ioni iz otopine su privučeni od strane čvrste tvari elektrostatskim silama zbog različitog naboja i tako stvaraju elektrokemijski dvosloj.



Slika 2.7. : Shematski prikaz superkondenzatora

Dok baterija svoju električnu energiju crpi iz kemijskih reakcija koje mogu generirati naboj, superkondenzator energiju dobiva direktno iz naboja uskladištenog na međufazi elektroda/elektrolit. Ponekad zbog sporije kinetike reakcije ili ako je reakcija kontrolirana difuzijom, vrijeme pražnjenja baterije se može razlikovati od vremena punjenja. Također, reakcije u bateriji nisu potpuno reverzibilne te zbog toga baterije imaju ograničen broj ciklusa punjenja/pražnjenja. Kod superkondenzatora u procesu punjenja/pražnjenja ne dolazi do promjene volumena ili faze jer ne dolazi ni do kakve kemijske reakcije već se naboj razdvaja fizički i u teoriji postoji mogućnost beskonačnog broja punjenja/pražnjenja superkondenzatora. Glavna razlika između baterije i superkondenzatora je u gustoći energije. Dok se gustoće energije kod baterija kreću od 90 kJ/kg do više od 540 kJ/kg, kod superkondenzatora se kreću od 3.6 do 36 kJ/kg. Takva razlika proizlazi iz činjenice da kod baterija sav materijal doprinosi skladištenju energije a kod superkondenzatora samo materijal na površini elektrode.

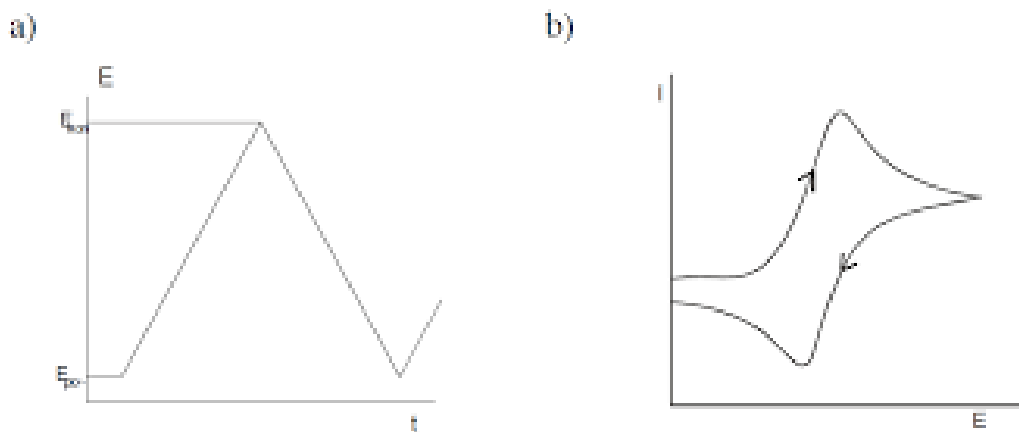


Slika 2.8. : Razlika u ciklusu punjenja/pražnjenja između baterije i superkondenzatora

2.7. Metode ispitivanja

2.7.1. Ciklička voltametrija [8,9]

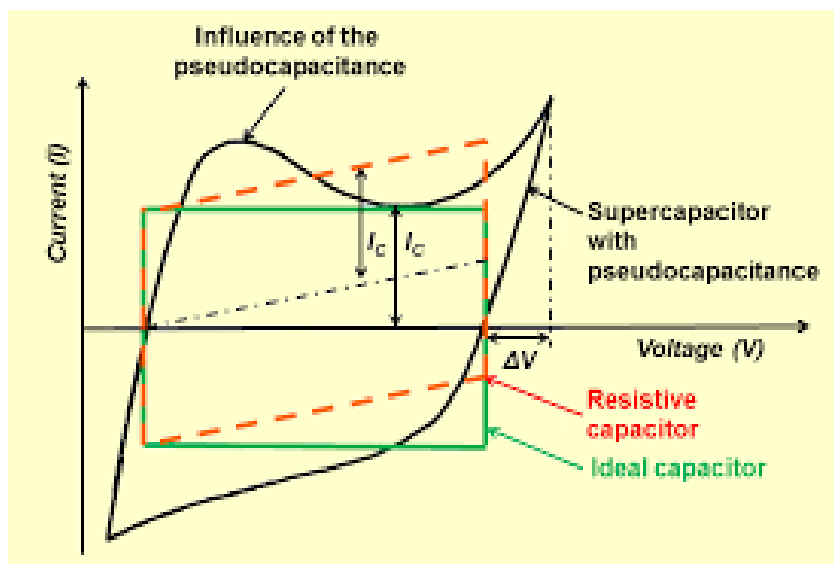
Ciklička voltametrija je elektrokemijska metoda koja se vrlo često primjenjuje u elektrokemijskim ispitivanjima zbog svoje brzine te zbog činjenice da daje informacije o termodinamici i kinetici procesa. Kod cikličke voltametrije signale pobude je napon koji se linearno povećava sa vremenom od početne vrijednosti, $E_{\text{poč}}$ do konačne vrijednosti, E_{kon} a zatim se smanjuje do početne vrijednosti. Kao odziv se prati vrijednost električne struje koja nam također može dati i informaciju o količini tvari jer je jakost struje proporcionalna koncentraciji analita. Grafički prikaz ovisnosti struje o potencijalu se naziva ciklički voltamogram. Ciklički voltamogram za reverzibilnu reakciju sadrži karakteristične pikove za anodnu i katodnu reakciju. Promjenom brzine promjene potencijala se može ispitati reverzibilnost reakcije, kao i vrlo brze te spore reakcije.



Slika 2.9. : a) Signal pobude za cikličku voltametriju

b) Signal odziva za cikličku voltametriju

Pomoću cikličkog voltamograma se također mogu opisati i superkondenzatori.



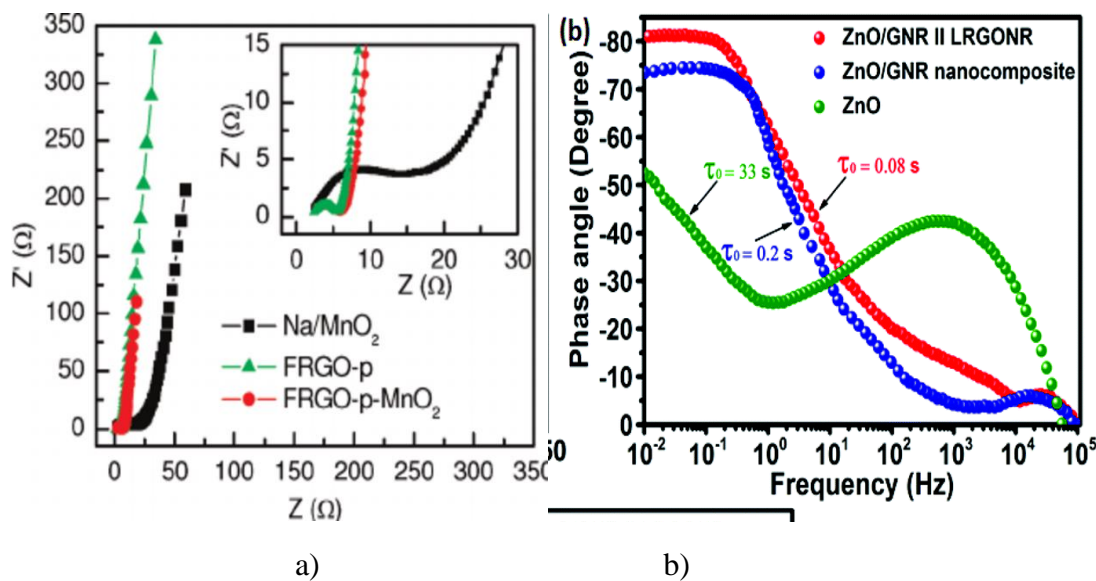
Slika 2.10. : Izgled cikličkog voltamograma za idealni superkondenzator (zeleno), kondenzator sa unutarnjim otporom (crveno) i superkondenzator sa pseudokapacitetom (crno)

2.7.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija [15,16]

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je elektrokemijska metoda koja opisuje odziv elektrokemijskog sustava kad se kao pobuda koristi izmjenična struja ili napon u funkciji frekvencije. EIS može dati podatke o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se između ostalog koristi i u istraživanju baterija, poluvodiča i superkondenzatora.

Kod izmjenične struje, napon je jednak umnošku struje i impedancije. Impedancija predstavlja ukupan otpor u sustavu, a on može biti omski, induktivni i kapacitivni. Odnos ta tri otpora u sustavu se može prikazati grafički pomoću vektora. U slučaju superkondenzatora, postoje samo omski i kapacitivni otpor. U vektorskom prikazu, osi su definirane kao realna i imaginarna komponenta otpora. Na realnoj osi je označena vrijednost omskog otpora, dok je na imaginarnoj vrijednost kapacitivnog otpora. Ukupan otpor je prema tome jednak korijenu zbroja kvadrata ta dva otpora. Fazni kut je jednak omjeru imaginarne i realne komponente otpora.

Rezultati mjerenja EIS-a se prikazuju pomoću dva prikaza : Nyquistovog i Bodeovog prikaz. Nyquistov prikaz opisuje promjenu imaginarne komponente otpora o realnoj komponenti otpora elektrokemijskog sustava u ovisnosti o frekvenciji, dok Bodeov graf prikazuje ovisnost logaritma impedancije o logaritmu frekvencije tj. faznog kuta o logaritmu frekvencije.



Slika 2.8. : Primjeri prikaza rezultata EIS : a) Nyquistov prikaz
b) Bodeov prikaz

2.7.3. Kronopotencimetrija

Kronopotencimetrija je elektrokemijska analitička metoda koja se osniva na mjerenju promjene potencijala elektrokemijskog sustava u ovisnosti o vremenu pri stalnoj struji. Tijekom prolaska struje dolazi do reakcija na elektrodi te se zbog toga napon mijenja u ovisnosti o vremenu. [17]

Kod istraživanja superkondenzatora se kronopotencimetrija koristi kako bi se odredilo vrijeme punjenja i pražnjenja superkondenzatora te izračunali otpor samopražnjenja i serijski otpor superkondenzatora. Također, iz kronopotencimetrije se može pratiti i specifični kapacitet sa brojem ciklusa punjenja/pražnjenja.

Otpor samopražnjenja je otpor padu napona koji se događa tijekom stajanja superkondenzatora na otvorenom strujnom krugu.

Serijski otpor superkondenzatora je zbroj otpora prijelazu naboja na granici faza elektroda/materijal, otpora elektrolita, otpora separatora i otpora aktivnog materijala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu su navedene u tablici 3.1. Također su navedeni proizvođači te koncentracije za otopine.

Tablica 3.1. : Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ
Grafit	Sigma Aldrich
65% HNO ₃	Carlo Erba Group
97% H ₂ SO ₄	Lach Ner
37% HCl	Carlo Erba
30% H ₂ O ₂	Kemika
Etanol	Sigma Aldrich
0.5 M Na ₂ SO ₄	Kemika
25% NH ₄ OH	Kemika
Vegetacijska voda masline (OMW)	Uljara Lucija, otok Pašman, 2017. godina

3.2. PRIPRAVA GRAFENA

Izvorna kemikalija iz koje se dobiva grafen je grafit. Prvo se grafit oksidira u međuprodukt, grafenov oksid (GO), a zatim se GO reducira hidrotermalnom sintezom potpomognutom OMW u grafen.

