

Hidrotermalna sinteza grafen oksid/vodljivi polimer kompozitnih materijala i njihova primjena u elektrokemijskim spremnicima energije

Filip, Marija

Master's thesis / Diplomski 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:149:578045>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Filip

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, prosinac 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Filip

**HIDROTERMALNA SINTEZA GRAFEN OKSID/VODLJIVI POLIMER
KOMPOZITNIH MATERIJALA I NJIHOVA PRIMJENA U
ELEKTROKEMIJSKIM SPREMNICIMA ENERGIJE**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zoran Mandić

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Zagreb, prosinac 2018.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u sklopu projekta „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila (IP-11-2013.8825)” financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Zahvaljujem se mentoru, dr. sc. Zoranu Mandiću na odabiru teme, savjetima, i razumijevanju tijekom cjelokupnog rada.

Zahvaljujem se dr.sc. Denisu Sačeru na pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada, na ugodnom društvu i vrijednim savjetima.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić oko pomoći pri ispitivanju superkondenzatora ciklusima punjenja i pražnjenja.

Zahvaljujem se prijateljima na nezaboravnim trenucima, potpori i ljubavi koje su mi pružili tokom studiranja.

Za kraj, najveće Hvala mojim roditeljima. Bez Vas ništa ne bi bilo moguće. Hvala Vam na strpljenju, pažnji, ljubavi i što ste uvijek tu za mene.

Sažetak

U ovom radu provedena je simultana redukcija grafenovog oksida i oksidacija monomera anilina, *o*-fenilendiamina i pirola hidrotermalnom reakcijom, u cilju nastanka kompozita poboljšanih kapacitivnih svojstava. Sinteza se provodila iz otopina pH=0 i pH=7, u autoklavu, pri temperaturi od 120 °C tijekom 5 sati. U neutralnim uvjetima dobiveni su kompaktni hidrogelovi, dok su u kiselim uvjetima dobiveni hidrogelovi skloni degradaciji, odnosno dobivene su suspenzije. Suspenzije i hidrogelovi, koji su prethodno mehanički usitnjeni nanoseni su na zlatom prevučene kvarcne elektrode i ispitani u tro-elektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije. Ispitivanja su se provodila u elektrolitima H₂SO₄ i Na₂SO₄, a razlika u izgledu cikličkog voltamograma između ova dva elektrolita izravan je dokaz nastanka vodljivog polimera. Nadalje, iz cikličkih voltamograma izračunati su specifični kapaciteti koji se nalaze u rasponu od 37 - 198 F g⁻¹. Najveći specifični kapacitet izmjeren je kod elektrode izrađene od suspenzije kompozita reduciranog grafenovog oksida i polianilina dobivene pri pH=0. Hidrogel reduciranog grafenovog oksida dobivenog pri pH=7, te hidrogelovi kompozita reduciranog grafenovog oksida i polianilina/polipirola dobiveni iz pH=7 korišteni su za izradu *tri* različite vrste superkondenzatora, prilikom čega su napravljena dva asimetrična i jedan simetrični tip superkondenzatora. Superkondenzatori su ispitani metodom cikličke voltametrije, a potom je provedeno 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Kronopotenciometrijskim krivuljama praćena je promjena specifičnih kapaciteta s brojem ciklusa te je dobiveno da se specifični kapaciteti priređenih superkondenzatora nalaze u rasponu od 50 - 160 F g⁻¹ koje zadržavaju tijekom 1000 ciklusa. Određena je i promjena ekvivalentnog serijskog otpora s brojem ciklusa, a vrijednosti ekvivalentnog serijskog otpora pokazale su se izrazito niskima i iznose od 5 - 6,3 Ω.

Ključne riječi: grafenov oksid, vodljivi polimeri, hidrogel, superkondenzator.

Abstract

Reduction of graphene oxide and oxidation of aniline, *o*-phenylenediamine and pyrrole monomers were carried out simultaneously via a hydrothermal reaction, with a goal of creating a composite with enhanced capacitance characteristics. The synthesis was carried out in an autoclave using pH=0 and pH=7 solutions, at 120°C, for 5 hours. Compact hydrogels were obtained using the pH=7 solutions while at pH=0 solutions suspensions were produced. Both suspensions and hydrogels were mechanically crushed, before their deposition onto gold coated quartz electrodes and characterisation in a three-electrode system using cyclic voltammetry. Electrolytes used for characterisation were H₂SO₄ and Na₂SO₄. The obvious difference in cyclic voltammograms of the mentioned electrolytes is direct evidence of the formation of conductive polymer. Furthermore, specific capacitance values calculated using cyclic voltammograms ranged from 37 - 198 F g⁻¹. The highest specific capacitance was determined for the electrode prepared from the reduced graphene oxide suspension and polyaniline composite at pH=0. Three different types of supercapacitors, two asymmetric and one symmetric, were fabricated using the reduced graphene oxide hydrogel, pH=7 and reduced graphene oxide and polyaniline/polypyrrole hydrogel composites, pH=7. The supercapacitors were characterised by cyclic voltammetry and 1000 galvanostatic charge/discharge cycles. Shifts in the specific capacitances were followed using chronopotentiometric curves. The specific capacitances retained after 1000 cycles for the prepared supercapacitors ranged from 50 - 160 F g⁻¹. Additionally, changes in equivalent series resistance were determined for a different number of cycles and the obtained values proved to be quite low, going from 5 - 6,3 Ω.

Keywords: graphene oxide, conductive polymers, hydrogel, supercapacitor.

Popis simbola i kratica

Δf – promjena frekvencije kristala kvarca, Hz

Δm – promjena mase, ng

A – površina elektrode, cm^2

c – koncentracija otopina i elektrolita, mol dm^{-3} , M

cf – osjetljivost kristala kvarca (EQCN), $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$

C_s – specifični kapacitet, F g^{-1}

d - debljina filma, m

E – potencijal, V

E_g – energijski procjep, eV

E_{kon} – konačni potencijal, V

$E_{\text{poč}}$ – početni potencijal, V

I – jakost električne struje, mA

P_s – specifična snaga, W kg^{-1}

R – otpor, Ω

t – vrijeme promjene signala u cikličkoj voltometriji, s

W_s – specifična energija, W h kg^{-1}

κ – električna provodnost, S cm^{-1}

μ_q – modul smicanja kristala kvarca

ρ – električna otpornost, $\Omega \text{ m}$

ρ_q – gustoća kristala kvarca

v – brzina promjene potencijala, mV s^{-1}

BSE (eng. Back Scatter Electron) - detektor povratnog raspršenja

CV - ciklička voltometrija

EDLC - dvoslojni kondenzator

FTIR-Infracrvena spektroskopija s Furierovim transformacijama

GC – staklasti ugljik

GO - grafenov oksid

PANI - polianilin

PoPDA - poli(*o*-fenilendiamin)

PPy - polipirol

rGO - reducirani grafenov oksid

SE (eng. Secondary Electron) - detektor sekundarnih elektrona.

SEM - pretražni elektronski mikroskop

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Teorijski dio	3
2.1	Grafit, grafenov oksid i grafen	3
2.2	Vodljivi polimeri	6
2.2.1	Polipirol	8
2.2.2	Polianilin.....	9
2.2.3	Poli(<i>o</i> -fenilendiamin)	11
2.3	Elektrokemijski spremnici energije	12
2.4	Hidrotermalna sinteza	16
2.5	Metode ispitivanja	18
2.5.1	Ciklička voltometrija	18
2.5.2	FTIR spektroskopija	21
2.5.3	SEM – Pretražni elektronski mikroskop.....	22
3	Eksperimentalni dio	24
3.1	Kemikalije	24
3.2	Hidrotermalna priprava rGO	25
3.3	Hidrotermalna priprava rGO/VP kompozita	25
3.4	Priprema elektroda.....	27
3.5	Priprema superkondenzatora	27
3.6	Elektrokemijska ispitivanja	28
4	Rezultati	33
5	Rasprava.....	48
6	Zaključak.....	57
7	Literatura.....	58

1 UVOD

Brzorastuća globalna ekonomija, konstantno iscrpljivanje fosilnih goriva, porast globalnog zagađenja razlozi su se što se u posljednje vrijeme velika pozornost posvećuje razvoju „čistih“, učinkovitih i održivih izvora energije. Kao alternativa tradicionalnim uređajima za pohranu i konverziju energije nametnuli su se superkondenzatori, uređaji koji postižu visoke specifične snage, imaju dugi životni vijek, nisku cijenu i siguran rad. Materijali koji izgrađuju superkondenzatore su u većini slučajeva temeljeni na grafenu. U procesu proizvodnje grafena koriste se snažna oksidacijska i redukcijska sredstva koja uvelike zagađuju okoliš, stoga je povećani interes za „zelenu“ kemiju i ekološki prihvatljivim sintezama doveo do razvoja raznih pristupa redukciji grafenovog oksida koji su postali alternativa tradicionalnim kemijskim procesima. Jedna od takvih metoda je hidrotermalna sinteza čije su prednosti nad klasičnim metodama redukcije to što osigurava bolju kontrolu procesnih parametara i stupnja redukcije te što omogućava korištenje vode koja pri povišenim temperaturama i tlaku djeluje kao redukcijsko sredstvo. Proces dovodi do uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina na grafenovom oksidu i djelomične regeneracije sp^2 domena, što rezultira aglomeracijom grafenskih listova zbog prisutnosti π - π interakcija.[1] Materijali na bazi grafena pokazali su se kao izuzetni za primjenu u superkondenzatorima, stoga se istražuju načini kako smanjiti efekt aglomeracije s ciljem povećanja specifične aktivne površine dostupne za akumulaciju naboja. Jedna od djelotvornih strategija za to je funkcionalizacija grafenovog oksida pseudokapacitivnim materijalima radi prevencije aglomeracije i poboljšanja ukupnog kapaciteta materijala.[2] Grafenov oksid unutar strukture posjeduje kisikove funkcionalne skupine koje mogu djelovati kao oksidacijsko sredstvo neophodno u procesu sinteze vodljivih polimera. Vodljivi polimeri poput polianilina, polipirola i poli(*o*-fenilendiamina) ugrađuju se između grafenskih listova što rezultira smanjenjem aglomeracije i poboljšanjem kapacitivnih svojstava grafena. Osim toga, grafen ugrađen u strukturu vodljivog polimera poboljšava električnu provodnost i mehanička svojstva vodljivog polimera.[3] U ovom radu ispitana je mogućnost simultane redukcije grafenovog oksida u reducirani grafenov oksid i oksidacijske polimerizacije monomera anilina, pirola i *o*-fenilendiamina, pri čemu nastaju kompozitni materijali poboljšanih svojstava u odnosu na čisti reducirani grafenov oksid dobiven hidrotermalnom redukcijom u vodenom mediju. Uvid u elektrokemijska svojstva dobiven je korištenjem cikličke