Oksidacija grafita u grafitov oksid se provodila Hummersovom metodom. U Erlenmeyerovu tikvicu od 500 mL se stavi odvaga grafita od 3 g i 1.5 g NaNO₃ te se u smjesu dodaje 69 mL 97% otopine H₂SO₄ prethodno ohlađene na 0° C. Smjesa se drži u ledu dok temperatura ne padne na nulu (slika 3.1.a).. Nakon toga se u smjesu, koja i dalje stoji u ledenoj kupelji, postepeno dodaje 9 g KMnO₄ pazeći da pri tome temperatura ne naraste iznad 20°C. Smjesa se drži na temperaturi ispod 20°C tijekom 20 minuta, a nakon toga se zagrije na 35°C i ta temperatura se održava uz miješa 30 minuta. Zatim se u tikvicu postepeno dodaje toliko deionizirane vode dok se ne postigne temperatura od 98°C (otprilike 120 mL). Postignuta

temperatura se održava tijekom 10 minuta, a potom se tikvica ohladi na sobnu temperaturu. Smjesa ohlađena na sobnu temperaturu se izlije u 1 L deionizirane vode, a potom se doda nekoliko mL 30% otopine H_2O_2 čime ponovno dolazi do egzotermne reakcije uz pojavu mjehurića (slika 3.1.b).



a) b)
Slika 3.1. : a) Postupak pripreme grafitovog oksida Hummersovom metodom
b) Produkt dobiven na kraju procesa

Tako dobivenu smjesu grafitovog oksida (slika 3.2.a) i zaostalog neoksidiranog grafita potrebno je razdvojiti centrifugiranjem uz 5000 o/m tijekom 5 minuta. Postupak se ponavlja tri puta. Grafit se centrifugiranjem taloži na dnu epruvete dok na vrhu zaostaje grafitov oksid koji se odvaja i ispiru s 5 % HCl radi prevođenja MnO_2 u toplivi oblik Mn^{2+} . Mn^{2+} je moguće ukloniti iz smjese centrifugiranjem uz 5000 o/m tijekom 5 minuta. Postupak se ponavlja više puta odnosno dok na vrhu zaostaje otopina žutog obojenja. Nakon što je ispirano žuto obojenje smjesa se ispiru deioniziranom vodom do neutralne pH vrijednosti. Pri tome treba paziti da se ne počne otapati grafenov oksid što se zapaža po smeđem obojenju (slika 3.2.b). Priređeni grafitov oksid podvrgnut je ultrazvučnoj obradi tijekom 2 sata na sobnoj temperaturi. Na taj način je dobiven je GO (slika 3.2.c). koji se dijalizira korištenjem SpectraPor porozne membrane tijekom 14 dana radi dodatnog pročišćavanja od zaostalih iona i niskomolekularnih organskih spojeva.



a)

Slika 3.2. : a) Otopina grafitovog oksida prije centrifugiranja

b)

b) Otopina grafitovog oksida nakon centrifugiranja

c)

c) Grafenov oksid

Dobiveni grafenov oksid nakon izolacije i dalje sadrže neke nepoželjne spojeve, poput klorida i sulfata te niskomolekularn organske spojeve. Oni se uklanjaju postupkom dijalize pri čemu se koristi membrana čija je veličina pora okarakterizirana s 15 kDa. Membrana unutar koje se nalazi grafenov oksid smješta se u deioniziranu vodu. Voda se mijenja svaki dan pri čemu se prati njena električna provodnost. Postupak čišćenja se ponavlja sve dok izmjerena električna provodnost destilirane vode ne pokaže vrijednost približno jednaku vrijednosti čiste deionizirane vode. Tme je dokazano da su uklonjeni niskomolekularni organski spojevi te soli ili kiseline prisutne u otopini grafenovog oksida.



Slika 3.3. : Dijaliza grafenovog oksida

Redukcija grafenovog oksida se provodi hidrotermalnom metodom potpomognutom reducensom. Kao reducens se koristi OMW, koji u sebi sadrži fenolne spojeve koji pokazuju anti-oksidativno djelovanje. Reakcija se odvija u autoklavu uz visoku temperaturu i tlak.

U autoklav od 40 ml se ulije 10 mL otopine grafenova oksida koncentracije 4 mg ml^{-1} te 10 mL otopine OMW. Kako bi se dobila koncentracija GO 2 mg ml^{-1} , pH vrijednost se pomoću 25% otopine NH_4OH namješta na vrijednost 7. Autoklav se zatvori i stavlja u sušionik. Reakcija se prvo odvija 1h na temperaturi od 50°C te zatim 5h na temperaturi od 120°C . Uzorak dobiven u ovom postupku je označen kao $\text{rGO}_{\text{H+OMW}}$

Također su provedene reakcije bez dodatka reducensa, tj. OMW. U autoklav se ulije 20 mL otopine GO koncentracije 2 mg ml^{-1} te se pomoću otopine NaOH vrijednost pH namješta na 7. Uzorak dobiven u ovom postupku je označen kao rGO_{H} .

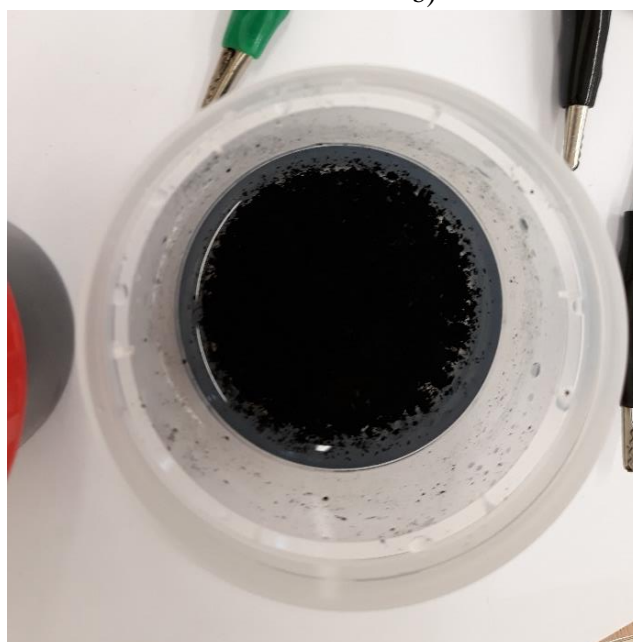


Slika 3.4. : Autoklav i sušionik korišteni kod redukcije grafenova oksida



a)

b)



c)

Slika 3.5. : a) Uzorak rGO dobiven hidrotermalnom sintezom bez prisustva OMW-a
b) Grafenov oksid
c) Uzorak rGO dobiven hidrotermalnom sintezom uz prisustvo OMW-a

3.3. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

3.3.1. Priprema elektroda

Tijekom elektrokemijskih ispitivanja korištene su dvije vrste strujnih kolektora : niklova pločica i pločica od staklastog ugljika(GC). Prije svakog korištenja elektrode su tretirane na isti način. Najprije se provodi mehanički - čišćenje brusnim papirom sa oznakom grubosti P1200 a zatim se elektroda dodatno polira sa Al_2O_3 . Nakon toga se elektrode ispiru deioniziranom vodom te odmašćuju etanolom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 3 minute.

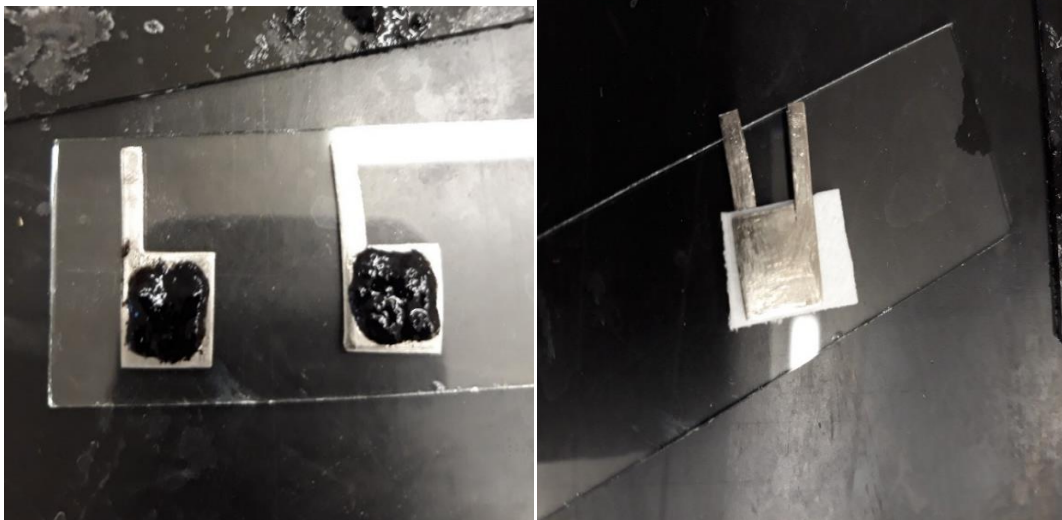
3.3.2. Sastavljanje superkondenzatora

Koriste se uzorci grafena koji su su uronjeni u otopini elektrolita, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$, tijekom 24 sata. Uzorak se pomoću žličice vadi van na satno staklo gdje se uz pomoć žileta reže određena količina grafena dovoljna da prekrije površinu strujnog kolektora. Nakon toga se aktivni materijal se stavlja na površinu strujnog kolektora (slika 3.6. a). Na jednu od elektroda se stavlja separator od staklastih vlakana, te se elektrode međusobno preklope pri čemu se pazi da nebi došlo do međusobnog kontakta aktivnog materijala na dvije različite ploče. Separator je potrebno prije stavljanja na jednu od elektroda navlažiti sa nekoliko kapi elektrolita. Nakon preklapanja dviju elektroda, dobiven je superkondenzator (slika 3.6. b). Kako ne bi došlo do isparavanja elektrolita superkondenzator se zatvara pomoću izolatora (slika 3.6. c), a kao bi se smanji otpor u sustavu postavlja se između dva stakalca na koja se primjenjuje pritisak korištenjem štipaljke što je prikazano na slici slika 3.6. d.

U tablici 3.1. su navedeni superkondenzatori, njihove oznake, materijali izrade sa elektrodom

Tablica 3.1. : Sastavljeni superkondenzatori, materijali i elektrode

Materijal	Elektroda	Naziv superkondenzatora
rGO _{H+OMW}	GC	SC1
rGO _{H+OMW}	Ni	SC2
rGO	Ni	SC3
rGO _H	Ni	SC4

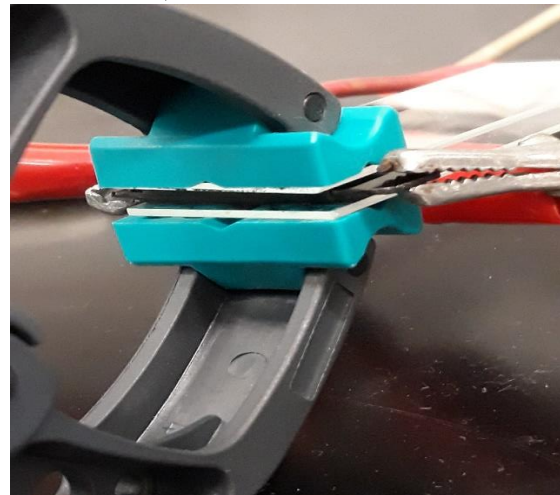


a)

b)



c)



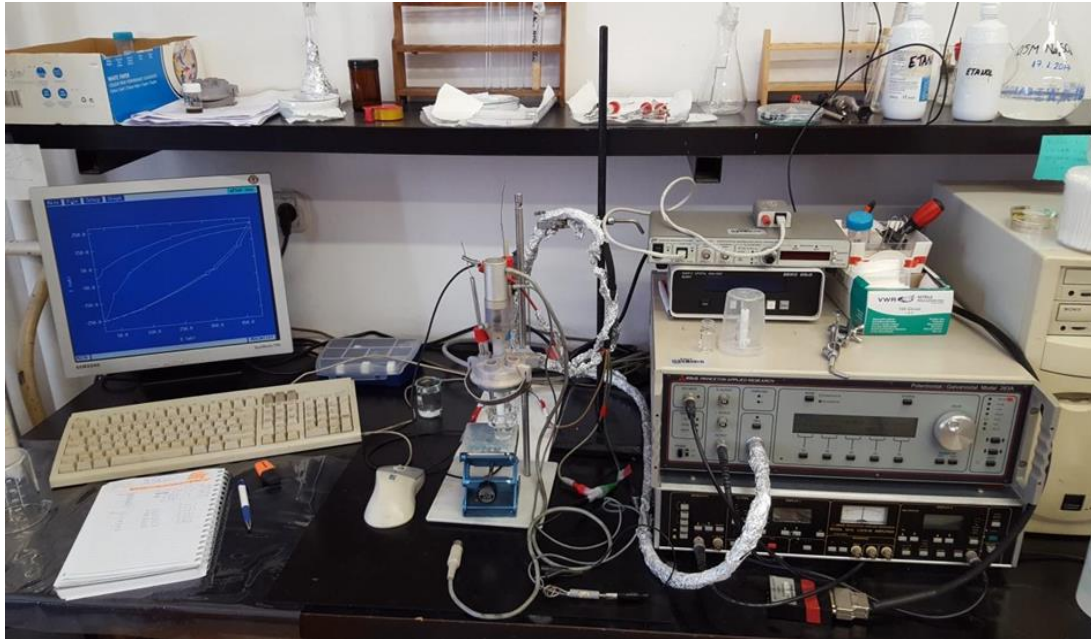
d)

Slika 3.6. : Postupak izrade superkondenzatora :

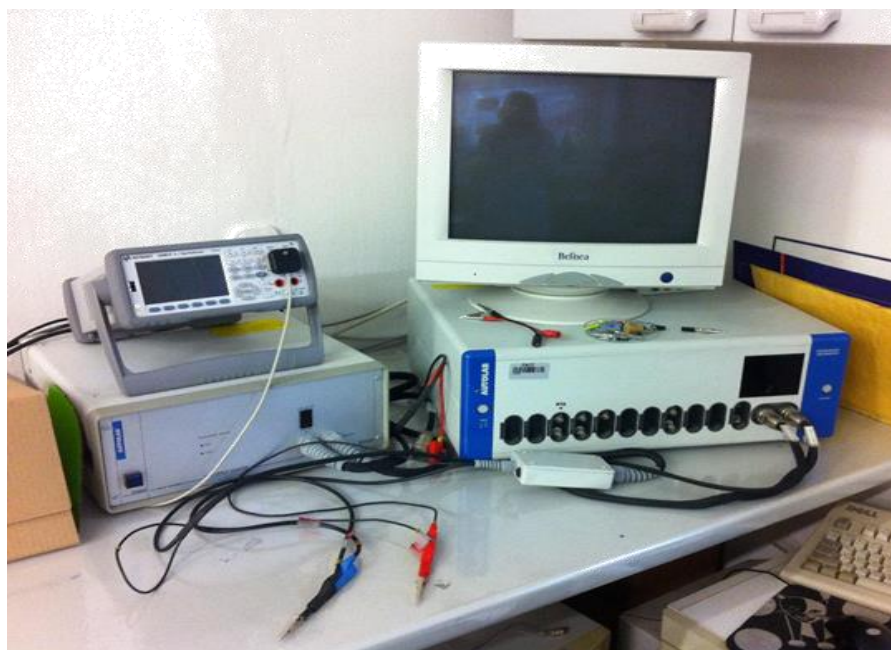
- a) Nanošenje grafenskog hidrogela na elektrode od Ni;
- b) Sastavljeni superkondenzator;
- c) Superkondenzator smješten u izolator;
- d) Primjena pritiska na superkondenzator

3.3.3. Elektrokemijska ispitivanja superkondenzatora

Svi sastavljeni superkondenzatori ispitani su metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije(EIS), dok je kronopotencimetrija provedena samo za odabrane superkondenzatore.



Slika 3.7. : Aparatura za provođenje cikličke voltametrije i EIS



Slika 3.8. : Aparatura za provođenje kronopotencimetrije

Za navedena ispitivanja je potrebna sljedeća aparatura (slika 3.7.):

- Potenciostat/Galvanostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- Računalni program za cikličku voltametriju EG&G Princeton Applied Research, model 270
- Računalni program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju EG&G Princeton Applied Research, model 398

ačunalo

Ciklička voltametrija se provodi pri različitim rasponima potencijala :

- 1) Od -1.2 V do 1.2 V
- 2) Od 0 V do -1,2 V
- 3) Od 0 V do 1.2 V

pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

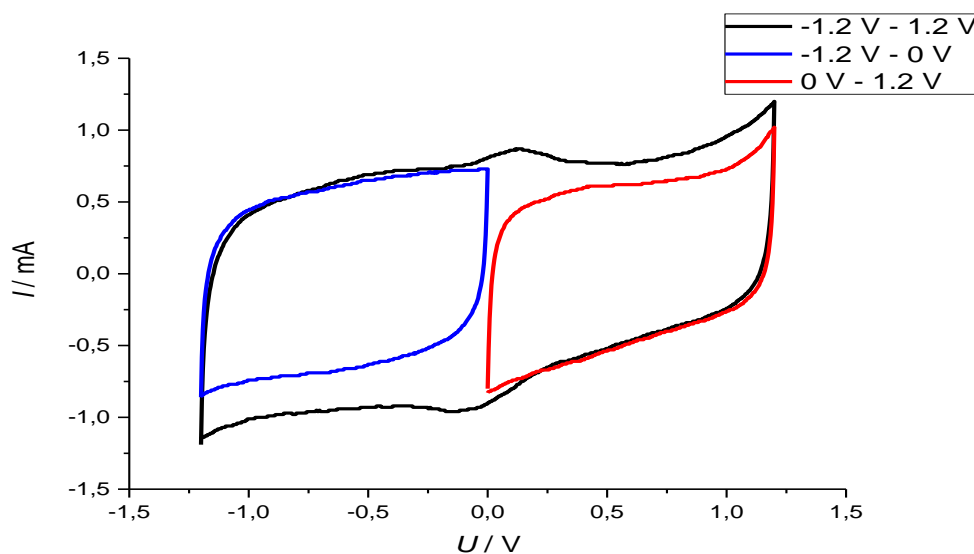
EIS je proveden u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz , pri naponu superkondenzatora od 0 V korištenjem izmjenične komponente napona ± 5 mV.

Kronopotencimetrija je provedena pri uvjetima stalne struje koja se određuje iz cikličkog voltamograma za pojedini superkondenzator pri čemu je korišten potenciostat/galvanostat Autolab (slika 3.8.). Tijekom kronopotencimetrije dolazi do punjenja/praznjenja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa.

4. REZULTATI

4.1. Ispitivanje svojstava superkondenzatora metodom cikličke voltametrije

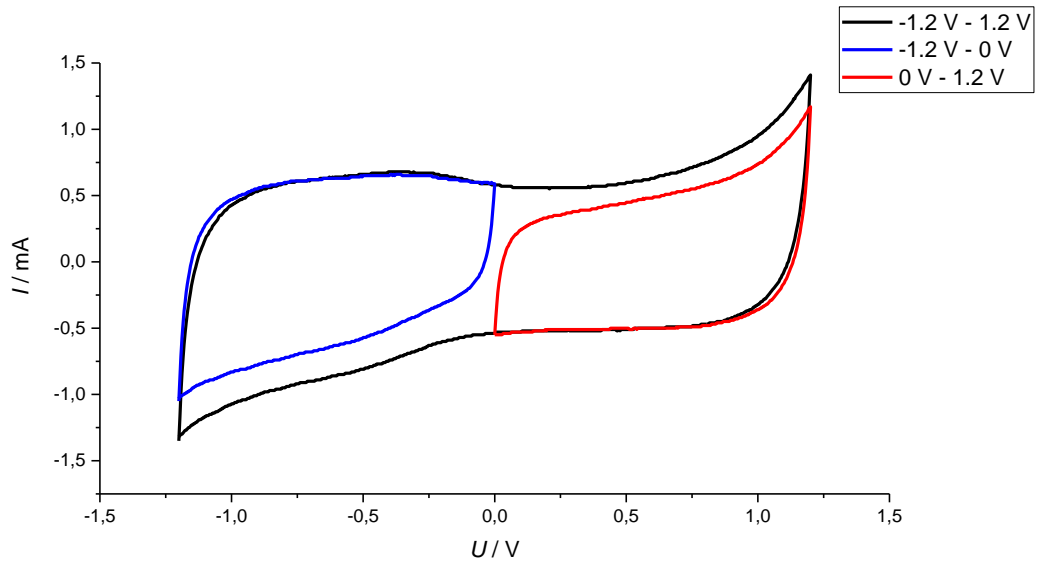
4.1.1. Ispitivanje *Superkondenzatora 1* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.1. : Ciklički voltamogram Superkondenzatora 1 snimljen pri različitim uvjetima ispitivanja, $v = 50 \text{ mV/s}$

Na slici 4.1. je prikazan ciklički voltamogram *Superkondenzatora 1*. Ispitivanje je provedeno pri tri različitim uvjetima uz napon 1,2 V i brzinu promjene potencijala od 50 mV/s. Prvo ispitivanje je provedeno u rasponu napona od -1.2 V do 1.2 V, zatim drugo u rasponu od -1.2 V do 0 V i treće ispitivanje u rasponu od 0 V do 1.2 V. Vrijednost struje kod početnog napona naglo raste, te poprima gotovo konstantnu vrijednost pri anodnoj i katodnoj polarizaciji. Također se može primjetiti strujni vrh pri 0 V u oba smjera za slučaj kad je elektroda polarizirana u širem rasponu napona. Vrijednost struje doseže maksimum od oko 1.2 mA.

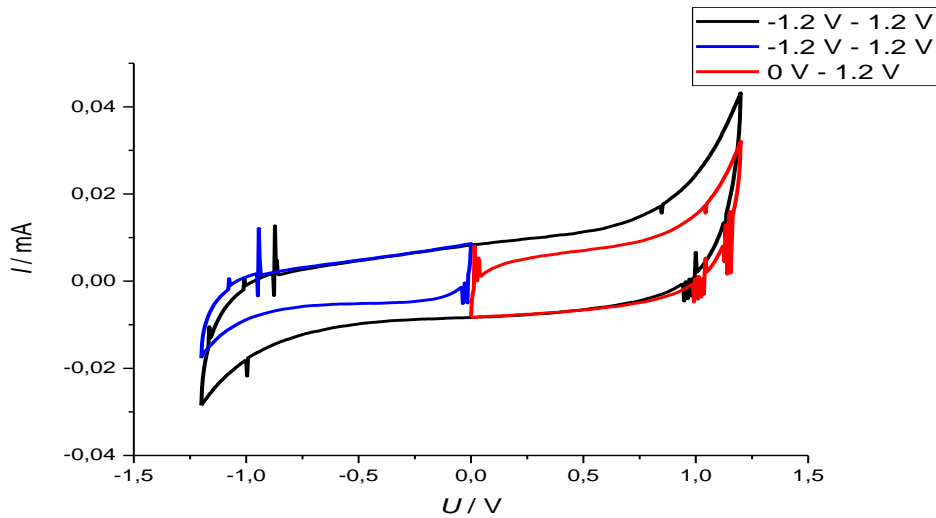
4.1.2. Ispitivanje *Superkondenzatora 2* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.2. : Ciklički voltamogram *Superkondenzatora 2* snimljen pri različitim uvjetima ispitivanja, $v = 50 \text{ mV/s}$

Na slici 4.2. je prikazan ciklički voltamogram *Superkondenzatora 2*. Ispitivanje je provedeno uz različite napone uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s . Vrijednost struje u početku ispitivanja naglo raste, zatim postiže konstantnu vrijednost. Prilikom anodne polarizacije iznad $0,75 \text{ V}$ dolazi do naglog porasta struje dok prilikom katodne polarizacije kod negativnih napona struja kontinuirano raste. Vrijednost struje doseže maksimalnu vrijednost od oko 1.5 mA .

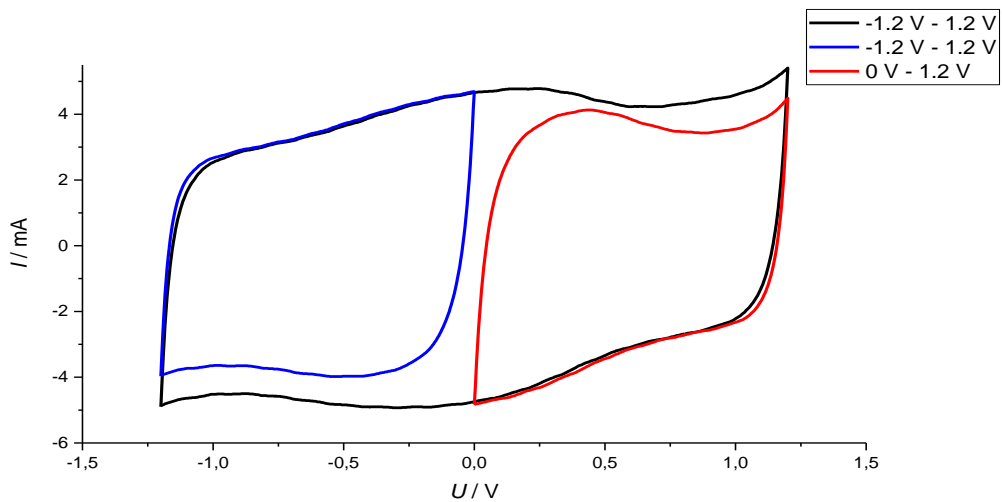
4.1.3. Ispitivanje *Superkondenzatora 3* metodom cikličke voltametrije



Slika 4.3. : Ciklički voltamogram *Superkondenzatora 3* snimljen pri različitim uvjetima ispitivanja , $v = 50 \text{ mV/s}$

Na slici 4.3. je prikazan ciklički voltamogram *Superkondenzatora 3*. Ispitivanje je provedeno pri tri različita raspona napona uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s . Na početku polatizacije vrijednost struje naglo raste, a zatim se postiže konstantna vrijednost od $0,01 \text{ mA}$. Kod napona većih od $0,75 \text{ V}$ struja počinje naglo rasti te postiže maksimalnu vrijednost od $0,04 \text{ mA}$. Tijekom katodne polarizacije postiže se također konstantna struja od $0,01 \text{ mA}$ koja iznad $-0,75 \text{ V}$ kontinuirano raste, te doseže maksimalnu vrijednost od oko $-0,03 \text{ mA}$.