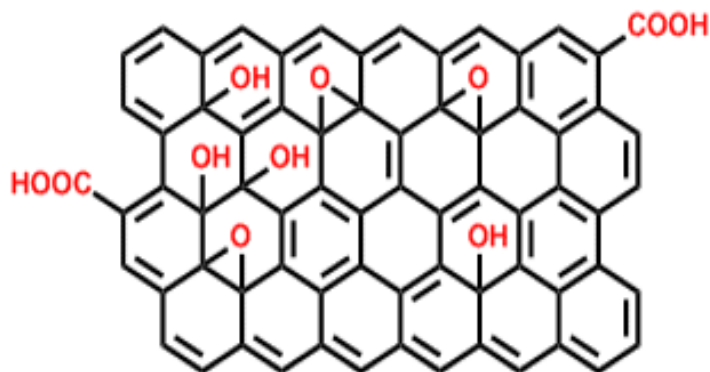
voltametrije (CV) dok su struktura i morfologija određene FTIR spektroskopijom te pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

2 TEORIJSKIDIO

2.1 Grafit, grafenov oksid i grafen

Materijal koji objedinjuje svojstva metala i nemetala, karakteristične sivkasto-crne boje naziva se grafit. On je ujedno i stabilna alotropska modifikacija ugljika, ima visoku toplinsku i električnu vodljivost, a može se pronaći u stijenama. U strukturi grafita svaki je atom ugljika povezan sa tri susjedna ugljikova atoma čineći sp^2 hibridizaciju. U ravnini, pod kutem od 120° leže tri sp^2 hibridne orbitale, a okomito na njihovu ravninu smješta se nehibridizirana p-orbitala sa slobodnim elektronom. Nehibridizirane p-orbitale se preklapaju što dovodi do nastanka slabih van der Waalsovih sila koje su uzrok lisnate strukture grafita, dok postojanje slobodnih elektrona uzrokuje stvaranja dvostrukih veza između ugljikovih atoma, tj. nastaje delokalizirana π -veza čime je osigurana rezonantna stabilnost grafitne strukture. [4]

Izlaganje grafita snažnim oksidacijskim uvjetima dolazi do vezanja kisikovih funkcionalnih skupina na ugljikove atome. Kao posljedica toga, narušava se aromatska struktura grafita, te se stvaraju alifatska područja (sp^3 hibridizacija) što za posljedicu ima smanjenje vodljivosti. Dispergiranjem oksidiranog grafita u raznim otapalima i zatim raslojavanjem pomoću ultrazvuka nastaje jedan sloj strukture koja se naziva grafenov oksid. U grafenovom oksidu hidroksilne i epoksidne skupine nalaze se ispod i iznad ravnine sloja, a karboksilne su većinom vezane na krajevima sloja.[5]



Slika 2.1 Prikaz grafenovog oksida sa funkcionalnim skupinama.

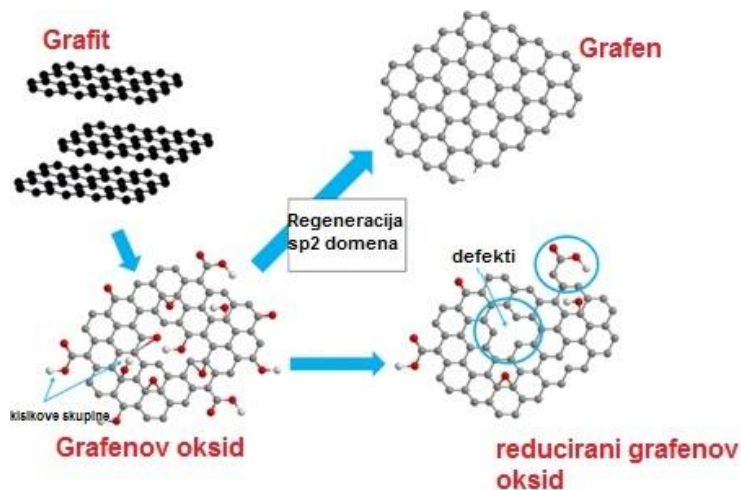
Prisutnost kisikovih funkcionalnih skupina uzrokuje topljivost grafenovog oksida u vodi i raznim polarnim organskim otapalima gdje dolazi do snažnih interakcija između vode i grafenovog oksida, odnosno stvaranja vodikovih veza. Nadalje, ovo svojstvo je izrazito važno kod izrade kompozita polimera i grafenovog oksida, čime se žele poboljšati mehanička, električna, kapacitivna svojstva priređenog kompozita u odnosu na polazne sirovine.[6] U današnje vrijeme grafenov oksid se najviše koristi kao prekursor tijekom procesa dobivanja grafena, prilikom čega dolazi do uklanjanja kisikovih skupina i oporavka konjugirane strukture, a pritom i do aglomeracije listova grafena što otežava njegovu disperziju. Metode koje se koriste u tu svrhu mogu se podijeliti u: elektrokemijske, kemijske i toplinske, ovisno o željenim svojstvima produkta.

Kemijska redukcija najčešći je oblik metode koja se koristi za uklanjanje oksidnih skupina, a reducensi koji se koriste u tu svrhu su: hidrazin (N_2H_4), litij-aluminijev hidrid ($LiAlH_4$), natrijev borohidrid ($NaBH_4$), a u posljednje vrijeme istražuje se primjena askorbinske kiseline (vitamin C) koja je netoksična i kemijski stabilna u usporedbi s ostalim sredstvima. U većini slučajeva se provodi kod sobne ili blago povišene temperature.

Kod toplinske metode redukcije dolazi do izlaganja grafenovog oksida visokim temperaturama i redukcijskim uvjetima, što uzrokuje uklanjanje vezanih skupina u obliku ugljikovih oksida (CO i CO_2) i vode. Nastajanje plinovitih oksida između slojeva dovodi do pojave visokog tlaka, a paralelno s tim dolazi i do raslojavanja. U toplinske metode ubraja se i mikrovalno zagrijavanje koja se odvija brzo i ravnomjerno, te se grafen može dobiti u 60 sekundi.

U slučaju elektrokemijske metode redukcije, grafenov oksid se prevlači slojem metalnih nanočestica i stavlja se na staklo ili plastiku koji predstavljaju nosač. Takav grafenov oksid čini elektrodu na kojoj će se odvijati redukcija, a cijeli proces se može pratiti cikličkom voltametrijom. Ovom metodom dobiva se grafen visoke kvalitete, ali je neisplativo za industrijsku proizvodnju reduciranog grafenovog oksida.[5][7]

Posljednjih godina jednu od najproučavanijih metoda redukcije predstavlja hidrotermalna redukcija. Upotreba vodenog medija kod povišene temperature i u zatvorenom reaktoru, čini ovu metodu ekološki prihvatljivom jer omogućuje zamjenu za organska, toksična sredstva. U procesu, pregrijana, superkrična voda ima ulogu redukcijskog sredstva, a njena fizikalno-kemijska svojstva mogu se promijeniti promjenom temperature i tlaka što može djelovati katalitički na heterolitičko cijepanje veza u vodi.[8]



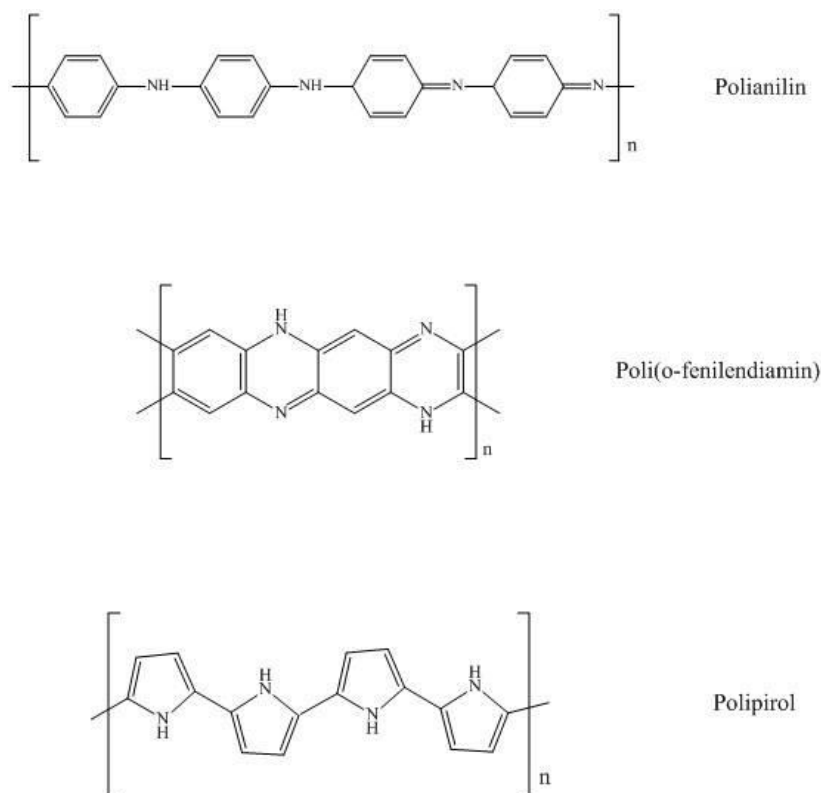
Slika 2.2 Postupak dobivanja grafena i reduciranog grafenovog oksida iz grafita.