4.1.3. Ispitivanje *Superkondenzatora 4* metodom cikličke voltametrije

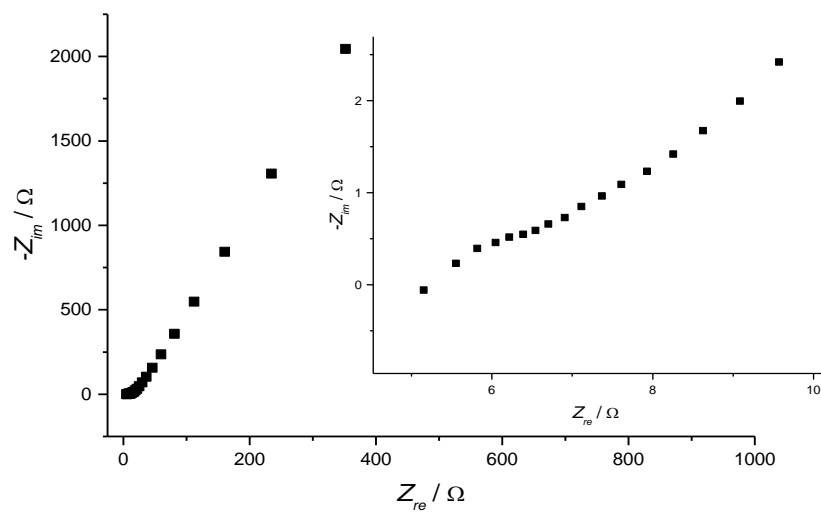


Slika 4.4. : Ciklički voltamogram *Superkondenzatora 4* snimljen različitim uvjetima ispitivanja, $v = 50 \text{ mV/s}$

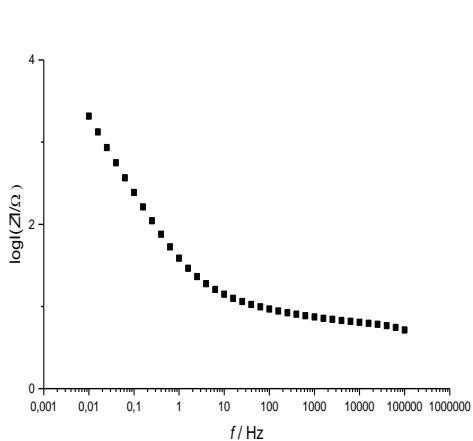
Na slici 4.4. je prikazan ciklički voltamogram *Superkondenzatora 4*. Ispitivanje je provedeno u različitom rasponu napona uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s . Prvo ispitivanje je provedeno u rasponu od -1.2 V do 1.2 V , zatim drugo u rasponu potencijala od -1.2 V do 0 V i treće ispitivanje u rasponu potencijala od 0 V do 1.2 V . Dobivena je gotovo konstantna vrijednost sreuje pri anodnoj i pri katodnoj polarizaciji. Također se može i primjetiti manji strujni vrh oko 0 V u anodnom i katodnom smjeru polarizacije. Vrijednost struje doseže maksimalnu vrijednost od oko 5 mA .

4.2. Ispitivanje svojstava superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

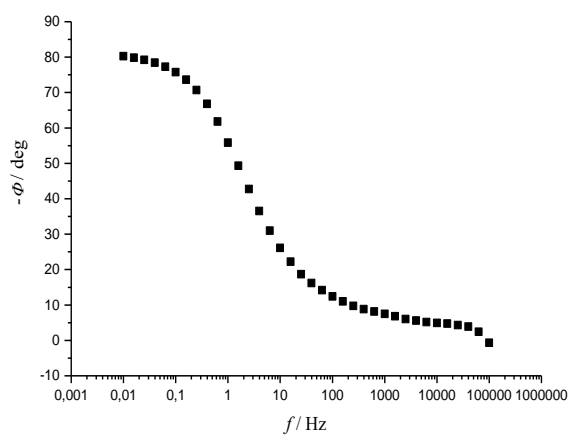
4.2.1. Ispitivanje *Superkondenzatora 1* metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije



a)



b)



c)

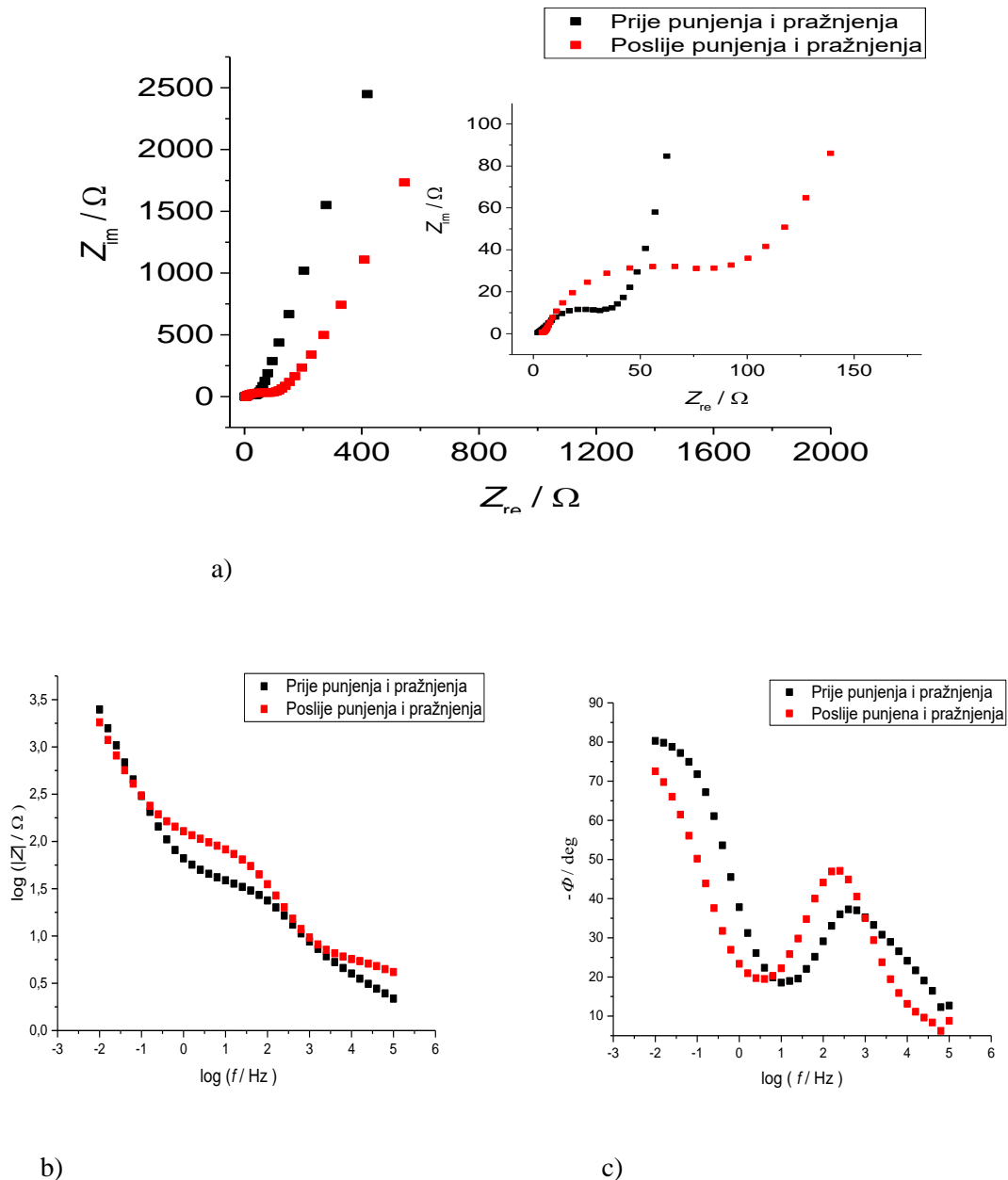
Slika 4.5. : Prikaz rezultata EIS-e za *Superkondenzator 1* :

a) Nyquistov dijagram

b) i c) Bodeovi dijagrami

Na slici 4.5. a) je prikazan Nyquistov dijagram koji daje frekventijsku ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj. Imaginarna komponenta značajno raste sa smanjenjem frekvencije, dok su promjene realne komponente manje izražene. Vrijednost imaginarne komponente koja je zabilježena kod 10 mHz iznosi 2000 Ω , dok vrijednost realne komponente iznosi 400 Ω . Iz Bodeovih dijagrama na slikama 4.5. b) i c), koji prikazuju ovisnost logaritma impedancije i faznog kuta o frekvenciji, je vidljivo da sa smanjenjem frekvencije logaritam impedancije raste. Značajniji porast je zabilježen pri nižim frekvencijama iznad otprilike 10 Hz. Također se vidi da se sa smanjenjem frekvencije povećava vrijednost faznog kuta te se pri najmanjim frekvencijama uspostavlja gotovo konstantna vrijednost od 80°.

4.2.2. Ispitivanje *Superkondenzatora 2* metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije



Slika 4.6. : Prikaz rezultata EIS-e za *Superkondenzator 2* , prije i nakon punjenja i pražnjenja :

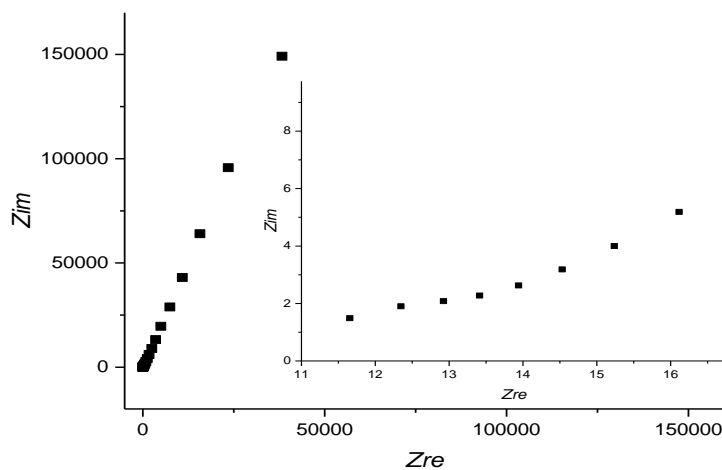
a) Nyquistov dijagram

b) i c) Bodeovi dijagrami

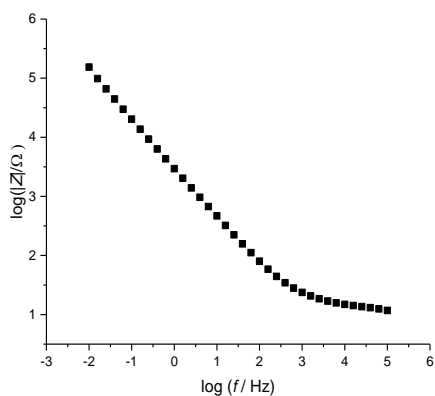
Nyquistovom dijagramu na slici 4.8. a) prikazuje odzive slične onima kod *Superkondenzatora 10*. Vrijednosti realne i imaginarne komponente impedancije je veća prije nego nakon punjenja i pražnjenja te je u visokofrekventnom području zabilježen veći polukrug za superkondenzator

nakon pražnjenja što ukazuje da je došlo do povećanja otpora. Sa slike 4.8. b) se može primjetiti kako je pri visokim i srednjim frekvencijama, do otprilike 0.1 Hz, impedancija veća za superkondenzator nakon punjenja i pražnjenja nego prije, dok je pri nižim frekvencijama zabilježena nešto veća vrijednost prije punjenja i pražnjenja. Na slici 4.8. c) se primjećuje kako je fazni kut pri višim frekvencijama najprije raste te potom pada pri čemu je formiran maksimum faznog kuta. U području niskih frekvencija fazni kut ponovno raste te teži prema vrijednosti od 80° . Fazni kut zabilježen za superkondenzator prije i nakon pražnjenja se razlikuje. Nakon pražnjenja je došlo do pomaka odziva u područje nižih frekvencija.

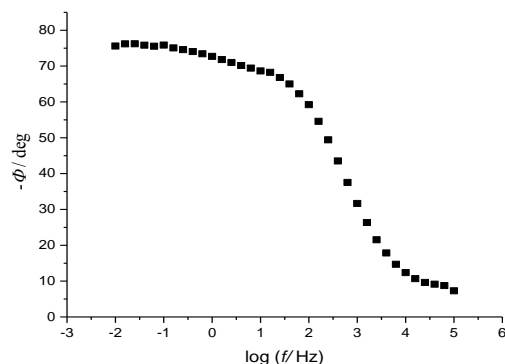
4.2.3. Ispitivanje *Superkondenzatora 3* metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije



a)



b)



c)

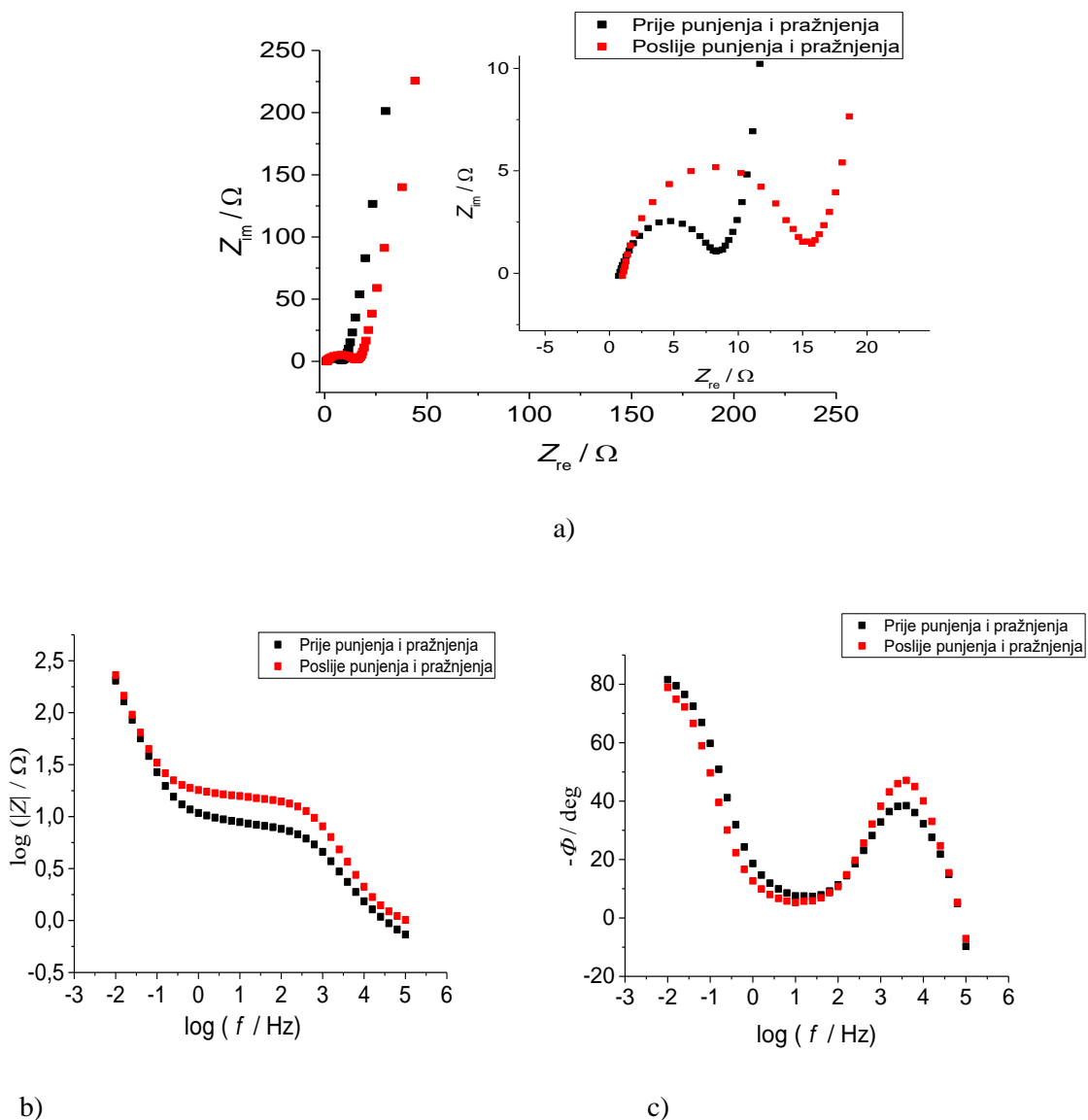
Slika 4.7. : Prikaz rezultata EIS-e za *Superkondenzator 3* : a) Nyquistov dijagram

b) i c) Bodeovi dijagrami

Na slici 4.7. a) se nalazi Nyquistov dijagram na kojemu se može uočiti značajniji porast vrijednosti imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu impedancije. Vrijednosti i jednog i drugog otpora su vrlo velike, točnije imaginarna komponenta doseže vrijednost od 15000 Ω , a realna komponenta nešto manju od 5000 Ω . Na Bodeovom dijagramu

4.6. b) se vidi kako raste vrijednost impedancije sa smanjenjem frekvencije te doseže visoke vrijednosti, preko $10^5 \Omega$. Bodeov dijagram sa slike 4.6. c) pokazuje porast faznog kuta sa smanjenjem frekvencije pri čemu se postiže vrijednost od oko 75° .

4.2.4. Ispitivanje *Superkondenzatora 4* metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije



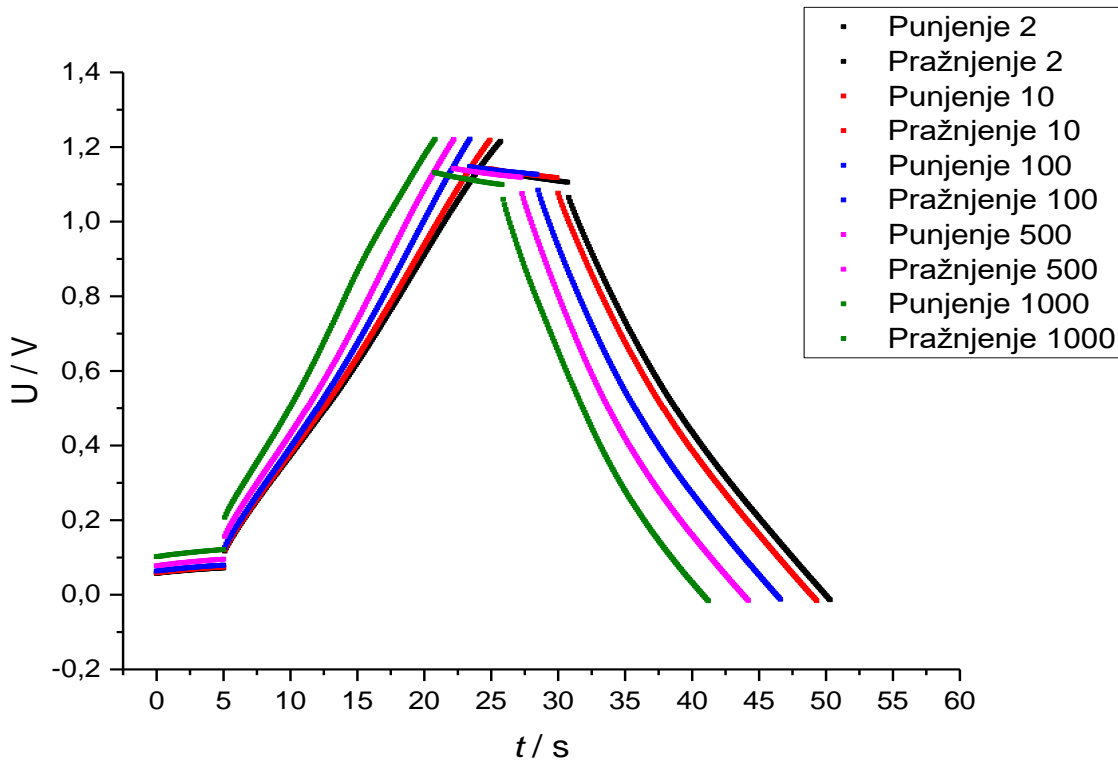
Slika 4.7. : Prikaz rezultata EIS-e za *Superkondenzator 4*, prije i poslije punjenja i pražnjenja :

a) Nyquistov dijagram ; b) i c) Bodeovi dijagrami

Na slici 4.7. a) je prikazan Nyquistov dijagram za *Superkondenzator 4* i to prije i nakon 1000. ciklusa punjenja i pražnjenja. Vrijednosti realne i imaginarne komponente impedancije je veća prije nego nakon 1000. ciklusa. Na uvećanom prikazu se mogu primjetiti dva karakteristična polukruga, a veći je onaj koji predstavlja odziv superkondenzatora nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Sa slike 4.7. b) je vidljivo kako impedancija raste sa smanjenjem frekvencije te da su vrijednosti impedancije veće nakon punjenja i pražnjenja. Bodeov dijagram na slici 4.7. c) ukazuje na to da fazni kut pri nižim frekvencijama postiže nešto manju vrijednost nakon punjenja i pražnjenja nego prije punjenja i pražnjenja, dok pri je pri višim frekvencijama fazni kut veći nakon punjenja i pražnjenja nego prije. U oba slučaja u području većih frekvencija formiran je maksimum faznog kuta što ukazuje na prisutnost otpora u sustavu.

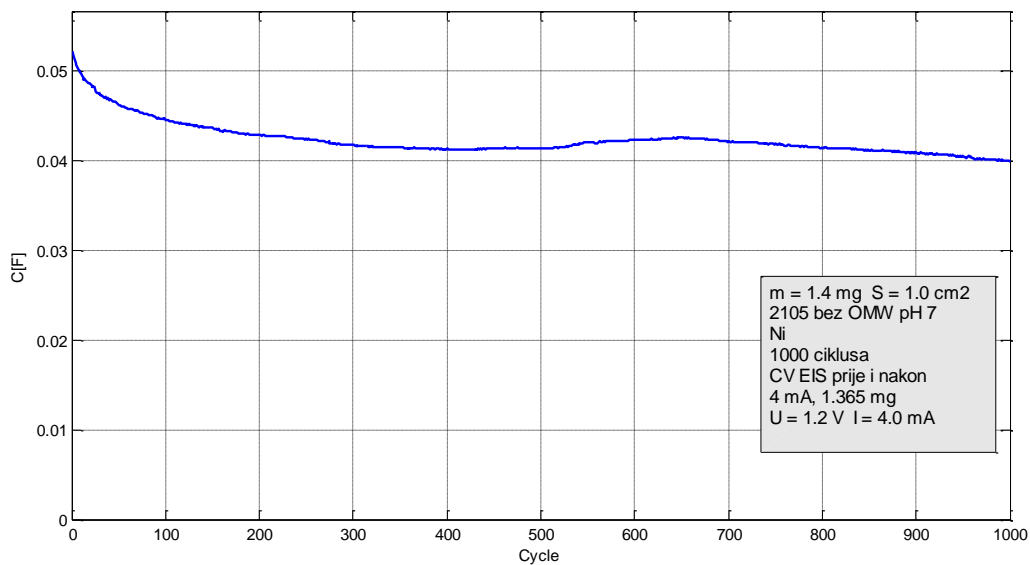
4.3. Ispitivanje svojstava superkondenzatora metodom kronopotenciometrije