Razvoj grafena kao „materijala budućnosti“ započeo je 2004. godine kada su ga znanstvenici Geim i Novoselov mehaničkim cijepanjem uspjeli izolirati iz trodimenzionalnog grafita, za što 2010. godine dobivaju Nobelovu nagradu iz fizike.[9] Poznat je po svojoj dvodimenzionalnoj strukturi i amfoternom karakteru, što mu omogućuje da se u kemijskim reakcijama ponaša i kao oksidans i kao reducens. Amfoterni karakter proizlazi iz činjenice da se valentna i vodljiva vrpca u grafenu dodiruju u Brillouinovoj zoni čime grafen nema energiju zabranjene zone te dolazi do jednakih vrijednosti energija ionizacije i elektronskog afiniteta.[10] Grafen posjeduje visoku električnu vodljivost, mehaničku čvrstoću, veliku specifičnu površinu koja može dosezati do $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, čime se može usporediti s dimenzijama nogometnog terena.[11] On je istovremeno najtanji i najjači poznati materijal. Oko 200 puta je jači od konstrukcijskog čelika, iznimno visoke gustoće, a rastezljivost mu ide i do 20%. Zbog tih razloga on je jedan od najproučavanijih materijala posljednjeg desetljeća. „Bottom-up“ i „top-down“ predstavljaju najpoznatije načine dobivanja grafena. Kod „top-down“ pristupa dolazi do izolacije slojeva grafena iz grafita pomoću kemijske oksidacije i redukcije, te se najčešće primjenjuje kada se grafen želi upotrijebiti u kompozitima, biomaterijalima, premazima boja i kod skladištenja energije.[12] Prilikom oksidacije grafita dolazi do nastanka grafitovog oksida, koji se zatim raslojava na grafenov oksid, a redukcijom grafenovog oksida dolazi se do grafena. Osim kemijske oksidacije i redukcije grafita se može raslojiti korištenjem ultrazvučne metode ili mehaničkim miješanjem. Dobivanje grafena iz jednostavnijih molekula ugljika, kao što su metan i etanol ostvaruje se „bottom-up“ pristupom. Smatra se da je takav grafen iznimno visoke kvalitete, te se upotrebljava kod

tankih vodljivih filmova u elektronici.[13] Grafen je zbog svojih izvanrednih karakteristika široko primjenjivani materijal u optoelektronici, avio industriji, elektronici, za izradu elektroda u superkondenzatorima itd.

2.2 Vodljivi polimeri

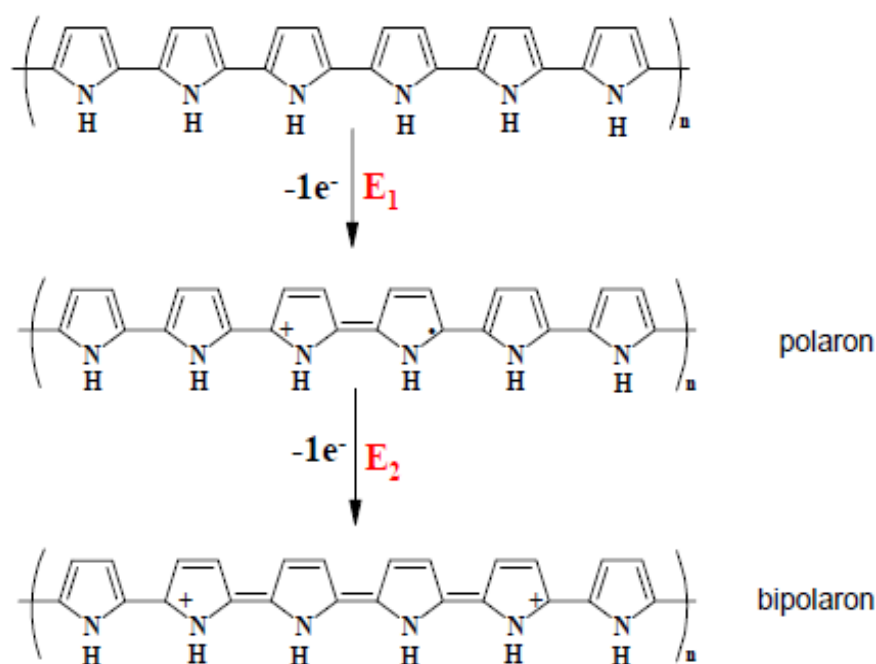
1977. godine znanstvenici Shirakawe, MacDiarmid i Heeger izlažu poliacetilen (Pac) parama joda te dobivaju poliacetilen visoke vodljivosti. Ovo otkriće označilo je početak razvoja polimera kao vodljivih materijala i njihovu primjenu u raznim aspektima kemije, pošto su dugi niz godina smatrani izolatorima. Posljedično, 2000. godine navedeni znanstvenici dobivaju Nobelovu nagradu iz područja kemije. U počecima, poliacetilen je bio najproučavaniji vodljivi polimer, no zbog njegove kemijske nestabilnosti na zraku to je ograničeno na znanstvene aspekte. Prilikom dobivaju drugi polimeri, a neki od njih su nabrojani na slici 2.3.[14]



Slika 2.3 Prikaz jednih od najproučavanijih vodljivih polimera.

Mehanizam vodljivosti vodljivih polimera objašnjen je vrpčastom teorijom čvrstog stanja. Prema kvantnoj mehanici spajanjem veznih molekulskih orbitala nastaje energetska vrpca koja se naziva valentna vrpca (eng. Valence band, VB), a spajanjem protuveznih molekulskih orbitala nastaje vodljiva vrpca (eng. Conduction band, CB). Između te dvije vrpce nalazi se prostor koji se naziva energijski procjep (E_g). U slučaju metala vodljiva i valentna vrpca se preklapaju te je iz tog razloga zabranjena zona u vodičima jednaka nuli, $E_g=0$. Kod izolatora je energijski procjep između valentne i vodljive vrpce velik te je energija zabranjene zone veća od 3 eV. Mjerenja su pokazala da je kod većine vodljivih polimera energija zabranjene zone veća od 1 eV.[15] Elektrokemijskom ili kemijskom oksidacijom, odnosno redukcijom vodljivih polimera dolazi do uklanjanja elektrona iz valentne vrpce. Za posljedicu se stvara naboj na vodljivom polimeru, koji je delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Ovisno radi li se o procesu oksidacije ili redukcije, stvara se pozitivni ili negativni naboj na polimeru, a elektroneutralnost je postignuta pripadajućim anionima odnosno kationima. Anioni i kationi se nazivaju dopantima, a sam proces dopiranja, čime je napravljena analogija s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča. Dopanti mogu biti i veće polimerne čestice, poput polielektrolita koji se mogu ugraditi u polimer naknadno ili tijekom sinteze, a stupanj dopiranja predstavlja omjer monomera i protuiona u polimeru. Tijekom procesa oksidacije dolazi do uklanjanja elektrona s polimernog lanca te se stvaraju čestice imenom polaron. Polaron predstavlja radikal ion, što je povezano s deformacijom rešetke i nastankom lokaliziranih stanja u zabranjenoj zoni. Naime, pokazano je da u slučaju organskih polimernih lanaca energetski povoljnije lokalizirati naboj koji se pojavljuje na lancu te oko naboja stvoriti lokaliziranu distorziju rešetke. Prisustvo polarona djelomično povišuje vodljivost, a novonastali, slabo popunjeni elektronski nivo ostaje lokaliziran u zabranjenoj zoni. Daljnjim uklanjanjem elektrona s polimernog lanca može doći do nastanka bipolarona ili još jednog polarona na drugom mjestu u polimernom lancu. Bipolaron nastaje uklanjanjem elektrona sa već postojećeg polarona te uzrokuje veliku deformaciju rešetke, a definira se kao par naboja (dikation-oksidacija). Eksperimentalnim i teorijskim istraživanjem dokazano je da je bipolaron energetski stabilniji od dva polarona, njegova karakteristika je mobilnost i mogućnost kretanja duž lanca, što znači da naboji nisu skoncentrirani na određenoj monomernoj jedinici, već su delokalizirani preko nekoliko (6-8) monomernih jedinica.

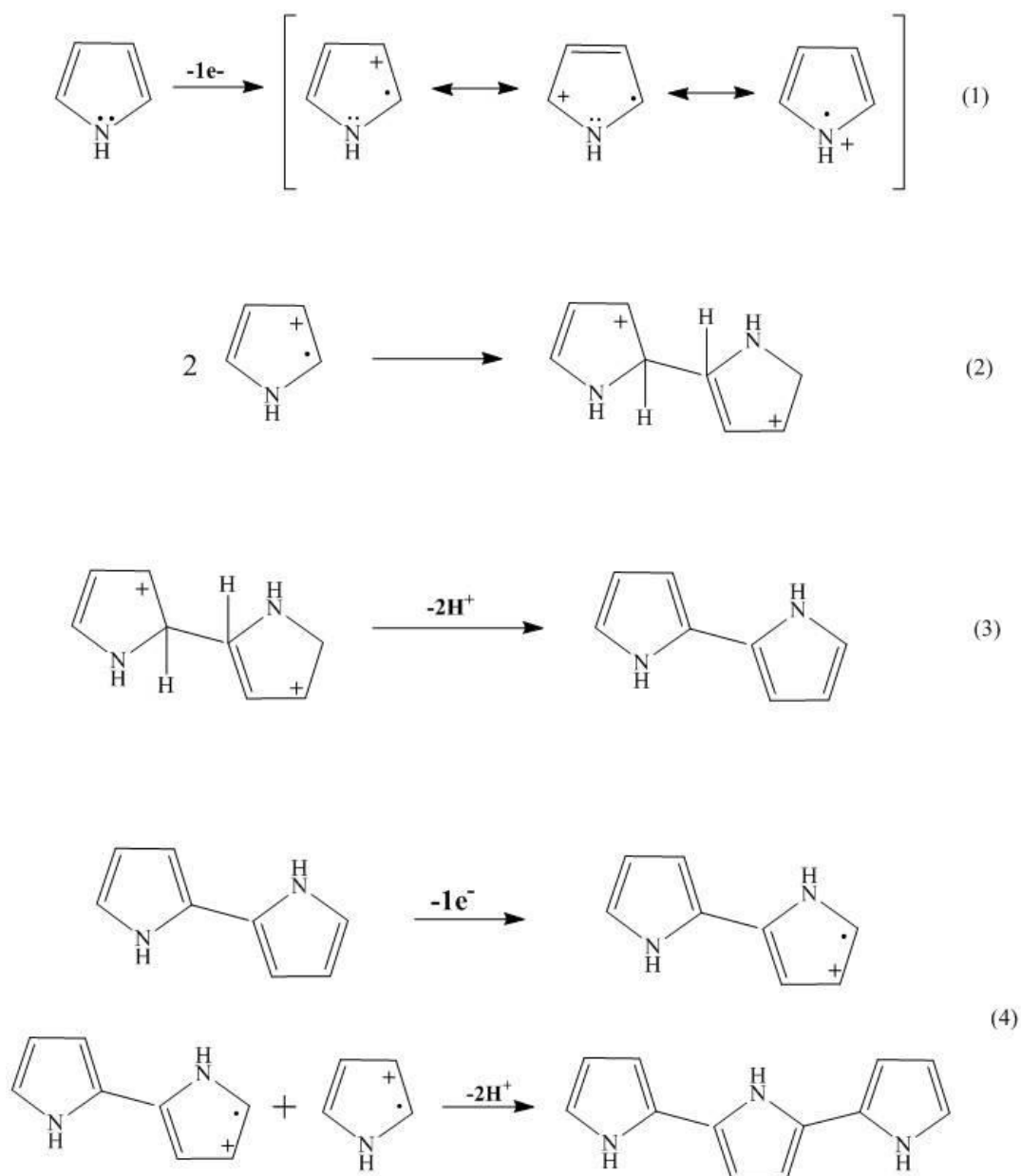
Nastanak polarona i bipolarona može se lijepo prikazati na primjeru polipirola što je vidljivo iz *slike 2.4*. Prvo dolazi do oksidacije neutralnog polimernog lanca polipirola pri čemu nastaje radikal kation, koji delokaliziran preko jednog dijela polimernog lanca stvara strukturni defekt, polaron. Radi zadovoljavanja uvjeta neutralnosti u strukturu se ugrađuje anion, a daljnjom oksidacijom, polaron se oksidira u dikationsku vrstu bipolaron koji postaje nositelj električne vodljivosti.[15][16][17]



Slika 2.4 Nastanak polarona i bipolarona u polipirolu.[17]

2.2.1 Polipirol

Oksidacijom pirola ili supstituiranog monomera pirola nastaje polipirol, koji je zbog svojih svojstava našao široku primjenu. Koristi se kao aktivni materijal u baterijama, u zaštiti od korozije, kao aktuator, kao senzor, te kao dozator lijeka. Kemijske metode sinteze polipirola koriste snažna oksidacijska sredstva poput: FeCl_3 , $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 ili $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dok kod elektrokemijske sinteze dolazi do oksidacije monomera na elektrodi.[18] Mehanizam oksidacije i polimerizacije pirola prikazan je na *slici 2.5*. U prvom koraku dolazi do oksidacije monomera pri čemu nastaje radikal kation, u drugom koraku reagiraju dva radikal kationa, u trećem koraku slijedi deprotonacija, dok se u četvrtom koraku događa propagacija lanca.[17]



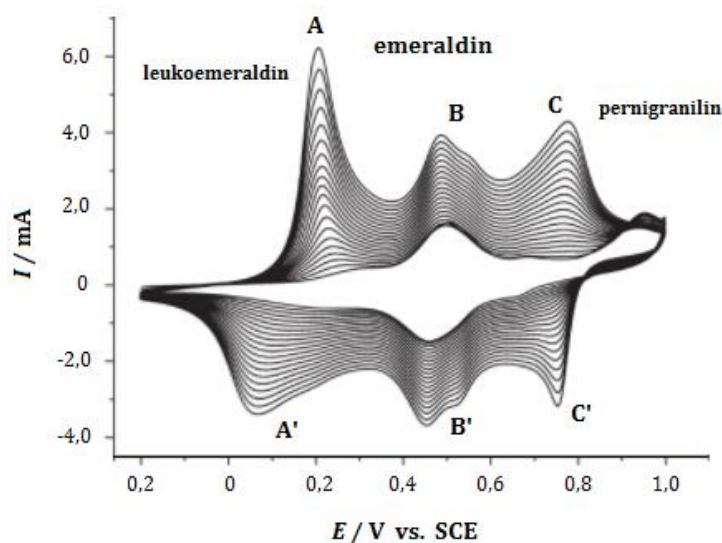
Slika 2.5 Prikaz mehanizma oksidacije i polimerizacije pirola.

2.2.2 Polianilin

Jednostavna sinteza, niska cijena, laka dostupnost, spoj karakteristika metala (vodljivost) i organskih polimera (redoks aktivnost) čine polianilin jednim od najproučavanijih vodljivih polimer svih vremena. Sintezu polianilina moguće je provesti elektrokemijskim ili kemijskim putem, u vodenim ili ne vodenim medijima. Upotrebom elektrokemijske polimerizacije moguća je bolja kontrola morfologije i debljine polianilina, dok je najveća prednost kemijske sinteze u njezinoj jednostavnosti.[19] Mehanizam nastanka

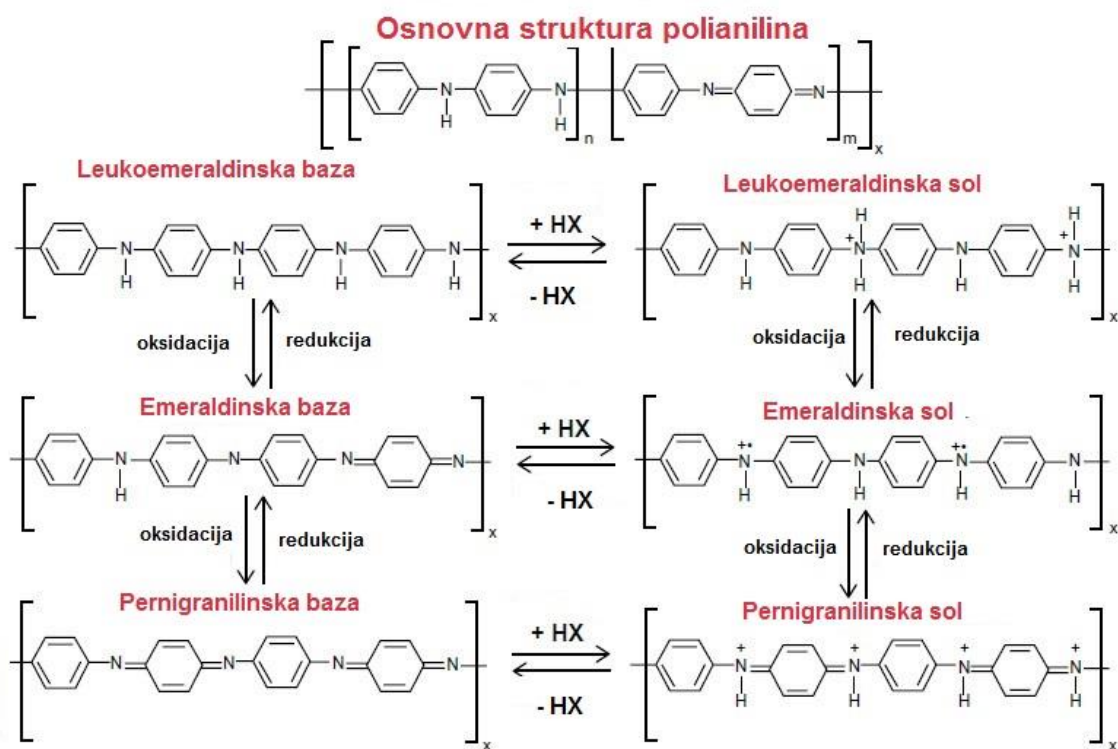
polianilina sličan je procesu dobivanja polipirola, gdje u prvom koraku dolazi do oksidacije anilina uz izdvajanje radikal-kationa. Zatim dobiveni radikal kationi, ovisno o mediju, međusobno reagiraju dajući različite produkte.[20]

Polianilin se sastoji od tri osnovna oksidacijska stanja: leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin, od kojih je pernigranilin potpuno oksidirano, a leukoemeraldin potpuno reducirano stanje. Protonirani emeraldin predstavlja najstabilniji oblik polianilina, gdje su svi dušikovi atomi u polimeru, sve benzenske jezgre i sve C-N veze istovjetne te je on rezonantno stabiliziran. Ciklički voltamogram polianilina prikazan je na slici 2.6. Na voltamogramu su vidljiva tri para strujnih vrhova A/A', B/B' i C/C'. Par strujnih vrhova A/A' predstavlja prijelaz između leukoemeraldinskog i emeraldinskog oblika, dok par C/C' čini prijelaz između emeraldinskog i pernigranilinskog oblika polianilina. Par strujnih vrhova B/B' pripisuje se produktu hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije anilina, tj. oksidaciji i redukciji *para*-aminodifenilamina.[21]



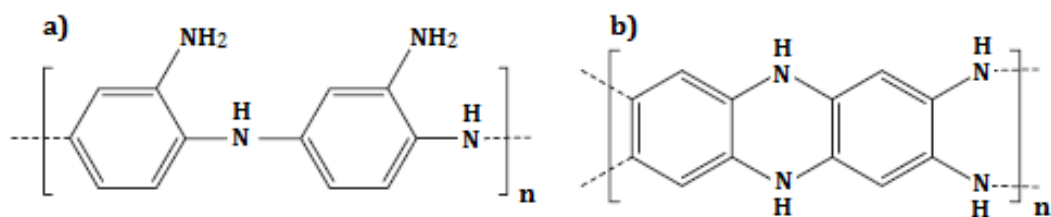
Slika 2.6 Ciklički voltamogram sa strujnim vrhovima karakterističnim za polianilin.[22]

Oksidacijom emeraldina (reakcija C/C') dolazi do nastanka pernigranilina, oblika s potpuno oksidiranim N-atomima, dok redukcijom emeraldina (reakcija A/A') nastaje leukoemeraldin, oblik s neoksidiranim N-atomima. Na slici 2.7. prikazani su različiti oblici polianilina.



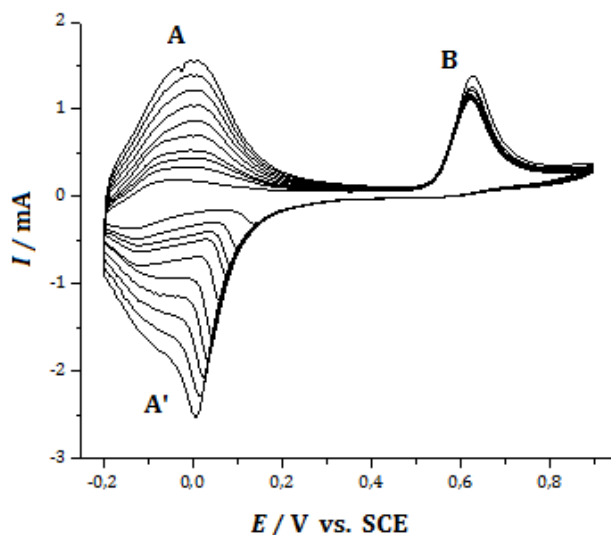
2.2.3 Poli(*o*-fenilendiamin)

Poli(*o*-fenilendiamin) je izrazito termički stabilan vodljivi polimer koji se, također može pripremiti kemijskim ili elektrokemijskim putem. U slučaju elektrokemijske polimerizacije poli(*o*-fenilendiamin) može nastati u različitim strukturama, kao što je polianilinska ili kao niz fenazenskih prstenova prikazanih na *slici* 2.8. Polianilinska struktura niže konjugacije veza kroz lanac, sa slobodnom amino skupinom ($-\text{NH}_2$) nastat će prilikom polimerizacije kod viših vrijednosti pH primijenjenog elektrolita, dok u slučaju nižih vrijednosti pH nastaju fenazenske strukture.[23]



Slika 2.8 a) polianilinska i b) fenazenska struktura poli(*o*-fenilendiamina).[22]