4.3.1. Ispitivanje *Superkondenzatora 4* metodom kronopotenciometrije

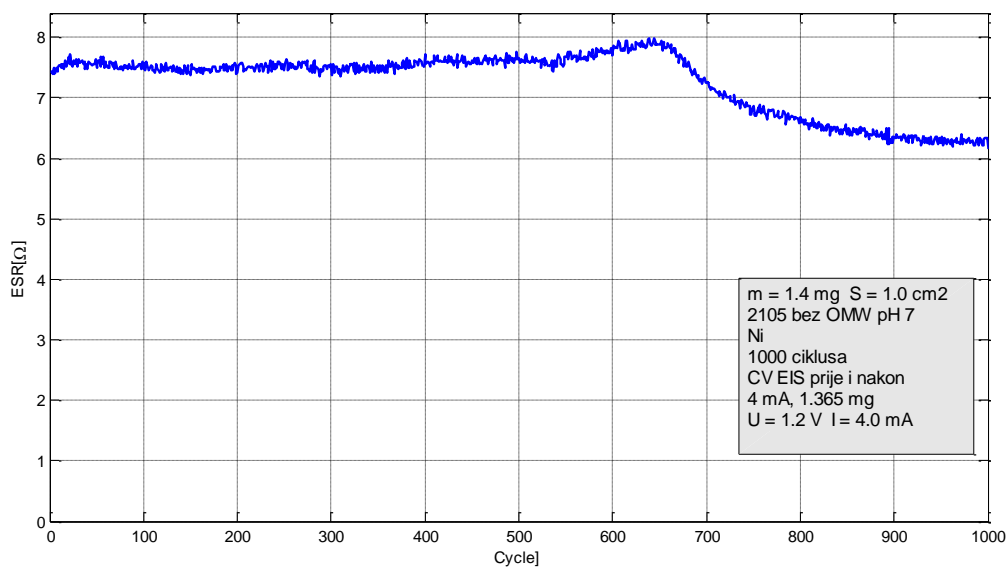


Slika 4.9. : Grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj struji od 4 mA za odabrane cikluse punjenja i pražnjenja za *Superkondenzator 4*

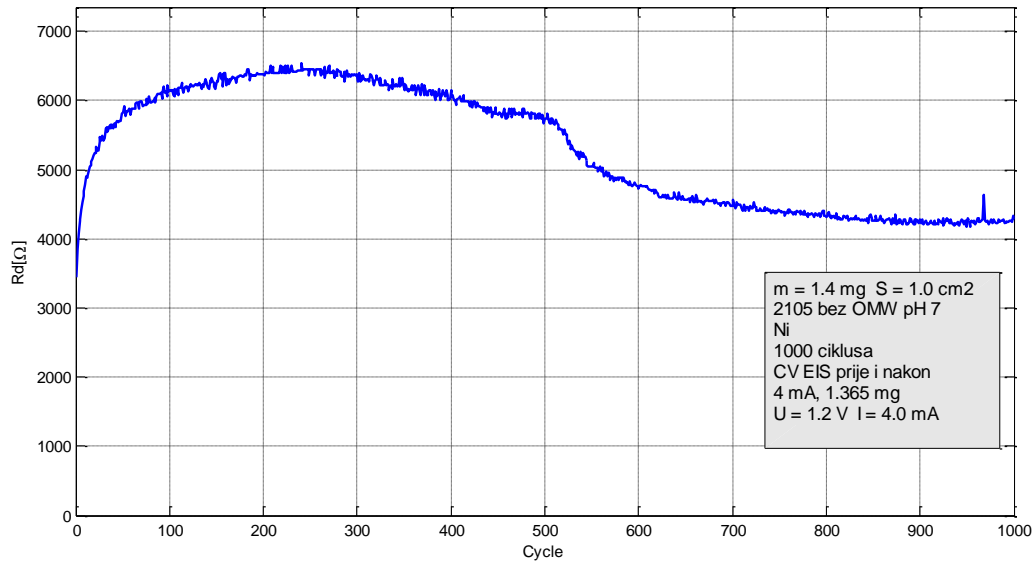
Na slici 4.9. se nalazi grafički prikaz rezultata mjerenja ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj struji za odabrane cikluse punjenja i pražnjenja. Sa slike se može primjetiti kako se sa povećanjem broja ciklusa vrijeme potrebno da se postigne maksimalni napon smanjuje. Također se primjećuje kako se sa povećanjem broja ciklusa smanjuje vrijeme pražnjenja. U svim slučajevima nakon punjenja pri otvorenom krugu dolazi do pada napona. Pad napona se tijekom prvih 500 ciklusa ne mijenja, a do promjene dolazi u 1000-tom ciklusu.



Slika 4.10. : Ovisnost kapaciteta (C) superkondenzatora 4 o ciklusu punjenja/pražnjenja

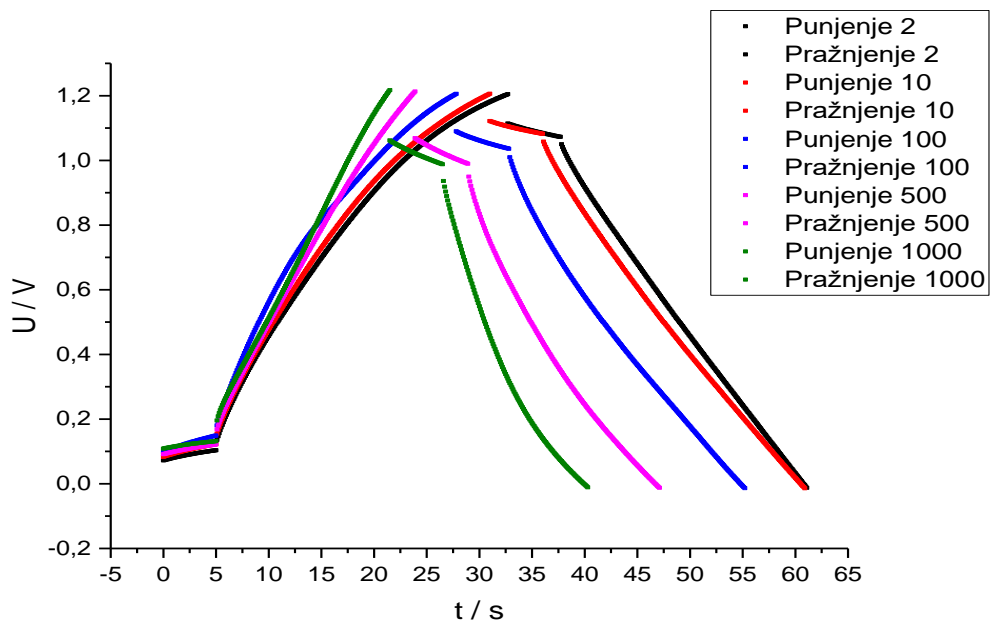


Slika 4.11. : Ovisnost serijskog otpora (ESR) superkondenzatora 4
o ciklusu punjenja/pražnjenja



Slika 4.12. : Ovisnost otpora samopražnjenja (R_d) superkondenzatora 4 o ciklusu punjenja/pražnjenja

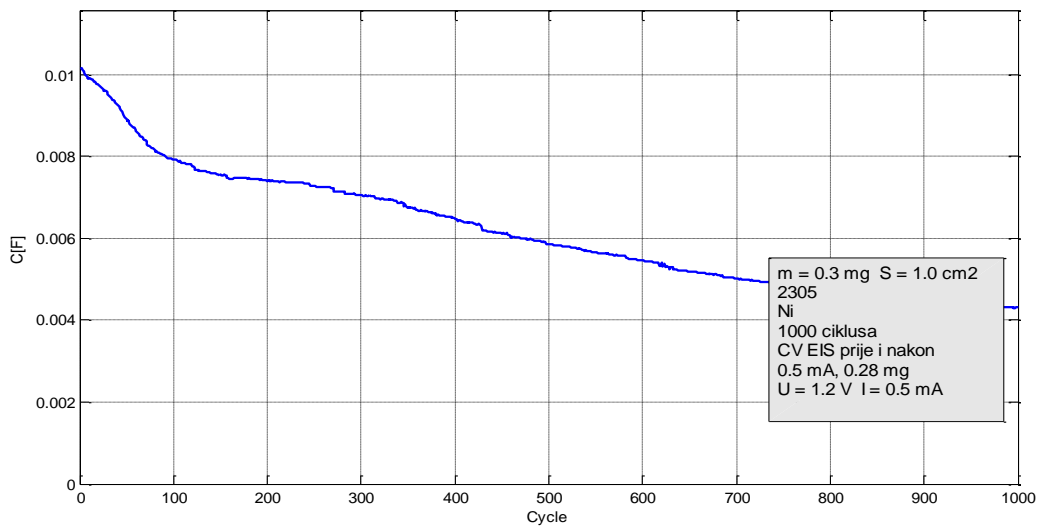
4.3.2. Ispitivanje *Superkondenzatora 2* metodom kronopotencimetrije



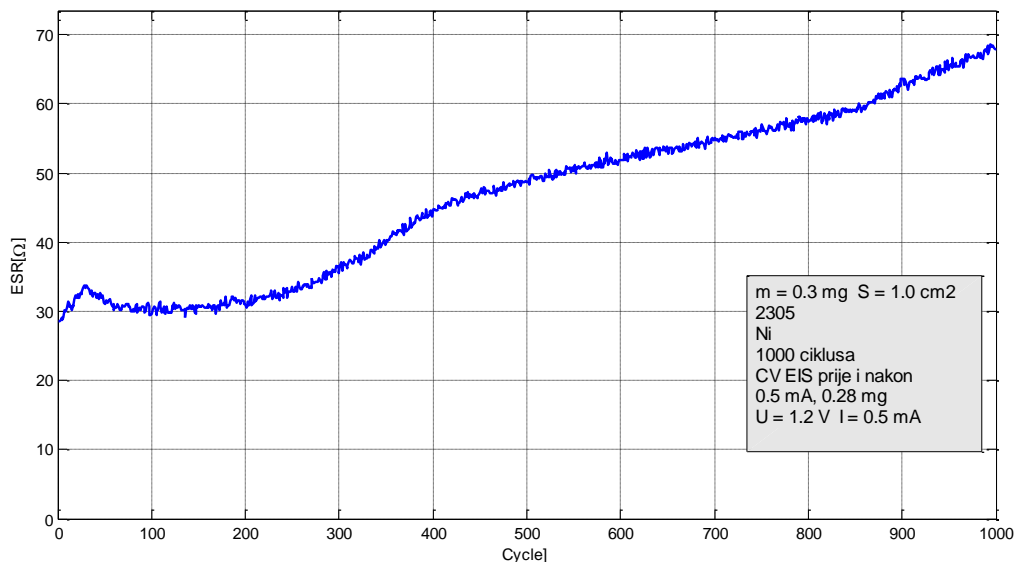
Slika 4.13. : Grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj struji od 0,5 mA za odabrane cikluse punjenja i pražnjenja za *Superkondenzator 2*.

Na slici 4.13. su prikazani rezultati mjerenja ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj struji za određene cikluse punjenja i pražnjenja. Sa slike se može uočiti kako s povećanjem broja

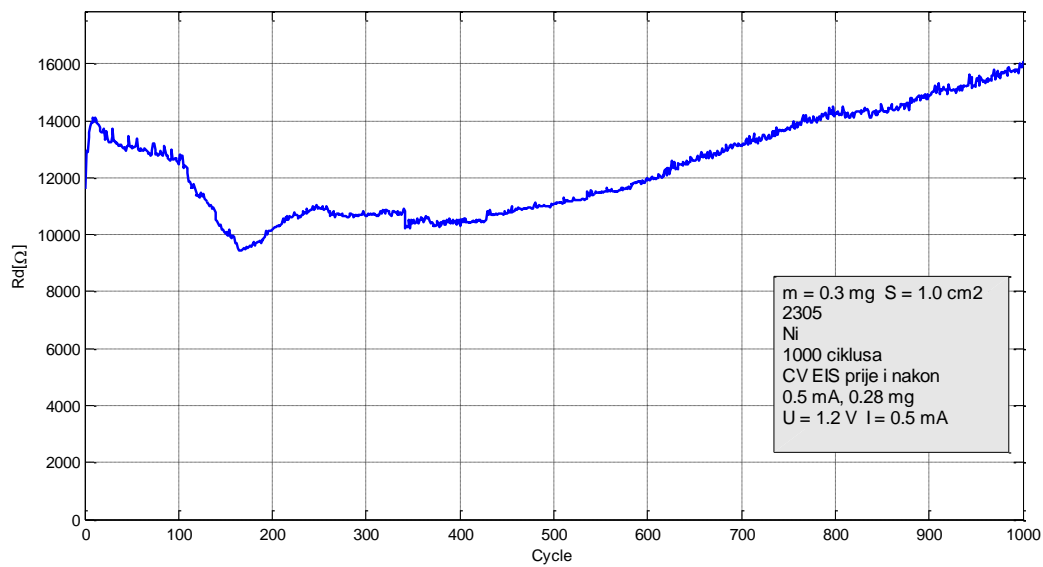
ciklusa kontinuirano raste i napon, koji doseže vrijednost oko 1.2 V, te se vrijeme potrebno za postizanjem navedenog napona smanjuje sa povećanjem broja ciklusa. Također se može primjetiti da sa povećanjem broja ciklusa smanjuje vrijeme pražnjenja superkondenzatora. U svim slučajevima nakon punjenja pri otvorenom krugu dolazi do pada napona. Pad napona raste s porastom broja ciklusa.