Tipični ciklički voltamogram nastanka poli(*o*-fenilendiamina) nalazi se na slici 2.9 gdje oksidacijski vrh na 0,7 V (B) predstavlja oksidaciju monomera *o*-fenilendiamina što rezultira pojavom reverzibilnog oksidacijskog vrha nastalog polimera pri potencijalu od 0 V (A/A').[23]



Slika 2.9 Ciklički voltamogram poli(*o*-fenilendiamina).[22]

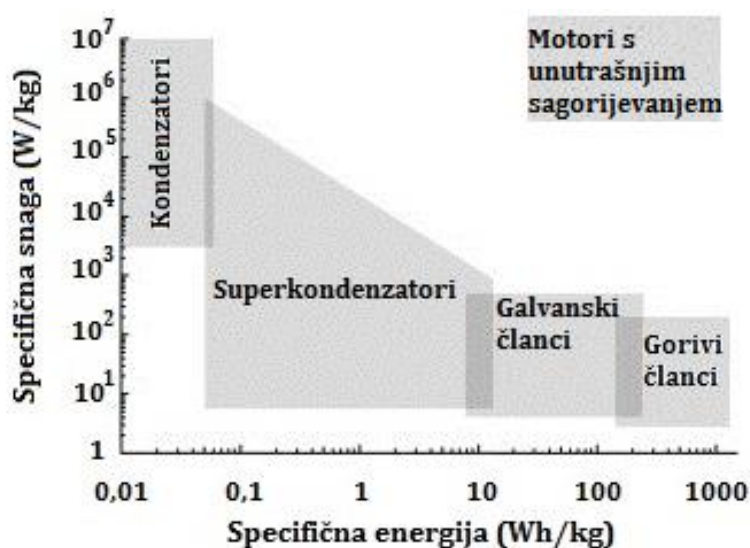
2.3 Elektrokemijski spremnici energije

Elektrokemijski spremnici energije mogu se podijeliti u dvije velike skupine, gdje jednu skupinu čine gorivni i galvanski članci, a drugu kondenzatori. Razlika između gorivnog i galvanskog članka je u smještaju aktivnog materijala, koji se u slučaju gorivnog članka kontinuirano dovodi izvana, a kod galvanskog članka on je smješten unutar samog uređaja. Prema načinu izrade i primjene, kondenzatori se mogu podijeliti u tri skupine:

- a) elektrostatski,
- b) elektrolitski,
- c) elektrokemijski kondenzatori ili superkondenzatori.

Usporedba galvanskih članaka i superkondenzatora

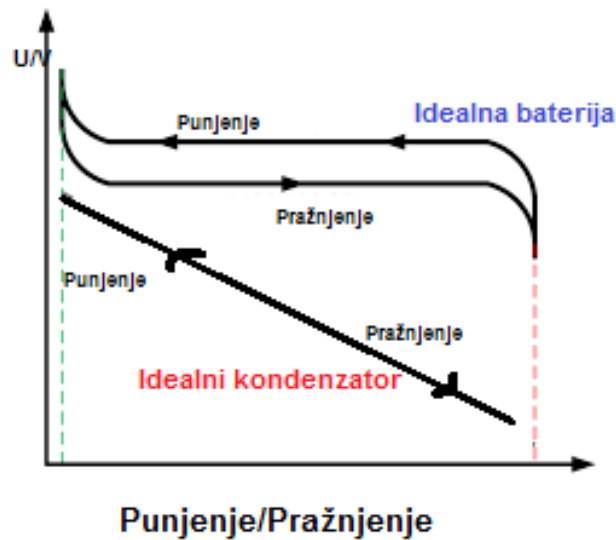
Osim u mehanizmu pohrane energije, glavna razlika između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka (baterije) je u tome što konvencionalni kondenzatori sadrže veće snage, a manje specifične energije u odnosu na galvanske članke. Iz tzv. Ragoneovog dijagrama prikazanog na slici 2.10 najbolje se vidi odnos između uređaja za pohranu električne energije.



Slika 2.10 Ragoneov dijagram

Ragoneov dijagram pokazuje ovisnost specifične snage (W kg^{-1}) i specifične energije (W h kg^{-1}). Superkondenzatori po specifičnim energijama i specifičnim snagama spadaju između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka. U usporedbi s galvanskim člancima, superkondenzatori pokazuju nekoliko prednosti. Mogu raditi u širem temperaturnom području ($-40^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}$), pošto njihov rad nije temeljen na kemijskoj reakciji. Zbog izrazito malog serijskog otpora nabijaju se i izbijaju u vrlo kratkom vremenu. Nadalje, superkondenzatori mogu raditi u širokom rasponu potencijala, tj. onom naponu koji je manji ili jednak nominalnom, a ukoliko se žele postići naponi viši od nominalnog, superkondenzatori se povezuju u seriju bez opasnosti da će doći do prekomjernog pražnjenja kao što je to slučaj za galvanske članke. Životni vijek superkondenzatora može dosezati i do nekoliko tisuća ciklusa punjenja i pražnjenja jer je mehanizam akumuliranja energije reverzibilan proces u kojem se odvija izmjena iona i nema produkata kemijskih reakcija.

Imaju veću specifičnu snagu, a ukoliko rade u dozvoljenom temperaturnom i naponskom intervalu ne zahtijevaju održavanje.[24] Još jedna bitna razlika između galvanskih članaka i superkondenzatora je u krivulji punjenja i pražnjenja, prikazanoj na slici 2.11.



Slika 2.11 Razlika kod punjenja i pražnjenja baterije i kondenzatora.

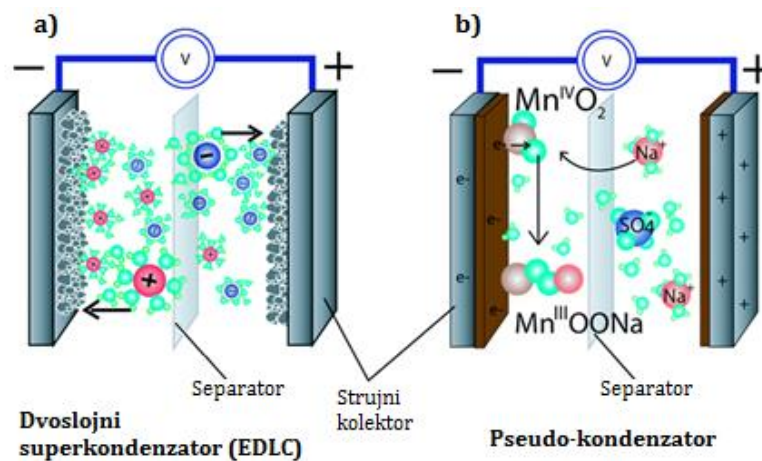
Vidljivo je da prilikom punjenja superkondenzatora dolazi do linearnog porasta napona, a pohranjena energija, W ovisi o pohranjenom električnom naboju te su specifična snaga i brzina pražnjenja superkondenzatora znatno veće u odnosu na galvanske članke. Galvanski članci tijekom punjenja i pražnjenja pokazuju konstantan napon i vrijednosti pohranjene energije su dvostruke veće za isti ćelijski napon.[25]

Superkondenzatori

Superkondenzatorima ili ultrakondenzatorima nazivamo uređaje čiji su kapaciteti reda veličine deset, stotinu, pa i tisuću farada. Superkondenzatori poboljšavaju izvedbu konvencionalnih kondenzatora u smislu gustoće energije, a galvanskih članaka u smislu gustoće snage. Njihov princip rada blizak je radu klasičnih kondenzatora, no razvojem tehnologije omogućeno je da elektrode koje izgrađuju kondenzatore budu značajno većih površina i da ja razmak među njima manji, što je dovelo do povećanja kapaciteta i količine energije koju je moguće pohraniti u kondenzatoru pri jednakom iznosu napona.

Prema načinu pohrane energije superkondenzatore dijelimo u sljedeće skupine:

- a) Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (ELDC) na bazi ugljikovog materijala koji pohranjuju energiju na temelju nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja uspostavljenog između faze elektroda-elektrolit. Ovu vrstu superkondenzatora karakteriziraju visoke brzine punjenja i pražnjenja, velika snaga i visok broj radnih ciklusa.
- b) Pseudokondenzatori koji pohranjuju energiju na temelju redoks reakcija do kojih dolazi na površini elektroda. Za razliku od ELDC-a, pseudokondenzatori pohranjuju više energije, no prilikom odvijanja redoks reakcija tijekom procesa punjenja i pražnjenja dolazi do promjene u strukturi materijala čime se gube kapacitivna svojstva.[26]



Slika 2.12 Princip rada a) dvoslojnog superkondenzatora (EDLC) i b) pseudokondenzatora.

U cilju unapređenja izvedbe i karakteristika EDLC i pseudokondenzatora razvili su se hibridni kondenzatori koji pohranjuju naboj kombinacijom nabijanja elektrokemijskog dvosloja i pseudokapacitivnosti. U većini slučajeva elektrode koje izgrađuju ovakve superkondenzatore dobivene su kombinacijom ugljikovih materijala (grafen, reducirani grafenov oksid i grafenov oksid) i metalnih oksida ili vodljivih polimera. Ovakvom kombinacijom materijala moguće je postići visoke specifične kapacitete.[27]

Osnovne dijelove superkondenzatora čine: elektrode, elektrolit i separator. Separator služi za sprječavanje kratkog spoja između dviju suprotnih elektroda On mora biti tanak,

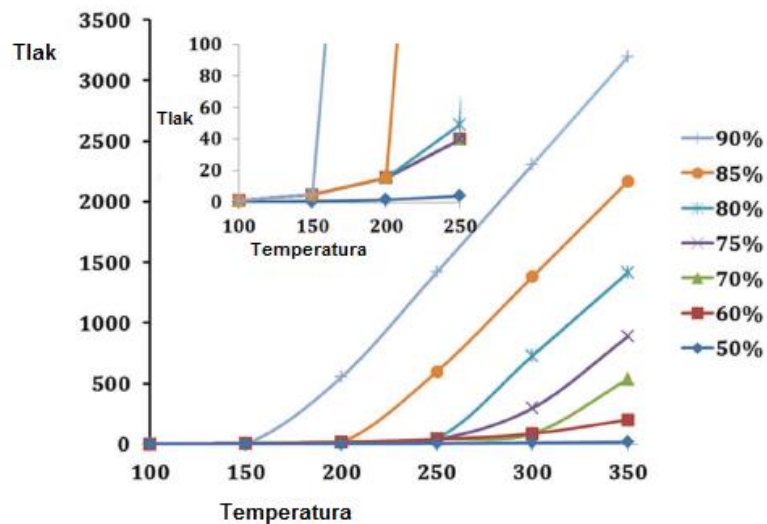
izrazito porozan, mehanički stabilan, a ponajviše ovisi o izboru elektrolita. U većini slučajeva načinjeni su od celuloze i ojačani polimernim vlaknima. Elektrolit može biti vodeni ili organski, te on ograničuje napon ćelije. Najčešći vodeni elektrolit koji se koristi je koncentrirana otopina H_2SO_4 , malog električnog otpora, velike vodljivosti i niske cijene. Pomoću organskih elektrolita moguće je postići veće napone u odnosu na vodene elektrolite, ali je njihova najveća mana veliki specifični otpor.

Osnovni uvjeti za proizvodnju kvalitetnog superkondenzatora su: velika površina i elektronska vodljivost elektroda, visoka ionska vodljivost elektrolita i separatora, elektronska otpornost separatora te mala debljina separatora i elektroda. U slučaju kad je trošilo potrebno predati veliku snagu ili pohraniti energiju superkondenzatori predstavljaju odličan izvor energije. Koriste se i kao izvori energije za mikroprocesore ili integrirane krugove, u potrošačkoj elektronici koja zahtjeva velike impulse snage, industriji gdje se koriste u regulaciji kvalitete snage, pohrani električne energije u solarnim i vjetroelektranama ili kao rezervno napajanje elektroničkih uređaja.[28]

2.4 Hidrotermalna sinteza

Povećani interes za „zelenu“ kemiju i ekološki prihvatljivim sintezama doveo je do razvoja različitih novih procesa redukcije grafenova oksida kao alternativa tradicionalnim kemijskim procesima. Jedan od takvih procesa je solvotermalna i hidrotermalna sinteza. Solvotermalna sinteza podrazumijeva upotrebu organskog otapala, a kada se upotrebljava voda, sinteza se zove hidrotermalna. Razlikuju se podkritična i superkritična solvo/hidrotermalna sinteza ovisno o temperaturi i tlaku pod kojim se reakcija odvija. Ukoliko je temperatura ispod kritične temperature, reakcija je podkritična, a ukoliko je iznad kritične temperature reakcija je superkritična. Voda je najčešće otapalo koje se koristi prilikom sinteze grafena. Pod hidrotermalnim uvjetima voda se ponaša kao snažan elektrolit sa visokim difuzijskim koeficijentom i dielektričnom konstantom što omogućuje odvijanje različitih reakcija, čime je olakšano cijepanje heterolitskih veza što dovodi do uklanjanja kisikovih skupina, a samim time hidrotermalna atmosfera inducira oporavak π konjugacije. Prednosti metode su što se može primijeniti na industrijsku proizvodnju grafena, što je ujedno i jedan od velikih nedostataka ovog materijala, te mogućnost kontroliranja svojstva i stupnja redukcije rGO podešavanjem tlaka i temperature. Nadalje, relativno niska temperatura sinteze, zatvoreni

sustav i vodeno otapalo čine ovu metodu izrazito proučavanom u posljednje vrijeme. Zatvoreni sustav čini reakcijska komora od inoxa obložena teflonom koja se naziva autoklav, a ovisno o proizvođaču može izdržati temperature do 250 °C i tlak 15 MPa. Tlak unutar komore može se kontrolirati pomoću temperature i volumena vode.



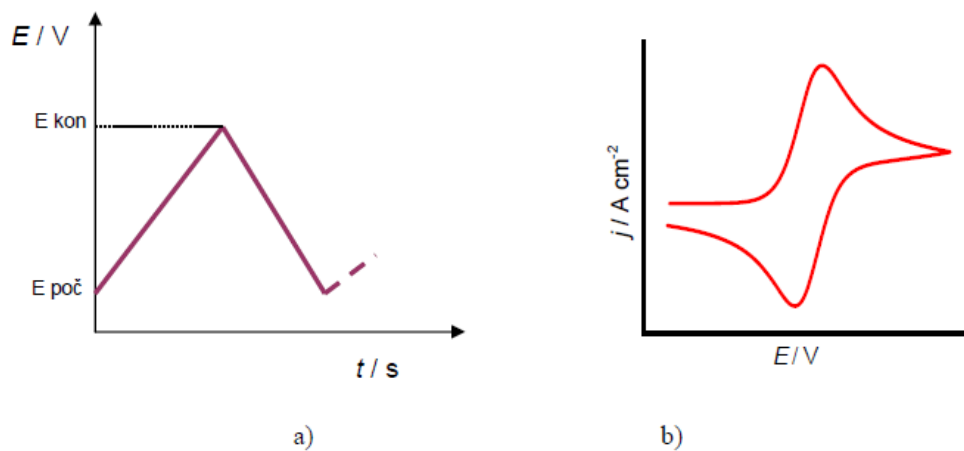
Slika 2.13 Ovisnost tlaka o temperaturi za različitu napunjenost reaktora.

Za dobivanje stabilne disperzije rGO znanstvenik Ding i suradnici su zaključili da je potrebna temperatura ispod 160 °C, vrijeme reakcije od 4 sata te da početna koncentracija mora biti veća od 0,3 mg mL⁻¹. Ustanovljeno je da je pola mase GO izgubljeno tijekom sinteze te da je većina redukcijskih produkata bila u obliku CO₂, te je zbog zaostalih kisikovih skupina rGO stabilan u vodi. U kiselim uvjetima stupanj redukcije je manji, ali je disperzija rGO nakon sinteze stabilna, dok je u alkalnim uvjetima bolji stupanj redukcije, ali disperzija nije stabilna.[8]

2.5 Metode ispitivanja

2.5.1 Ciklička voltometrija

Elektroanalitička tehnika mjerenja kod koje je signal pobude vremenski linearno promjenjiv potencijal, a signal odziva struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala naziva se ciklička voltometrija. Potencijal radne elektrode mijenja se u jednom smjeru od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala E_{kon} , a zatim u suprotnom smjeru do početne vrijednosti. (slika 2.14.)



Slika 2.14 Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltometriji.

Mjerenje se može izvoditi u jednom ili više ciklusa, brzinama koje su najčešće u rasponu od 2 mV s^{-1} do 500 mV s^{-1} . Iz toga razloga ova metoda je pogodna za istraživanje kako sporih tako i vrlo brzih elektrodnih reakcija. Rezultat mjerenja je ciklički voltamogram koji pokazuje ovisnost potencijala o vremenu primjene signala. Ovisnost je dana sljedećim izrazom:

$$E = E_{poč} - vt \quad (1)$$

Modificirana jednačba koja uzima u obzir i ohmski otpor otopine te kapacitivni utjecaj na granici elektroda/elektrolit dana je sljedećim izrazom:

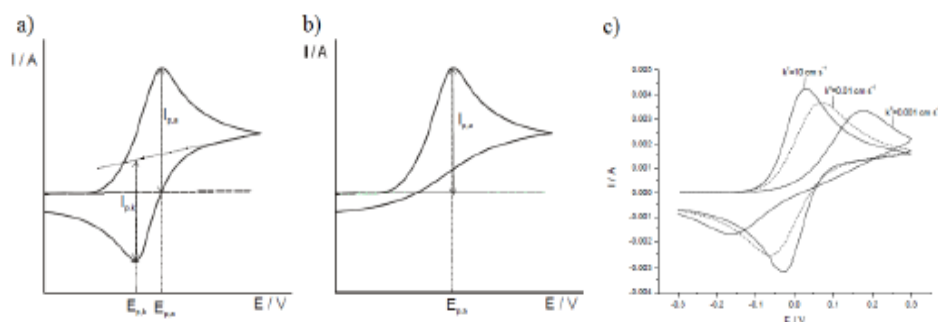
$$E = E_{poč} - v' \cdot t + R \cdot (i_f + i_c) \quad (2)$$

Pomoću cikličke voltametrije može se odrediti koncentracija, difuzijski koeficijent, standardni redukcijski potencijal analita, mogu se proučavati adsorpcijski procesi na površinama elektroda, kinetika prijenosa elektrona te reverzibilnost procesa. Ovisno o brzini prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

Ireverzibilni proces – proces difuzije puno brži u odnosu na prijenos naboja, stoga struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. U elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava te se zbog toga u povratnom dijelu voltamograma ne registrira strujni vrh.

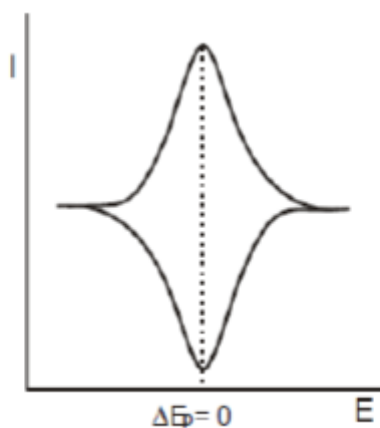
Kvazireverzibilan proces – povećanjem brzine dolazi do odstupanja od reverzibilnog ponašanja koje je bilo karakteristično kod malih brzina promjene potencijala. U kvazireverzibilnim procesima struja odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcija, a oblik strujnih vrhova i njihov međusobni razmak o koeficijentu prijelaza, brzini promjene potencijala, difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava, broju izmijenjenih elektrona te o konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode. Prijenos elektrona je otežan, ali u povratnom dijelu postoji strujni vrh.

Reverzibilan proces – difuzija izrazito sporija u odnosu na prijenos naboja, na površini elektrode uspostavlja se ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Kod reverzibilnog procesa u procesu oksidacije mjerljiva struja javlja se kada na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje, a sve do onda kroz ćeliju je protjecala samo osnovna struja. Maksimum krivulje postiže se kod dovoljno velike pozitivne vrijednosti potencijala pri kojoj dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Zatim dolazi do pada vrijednosti struje jer se oksidacijom iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Nakon postignutog konačnog potencijala, E_{kon} , potencijal se počinje negativirati, mijenja smjer. Približavanjem formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustavu elektroaktivne vrste započinje proces redukcije oksidiranog oblika što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Javlja se katodna struja, a struje ćelije razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost, zatim dolazi do njezinog kontinuiranog pada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava.



Slika 2.15 Voltamogrami za (a) reverzibilni proces, (b) ireverzibilni i (c) kvazireverzibilni proces.