Slika 4.14. : Ovisnost kapaciteta (C) SC2 o ciklusu punjenja/pražnjenja



Slika 4.15. : Ovisnost serijskog otpora (ESR) superkondenzatora 2 o ciklusu punjenja/pražnjenja



Slika 4.16. : Ovisnost otpora samopražnjenja (R_d) superkondenzatora 2 o ciklusu punjenja/pražnjenja

5. RASPRAVA

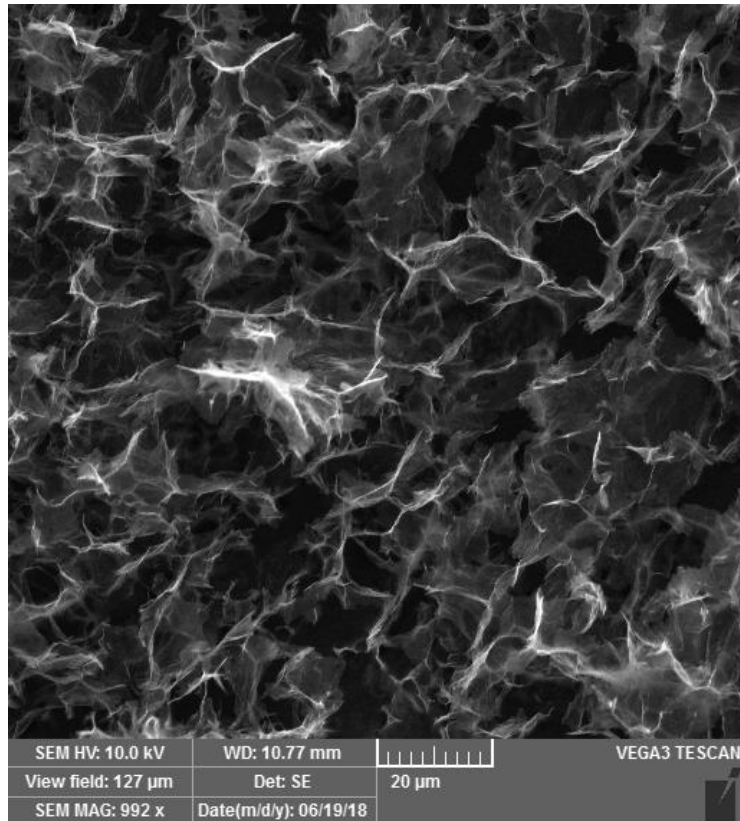
Grafen je danas jedan od materijala koji se najviše istražuje zbog svojih odličnih svojstava : velika električna i toplinska provodnost, vrlo visoka mehanička čvrstoća i velika specifična površina. No, grafen takvih iznimnih svojstava je vrlo teško dobiti te se stoga provode razni načini sinteze s ciljem da se dobije grafena sa što boljim svojstvima [5].

Jedan od tih načina je i hidrotermalna sinteza, koja spaja kemijsku redukciju sa termalnom redukcijom [8]. Kao reducens u ovom radu se koristila vegetacijska voda masline, a proces je proveden pri nešto nižoj temperaturi od one kod koje se inače provodi standardna hidrotermalna redukcija, tj. proveden je na 120°C. U vegetacijskoj vodi se nalaze brojni fenolni spojevi koji služe kao reducensi, a sama vegetacijska voda je zapravo otpadna voda koja nastaje tijekom proizvodnje maslinovog ulja te je zbog toga ovaj postupak jeftiniji i ekološki prihvatljiviji u odnosu na postupke koji koriste skupe ili toksične reducense poput NaBH₄ ili hidrazin hidrat.

Hidrotermalnom redukcijom nastaje hidrogel, 3D struktura grafena u kojoj su grafenski listovi povezani π - π interakcijama (slika 5.1.).

Hidrogelovi imaju veliku specifičnu površinu te dobru električnu provodnost, sličnu kao i grafen, a uz to posjeduju dobra elastična svojstva pa su stoga prikladni za korištenje u superkondenzatorima.

U ovom završnom radu se provela hidrotermalna redukcija potpomognuta vegetacijskom vodom masline gdje su nastali hidrogelovi grafena (rGO_{H+OMW}). Također je provedena hidrotermalna sinteza bez dodatka OMW (rGO_H). Sinteza je provedena kod pH vrijednosti 7 uz koncentraciju GO 2 mg ml⁻¹ i volumen GO koji je iznosio 20 ml pri čemu je reakcijska smjesa smještena u reaktor volumena 40 ml. Da se tijekom sinteze doista reducirao grafenov oksid ukazuje vrijednosti električne provodnosti. Izmjerena električna provodnost za uzorak rGO_{H+OMW} iznosi 0.334 S/cm dok se iz literature [8] vidi da je provodnost nereduciranog grafenovog oksida 0,00125 S/cm a provodnost reduciranog grafenovog oksida dobivenog hidrotermalnim postupkom bez reducensa iznosi 0,0022 S/cm.



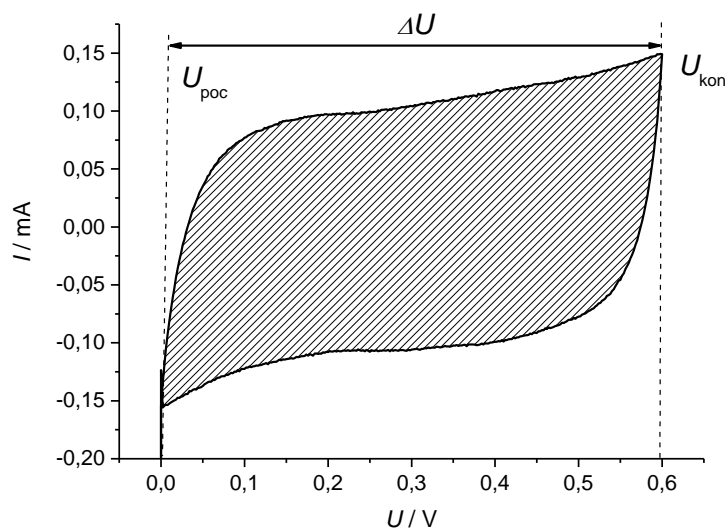
Slika 5.1. : Prikaz morfologije hidrogela dobiven pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa[18]

5.1. Ciklička voltametrija

Iz cikličkih voltamograma dobivenih u ovom radu moguće je izračunati vrijednosti kapaciteta ($C=Q/U$), odnosno specifičnih kapaciteta za slučajeve kad je poznata masa grafena. Integriranjem krivulja cikličkih voltamograma, dobije se površina ispod krivulje, koja predstavlja umnožak struje i potencijala (Slika 5.2). Iz navedene površine moguće je odrediti specifični kapacitet prema jednadžbi:

$$C_s = \frac{\int_{U_{poc}}^{U_{kon}} I dU}{2vm\Delta U} \quad (1)$$

Gdje je C_s specifični kapacitet, I - struja, A, U - napon, U_{poc} – početni napon, U_{kon} – konačni napon, V, m – masa aktivnog materijala, g, v - brzina promjene potencijala, $V s^{-1}$ i ΔU je razlika napona između početne i konačne vrijednosti napona.



Slika 5.2. : Ciklički voltamogram superkondenzatora na kojem je označen početni i konačni napon

Tablica 5.1. : Nazivi superkondenzatora i pripadajući specifični kapaciteti izračunati iz cikličkih voltamograma

Naziv SC-a	Materijal	Podloga	Masa aktivnog materijala, mg	Cs, F/g Za raspon potencijala : -1.2V – 1.2 V	Cs, F/g Za raspon potencijala: -1.2 V– 0 V	Cs, F/g Za raspon potencijala: 0 V – 1.2 V
SC1	rGO _H + OMW	GC	0,30	47,30	39,00	35,54
SC2	rGO _H + OMW	Ni	0,28	44,64	39,84	33,21
SC3	GO	Ni	0,55	0,31	0,18	0,24
SC4	rGO _H	Ni	1,365	56,68	49,07	47,36

Iz vrijednosti specifičnih kapaciteta superkondenzatora (tablica 1) se potvrđuje činjenica da je grafenov oksid izolator te zbog toga SC3 ima mnogo manji kapacitet ($0,31 \text{ F g}^{-1}$) u odnosu na ostale superkondenzatore. No, uočava se da SC4 ima veću vrijednost specifičnog kapaciteta ($56,68 \text{ F g}^{-1}$) od SC1 i SC2 ($47,3 \text{ F g}^{-1}$ i $44,64$), što nije u skladu s literaturom. SC4 sadrži kao aktivni materijal rGO_H koji je dobiven bez prisustva reducensa pa se kod ovog materijal očekuje

manji stupanj redukcije i lošija električna provodnost što rezultira manjim kapacitetom. U dosadašnjem radu sa fenolnim spojevima pokazalo se da doprinose boljoj kompaktnosti hidrogela i većem stupnju redukcije. S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da je tijekom sinteze uzorka rGO_H došlo do odstupanja od zadanih uvjeta sinteze pri čemu je dobiven sloj dobrih svojstava.

rGO_H pokazuje vrlo dobra mehanička svojstva pa se za potrebe sastavljanja superkondenzatora mogla se izdvojiti veća količina materijala (1,365 mg) koja je zadržala kompaktnu strukturu. Zbog veće količine materijala ciklički voltamogram za SC4 je pokazao struju otprilike 5 puta veću nego ciklički voltamogram za SC1 i SC2 (slika 4.1., slika 4.2. i slika 4.4.)

Iz tablice 5.1. se uočava da vrijednost specifičnog kapaciteta ovisi o vrijednosti napona kod kojeg je superkondenzator ispitan.

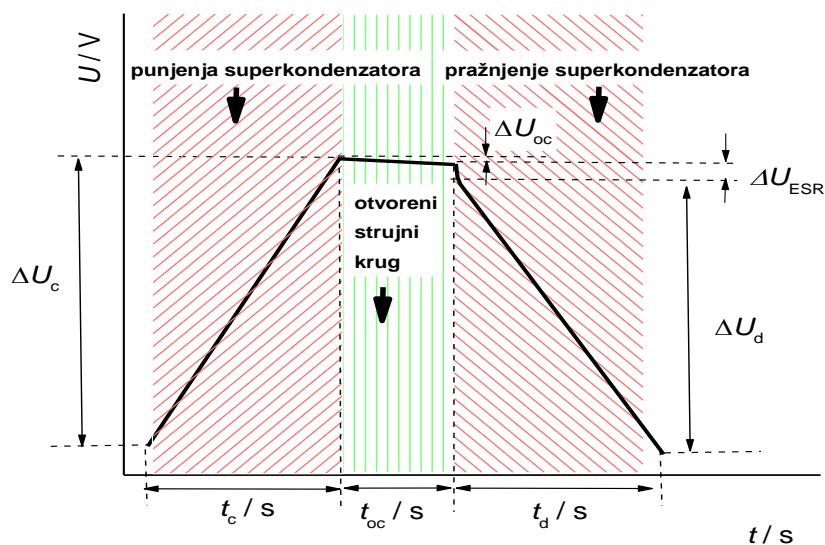
Uspoređeni su i kapaciteti superkondenzatora u kojima je korišten identičan aktivni materijala na različitim podlogama, kod SC1 na podlozi od staklastog ugljika i kod SC2 na podlozi od nikla (tablica 5.1.). Uočava se nešto veći specifični kapacitet kod SC1 što je vrlo vjerojatno posljedica reakcija koje se odvijaju na elektrodi od nikla u kojima nastaje oksidni sloj nikla. Oksidni sloj smanjuje vrijednost električne provodnosti u sustavu i na taj način je smanjen kapacitet.