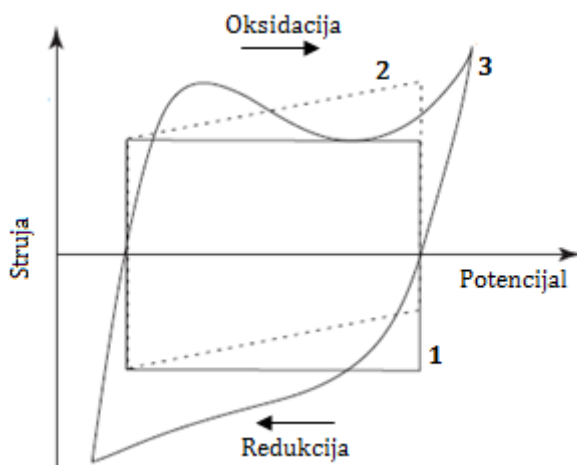
Proučavanje adsorbiranih tvari na površinama elektroda, kao i karakterizaciju mono- i više-molekularnih slojeva također je moguće provesti cikličkom voltametrijom. Tako dobiveni ciklički voltamogram predstavlja „površinski val“ i prikazan je na slici 2.16.



Slika 2.16 Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektro aktivnog sloja na elektrodi.

Visina strujnih vrhova ovisi linearno o brzini promjene potencijala kod površinskih reakcija. Anodni i katodni dio voltamograma u idealnom slučaju imaju isti oblik, a to je karakteristično za brzi prijenos elektrona, gdje je $\Delta E_p = 0$. Ukoliko je prijenos naboja spor u katodnoj ili anodnoj reakciji doći će do pomaka potencijala strujnih vrhova, što dovodi do $\Delta E_p > 0$. [29]

Ciklička voltametrija ima važnu ulogu i u proučavanju procesa prijenosa elektrona u različitim sustavima te je moguće odrediti kapacitivno ponašanje ispitivanih materijala. Na slici 2.17. nalazi se prikaz idealnog kapacitivnog ponašanja kondenzatora (krivulja 1), odziv voltamograma ukoliko je prisutan otpor u sustavu (krivulja 2) te odziv voltamograma dobiven mjerenjem pseudokapacitivnih materijala, kao što su vodljivi polimeri (krivulja 3). [30]



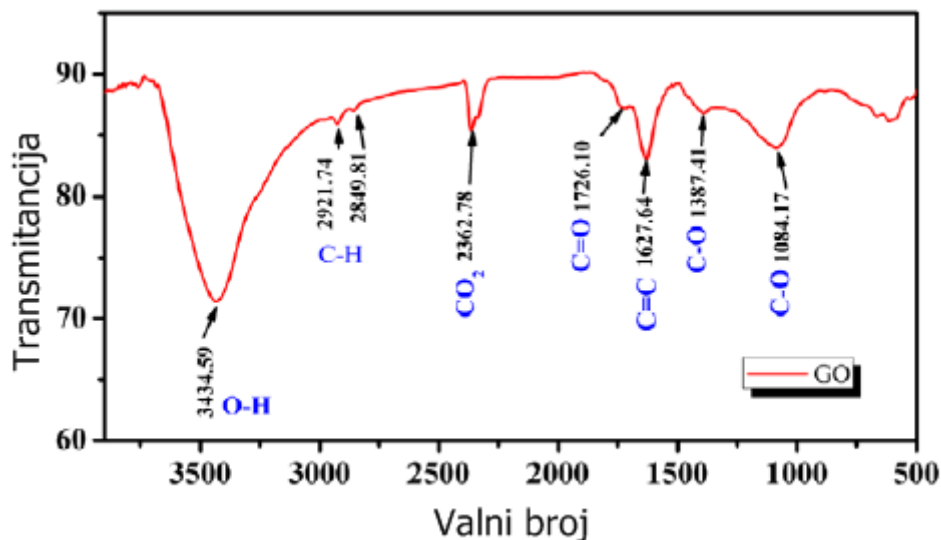
Slika 2.17 Primjeri cikličkih voltamograma za različite tipove kondenzatora: 1 – idealni kondenzator, 2 – kondenzator s unutarnjim otporom i 3 – pseudokapacitivni superkondenzator.

2.5.2 FTIR spektroskopija

FTIR je jedna od najpoznatijih spektrofotometrijskih metoda za identifikaciju i strukturnu analizu, ponajprije organskih spojeva, a zatim i za kvalitativnu i kvantitativnu analizu anorganskih molekula, polimera i poluvodiča. Rad joj se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja i molekula koje apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina, a odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza karakterističnih za tu vrstu veze i skupinu koja vibrira. Molekularne vibracije predstavljaju kretanja atoma u molekulama i dovode do promjena na kemijskim vezama zbog same čvrstoće veza i masa vibrirajućih dijelova molekula. Savijanje uzrokuje promjene u kutovima između veza, dok istezanje uzrokuje promjene duljine veze.

Mjerenjem apsorpcije IR zračenja dobije se infracrveni spektar koji se zatim obrađuje matematičkim postupkom Fourierove transformacije te on pretvara IR spektar u spektar ovisno o frekvenciji. Iz položaja valnog broja (cm^{-1}) i intenziteta apsorpcijskih vrpca

infracrvenog spektra dobivaju se podaci o kemijskoj prirodi i molekulskoj građi ispitivanog materijala. “Područje otiska” naziva se dio spektra s valnim brojevima manjim od 1000 cm^{-1} , te je on karakterističan za svaki pojedini spoj. U području od 1000 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} nalaze se apsorpcijske vrpce važne za određivanje prisutnosti određenih skupina, te se na *slici 2.18* nalazi primjer infracrvenog spektra grafenovog oksida s karakterističnim funkcijskim skupinama.[31]



Slika 2.18 Infracrveni (IR) spektar GO s karakterističnim vrpčama za funkcijske skupine u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati transmittancija (%).

2.5.3 SEM – Pretražni elektronski mikroskop

Metoda koja omogućuje dobivanje slike uzorka uvećane i do 100 000 puta naziva se pretražna elektronska mikroskopija. Rad joj se temelji na skeniranju površine vodljivog uzorka precizno fokusiranim snopom elektrona, prilikom čega se uzorak nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona, katoda, u emisionoj komori. Usmeravanje elektrona vrši se pomoću magnetskih leća, a do ubrzanja elektrona koji su pod visokim naponom dolazi između anode i katode. Interakcijom površine uzorka i elektrona nastaju razni efekti koji služe za dobivanje slike i provođenje analize, dok je topografija glavni uzrok kontrasta dobivene slike. Osnovni tipovi detektora koje koristi skenirajući elektronski mikroskop su: BSE (eng.

Back Scatter Electron) - detektor povratnog raspršenja i SE (eng. Secondary Electron) - detektor sekundarnih elektrona. BSE detektorom identificiramo odbijene elektrone prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji gradi uzorak. BSE detektor služi za uočavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka, a također i smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka, stoga se pomoću njega mogu snimiti i uzorci koji nisu električki vodljivi. SE detektorom identificiramo sekundarne elektrone koji nastaju izbijanjem elektrona iz elektronskog omotača iz uzorka prilikom sudara sa elektronima iz snopa, te je on pogodan za proučavanje morfologije. Rad SEM-a temelji se na niskim radnim naponima prilikom čega ne dolazi do elektrostatskog nabijanja uzorka, a pogodan je za snimanje prijelomnih površina svih vrsta materijala. Svoju primjenu pronašao je u analizi veličina čestica, poroznosti čestica, određivanju debljine i homogenosti materijala, mehaničkim i strukturnim oštećenjima. [32][33]

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Kemikalije

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i deionizirane vode. Korištene kemikalije prikazane su u *tablici 3.1*.

Tablica 3.1 Popis kemikalija i proizvođača.

KEMIKALIJE	PROIZVOĐAČ
Vodena disperzija grafenovog oksida	Proizvedeno u laboratoriju metodom Hummers
H ₂ SO ₄	Lach-Ner
HClO ₄	Lach-Ner
NaOH	Kemika
Etanol	Sigma-Aldrich
Metanol	Alkaloid
Anilin	Sigma-Aldrich
Pirol	Sigma-aldrich
<i>o</i> -fenilendiamin	Kemika
Na ₂ SO ₄	Kemika

Otopine koje su priređene su: 1 M H₂SO₄, 0,1 M HClO₄, 0,5 M Na₂SO₄.

3.2 Hidrotermalna priprava rGO

OSNOVNI DIJELOVI APARATURE:



Slika 3.1 Sastavni dijelovi autoklava korištenog u procesu hidrotermalne sinteze.

GO pripremljen je Hummersovom metodom te je prije početka sinteze rastresen u ultrazvučnoj kupelji tijekom 10 minuta. Redukcija GO rađena je iz suspenzija GO koncentracije 2 mg mL^{-1} pri vrijednostima $\text{pH}=0$ i $\text{pH}=7$. pH suspenzije GO podešavan je pomoću H_2SO_4 ili NaOH . Tako pripremljena suspenzija stavlja se u hidrotermalni reaktor u kojemu je provedena hidrotermalna reakcija u sušioniku, na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 5 sati.

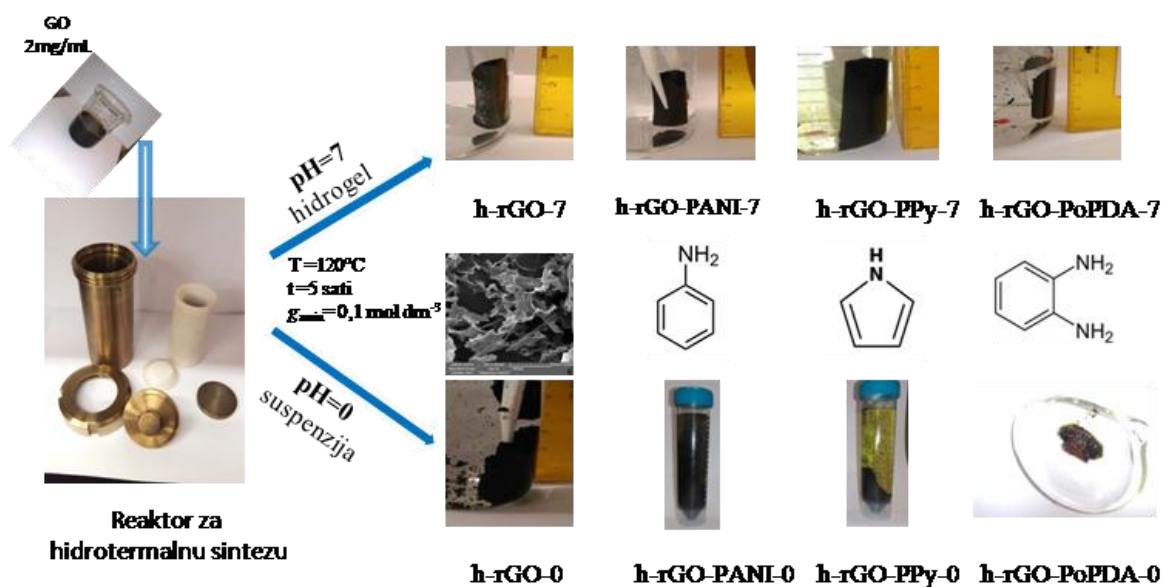
3.3 Hidrotermalna priprava rGO/VP kompozita

U pripremljenu suspenziju GO (2 mg mL^{-1}) na pH vrijednosti 0 ili 7 dodan je monomer vodljivog polimera u koncentraciji 0,1 M, te je ukupni volumen u reaktoru za sve sinteze iznosio 20 ml. Pripremljene smjese stavljene su u reaktor, zatim u sušionik na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 5 sati. Monomeri koji su dodani su: anilin, pirol, *o*-fenilendiamin, a popis dobivenih hidrogelova nalazi se u *tablici 3.2*.