Na svim cikličkim voltamogramima (slika 4.1-4.4.) se uočava kako su struje približno konstantnih vrijednosti, što odgovara ponašanju superkondenzatora (slika 5.2.).

5.2. Kronopotencimetrija

Tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora dobiven je kontinuiran i gotovo linearan porast i pad napona što odgovara ponašanju superkondenzatora (slika 4.9. i slika 4.13.). Nešto veće odstupanje od linearnog ponašanja vidljivo je u slučaju SC2 što ukazuje na lošija svojstva SC2 u odnosu na SC4.

Iz ovisnosti zabilježenih metodom kronopotencimetrijom (slika 5.3.) moguće je odrediti vrijednost specifičnog kapaciteta te je moguće dobiti podatke o serijskom otporu superkondenzatora (ESR) i otporu samopražnjenja (R_d). Navedene vrijednosti je moguće pratiti tijekom više ciklusa punjenja i pražnjenja odakle se procjenjuje stabilnost superkondenzatora.



Slika 5.3. : Grafički prikaz odziva dobivenog metodom kronopotencijometrije i fizikalne veličina koje karakteriziraju dobiveni odziv (t_c -vrijeme punjenja, t_d -vrijeme pražnjenja, t_{oc} -vrijeme tijekom kojeg kondenzator stoji na otvorenom krugu, U_c -porast napona tijekom punjenja, U_d -smanjenje napona tijekom pražnjenja, U_{oc} -pad napona kod otvorenog kruga, U_{ESR} -pad napona uslijed prisustva ekvivalentnog serijskog otpora).

Kronopotencijometrija je provedena samo za odabrane superkondenzatore, u ovom slučaju su to SC2 i SC4.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti kapaciteta superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja (slika 4.10 i 4.14.) je vidljivo kako se kod SC4 kapacitet neznatno smanji, a zatim ima konstantnu vrijednost dok se kod SC2 kapacitet superkondenzatora kontinuirano smanjuje. Aktivni materijal kod SC4 (rGO_H) je mehanički stabilniji od onoga kod SC2 (rGO_{H+OMW}) pa su kod njega promjene koje se javljaju u vremenu manje izražene.

Kod grafova koji prikazuju ovisnost ESR superkondenzatora o broju ciklusa (slika 4.11. i 4.15.) se vidi kako je otpor kod SC4 manji. Isto tako se uočava da je za SC4 otpor prvo konstantan, a zatim se smanjuje, do vrijednosti od oko 6Ω , s povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Kod SC2 ESR konstantno raste s brojem ciklusa punjenja/pražnjenja te dostiže vrijednost od oko 70Ω . Veća vrijednost ESR kod SC2 je najvjerojatnije posljedica lošije električne provodnosti i lošijih mehaničkih svojstava.

Ovisnost otpora samopražnjenja o broju ciklusa punjenja/pražnjenja (slika 4.12.) za SC4 prikazuje porast otpora samopražnjenja do 500 ciklusa nakon čega otpor pada te poprima konstantnu vrijednost. Kod SC2 taj otpor blago opada a zatim blago raste sa povećanjem broja ciklusa (slika 4.16.) . Po iznosu je otpor samopražnjenja kod SC2 otprilike 2,5 puta veći od SC4. Otpor samopražnjenja ukazuje na gubitak naboja kod otvorenog kruga nakon što je superkondenzator napunjen. Do gubitka naboja dolazi zbog kratkog spoja među elektrodama ili zbog sporednih reakcija koje se odvijaju na elektrodama.

Kapaciteti dobiveni iz kronopotencijometrije su izračunati pomoću sljedeće formule :

$$C_S = \frac{I \cdot t_d}{\Delta U_d} \quad (2)$$

Gdje je I struja [mA] pri kojoj se provodi kronopotencijometrija, t_d vrijeme pražnjenja [s] i ΔU_d pad napona tijekom pražnjenja.

Specifična energija se računa pomoću sljedeće formule :

$$W_S = \frac{C_S \cdot U^2}{2} \quad (3)$$

gdje je C_S specifični kapacitet [F/g] a U radni napon [V], dok se specifična snaga računa iz formule:

$$P_S = \frac{U^2}{4ESR} \quad (4)$$

gdje ESR predstavlja ekvivalentni serijski otpor u kondenzatoru.

Izračunati specifični kapaciteti su približnih vrijednosti kao i izračunati specifični kapaciteti pomoću cikličkih voltamograma za područje napona od 0 do -1,2 V.

Izračunata specifična energija je veća u slučaju SC4 što je bilo i za očekivati s obzirom da je veća vrijednost C_S . Kod SC2 specifična energija pada s porastom ciklusa punjenja/pražnjenja, dok SC4 neznatno naraste sa porastom ciklusa što je u skladu sa vrijednostima serijskog otpora. Vrijednost specifične snage je u početku nešto veća kod SC2, ali s vremenom specifična snaga SC2 značajno pada tako da je u 1000. ciklusu veća specifična snaga SC4. Ako se uspoređi iznos snage i energije s podacima u Ragoneovom dijagramu [19] proizlazi da priređeni superkondenzatori po svojim karakteristikama odgovaraju superkondenzatorima visoke snage i energije.

Tablica 5.2. : Oznaka superkondenzatora, specifični kapaciteti (C_s), specifična energija (W_s) i specifična snaga (P_s) izračunate iz podataka dobivenih metodom kronopotencimetrije.

Superkondenzator	C_s, F / g 100.-1000. ciklusa	W_s / W h kg⁻¹ 100.-1000. ciklusa	P_s, / kW kg⁻¹ 100.-1000. ciklusa
SC2	40,23-39,47	28,96-28,41	42,80-18,00
SC4	49,00-55,04	35,28-39,62	37,70-44,00

5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Grafovi koji prikazuju rezultate EIS zabilježene za sve ispitane superkondenzatore ukazuju na kapacitivno ponašanje s time da dolazi do manjih odstupanja, od idealnog ponašanja superkondenzatora.

U slučaju idealnog kondenzatora, u sustavu postoji samo kapacitivni otpor koji je pri svim frekvencijama konstantan. Na Nyquistovim dijagramima koji prikazuju ovisnost imaginarnu komponente impedancije o realnoj komponenti se može vidjeti kako se u sustavu osim imaginarnu komponente impedancije, koja označava kapacitivni otpor, također nalazi i realna komponenta. Na Nyquistovom dijagramu se uočava polukrug u području visokih frekvencija iz kojeg se mogu očitati dvije vrijednosti realne komponente impedancije. Prva se odnosi na otpor elektrolita, a druga na kontaktni otpor na međufazi elektroda/aktivni materijal. Zbroj ova dva otpora daje ESR pa tako iz mjerenja EIS proizlazi da je ESR za SC4 iznosi 7-15 Ω dok za SC2 iznosi 30-70 Ω . Vrijednosti dobiveni pomoću kronopotencimetrije kod kojih se provodilo testiranje tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja (slika 4.11. i 4.15.) pokazuju sličan iznos ESR pa je tako za SC4 dobivena vrijednost 7-6 Ω , a za SC2 od 30-80 Ω . Stoga su ova mjerenja potvrdila da vrijednosti otpora dobivene metodom EIS odgovaraju ESR vrijednostima dobivenim metodom kronopotencimetrije.

Na Nyquistovim grafovima za SC1 i SC2 (slika 4.5. i 4.6.) se može vidjeti kako je ESR veći za SC2 nego za SC1. Veća vrijednost serijskog otpora označava da sama podloga, u ovom slučaju ona od nikla, ima veći otpor prijenosu naboja od GC elektrode te je zbog toga i iznos serijskog otpora veći zbog čega u konačnici SC2 ima nešto manji kapacitet od SC1, kao što je već prije navedeno.

SC3 pokazuje najveće vrijednosti otpora u Nyquistovom dijagramu dok SC4 pokazuje najmanje vrijednosti otpora, što je u skladu s ostalim dobivenim rezultatima.

Također se primjećuje kod SC2 i SC4 povećanje ESR nakon punjenja i pražnjenja što je vjerojatno pokazatelj kako je nakon 1000 ciklusa došlo do promjena u strukturi materijala, ali je također moguće da je došlo do promjena na međufazi podloga/aktivni materijal.

Na Bodeovim dijagramima za sve superkondenzatore se može vidjeti kako sa smanjenjem logaritma frekvencije dolazi do povećanja faznog kuta koji teži prema 80° što je karakteristično za superkondenzatore. Ono što nije karakteristično su maksimalne vrijednosti na Bodeovim dijagramima koje ukazuju na postojanje otpora u sustavu. Otpori su već prije opisani na Nyquistovim dijagramima.

6. ZAKLJUČAK

- Hidrotermalna metoda omogućava dobivanje grafenskih hidrogelova dobrih mehaničkih svojstava
- Vegetacijska voda masline povećava stupanj redukcije grafenovog oksida
- Grafenov oksid pokazuje svojstva izolatora te zbog toga nije prikladan za izradu superkondenzator
- Reducirani grafenov oksid pokazuje dobra kapacitivna svojstva te se kao takav može primjenjivati u izradi superkondenzatora
- Podloga koja se koristi pri izradi superkondenzatora može utjecati na svojstva superkondenzatora te vrijednosti dobivenih kapaciteta
- Izrađeni superkondenzatori prema Ragoneovom dijagramu pripadaju skupini superkondenzatora visoke snage i energije

7.LITERATURA

- [1] <https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element#ref111998> , kolovoz 2018.
- [2] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630> , kolovoz 2018.
- [3] <https://www.digitaltrends.com/cool-tech/what-is-graphene-and-how-will-it-shape-the-future-of-tech/> , kolovoz 2018.
- [4] <https://www.graphenea.com/pages/graphene#.W3nuxugzBIU> , kolovoz 2018.
- [5] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes, *Journal of Materiomics* 2 (2016) 37 - 54
- [6] D. Li and R. B. Kaner, Graphene-Based Materials, *Science* 220 (2008) 1170-1171
- [7] <https://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide-what-is-it#.W3n1m-gzBIU> , kolovoz 2018.
- [8] Nataša Stankir, Sinteza grafena hidrotermalnim postupkom i njegova primjena u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, 2017.
- [9] Magdalena Kralj, Priprava kompozita metalni oksid/grafen i njegova primjena u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, 2017.
- [10] S. P. Sasikala, P. Poulin, C. Aymonier, Advances in Subcritical Solvo/Hydrothermal Processing of Graphene Materials, *Advanced Materials*, **29** (2017) 1-32
- [11] Agbiolab, Polyphenols and antioxidants in olive oil, www.agbiolab.com , 2009.
- [12] T. A. Enache, A. Amine, C. M. A. Brett, A. Oliveira-Brett, Virgin oliveoil ortho-phenols—electroanalytical quantification, *Talanta* 105 (2013) 179 - 186
- [13] <https://www.powerelectronics.com/alternative-energy/supercapacitors-past-present-and-future> , kolovoz 2018.
- [14] JR Miller, Capacitors, Overview, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, str. 587 - 600
- [15] M. Kraljić Roković, FKIT, Kemijsko tehnološke vježbe, predložak za vježbe

[16] A. Matošević, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Završni rad, Odjel za kemiju, 2015.

[17] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=34180> , kolovoz 2018.

[18] D. Sačer, Doktorat, FKIT, 2018.

[19] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, Journal of Materiomics 2 (2016) 37-54

8. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime : Kristijan Vesić

████████████████████████████████████████████████████████████████████████████████

████████████████████████████████████████████████████████████████████████████████

Osnovna škola : Osnovna škola „Viktor Car Emin“ , Donji Andrijevc

Srednja škola : Gimnazija „Matija Mesić“, Slavonski Brod

Fakultet : Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij (2015. – 2018.)

Strani jezici : Aktivno poznavanje engleskog jezika

Ostale vještine : Poznavanje rada u MicrosoftOffice programu, Originu i MatLabu

Radno iskustvo :

Stručna praksa odrađena na Institutu „Ruđer Bošković“, Zavod za istraživanje mora i okoliša
- Laboratorij za fizičku kemiju tragova

Koordinator za ženski rukomet Sveučilišta u Zagrebu za akademsku godinu 2017./2018.

Konobar – Caffè bistro „Oranž“, srpanj 2018. – kolovoz 2018.