Tablica 3.2 Popis dobivenih hidrogelova

pH=0	pH=7
Naziv hidrogela	Naziv hidrogela
h-rGO-0	h-rGO-7
h-rGO-PANI-0	h-rGO-PANI-7
h-rGO-PoPDA-0	h-rGO-PoPDA-7
h-rGO-PPy-0	h-rGO-PPy-7

U neutralnim otopinama dobiveni su kompaktni hidrogelovi, a u kiselim otopinama hidrogelovi skloni degradaciji, odnosno dobivene su suspenzije. Na slici 3.2 prikazana je shema hidrotermalne sinteze i dobiveni hidrogelovi.



Slika 3.2 Shema hidrotermalne sinteze i dobiveni hidrogelovi.

Nakon provedene hidrotermalne sinteze dobiveni hidrogelovi su ispirani s ciljem uklanjanja zaostalih monomera anilina, *o*-fenilendiamina i polipirola. Uzorci hidrogela stavljeni su u čašu s redestiliranom vodom, koja je mijenjana nekoliko puta tijekom tjedan dana. Uzorci u obliku suspenzije ispirani su redestiliranom vodom i metanolom u omjeru 1:1,

u centrifugi NŮVE NF 800. Ukoliko je nakon sedimentacije otopina pokazala obojenje (znak otapanja monomera) postupak se ponovio sve do pojave prozirne boje otopine.

3.4 Priprema elektroda

Za elektrode su se koristile zlatom prevučene kvarcne elektrode koje su prvo elektrokemijski očišćene u otopini HClO₄. Na zlatom prevučene kvarcne elektrode uzorci su se nanosili pomoću kapaljki. Dobiveni hidrogelovi prethodno su mehanički usitnjeni i rastreseni u ultrazvučnoj kupelji s ciljem dobivanja što sličnije morfologije uzorcima koji nisu dobiveni u obliku hidrogela. Zatim su svi uzorci otopljeni u redestiliranoj vodi i nanoseni na elektrode. Elektrode su se sušile na zraku u trajanju od 24 sata pri sobnoj temperaturi. U *tablici 3.3* prikazan je popis elektroda pripremljenih uzoraka.

Tablica 3.3 Popis priređenih elektroda za ispitivanje u tro-elektrodnom sustavu

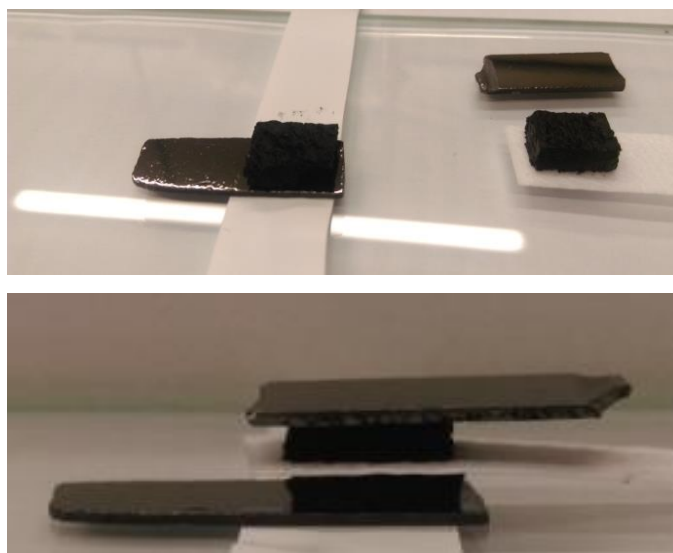
pH=0	pH=7
Naziv elektroda	Naziv elektroda
rGO-0	rGO-7
rGO-PANI-0	rGO-PANI-7
rGO-PoPDA-0	rGO-PoPDA-7
rGO-PPY-0	rGO-PPy-7

3.5 Priprema superkondenzatora

U radu su korištene dvije pločice pravokutnog oblika od staklastog ugljika (GC) na koje se nanosio hidrogel. Hidrogel je prethodno stajao u H₂SO₄ koji je služio kao elektrolit, u cilju bolje izmjene iona prilikom ispitivanja superkondenzatora. Pomoću skalpela hidrogel je izrezan do željenih dimenzija i nanosen na GC pločice. Između elektroda nalazio se celulozni separator namočen u otopinu H₂SO₄. Tako pripremljeni superkondenzator pričvršćen je teflonskom trakom i štipaljka kako bi se smanjio kontaktni otpora između aktivne tvari i GC elektroda te je stavljen u plastičnu vrećicu s hermetičkim zatvaračem. Kroz otvor na vrećici krajevi elektroda spojeni su na potencioestat. U *tablici 3.4* nalazi se popis pripremljenih kondenzatora.

Tablica 3.4 Popis imena superkondenzatora iz priređenih hidrogelova

Naziv:	Pozitivna elektroda	Negativna elektroda
<i>Superkondenzator1</i>	h-rGO-PANI-7	h-rGO-PANI-7
<i>Superkondenzator2</i>	h-rGO-PANI-7	h-rGO-7
<i>Superkondenzator3</i>	h-rGO-PANI-7	h-rGO-PPy-7



Slika 3.3 Sastavljanje superkondenzatora.

3.6 Elektrokemijska ispitivanja

Ispitivanja uzoraka nanesenih na Au elektrode provedena su metodama cikličke voltametrije. Elektroliti koji su korišteni bili su: H_2SO_4 ($c = 1 \text{ M}$) i Na_2SO_4 ($c = 0,5 \text{ M}$). Svi potencijali prikazani su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu (ZKE).

Sva mjerenja su provedena u sljedećem tro-elektrodnom sustavu:

- referentna elektroda: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, zasićena kalomel elektroda (ZKE),
- protuelektroda: Pt-lim površine, $A = 1 \text{ cm}^2$,
- radna elektroda: EQCN zlatna elektroda površine, $A = 1,22 \text{ cm}^2$ i osjetljivosti, $C_f = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

Ciklička voltometrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,2 \text{ V}$,
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$,
- brzina promjene potencijala tijekom ispitivanja: $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,
- različite brzine promjene potencijala u rasponu od $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ do $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Za ispitivanje superkondenzatora, ciklička voltometrija se provodila pri uvjetima:

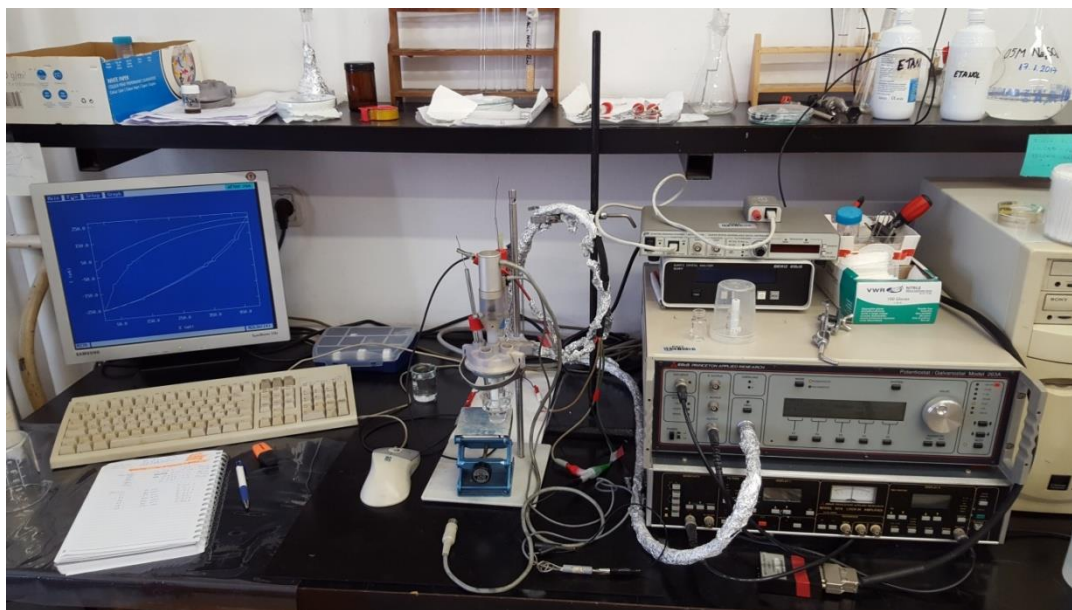
- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,6 \text{ V}$,
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,6 \text{ V}$,
- brzinama potencijala: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Za ispitivanje superkondenzatora, kronopotenciometrija se provodila pri uvjetima:

- struja: $I = 5 \text{ mA}$
- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = 0 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,6 \text{ V}$

Osnovni dijelovi aparature su (*slika 3.4.*):

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



Slika 3.4 Osnovni dijelovi aparature.

Ispitivanje svojstva hidrogela FTIR spektroskopijom

Karakterizacija uzoraka FTIR spektroskopijom provedena je na spektrofotometru Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, *slika 3.5*. Uzorci hidrogela su prethodno osušeni i usitnjeni, a ispitani su sljedeći uzorci: „čisti“ grafenov oksid, h-rGO-7, h-rGO-PANI-7, h-rGO-PPy-7.



Slika 3.5 Spektrofotometar Perkin Elmer Instruments, Spectrum One.

Ispitivanje morfologije uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom

Ispitivanje uzoraka h-rGO-PANI-0 i h-rGO provedeno je na instrumentu VEGA3 SEM, *slika 3.6*. Uzorci su prethodno osušeni i usitnjeni.



Slika 3.6 VEGA3 SEM.

Ispitivanje električne provodnosti uzoraka metodom četiri točke

Ispitivanje se provodilo na uređaju Keysight 34461A koji za poznatu struju i pad napona mjeri otpor, te se sastoji od sonde koja se pomoću četiri kontakta prislanja na tanki film uzorka, *slika 3.7*.



Slika 3.7 Uređaj i sonda za mjerenje električnog otpora.

Uzorci su pripremljeni tako da su prvo uzorci hidrogela mehanički usitnjeni i homogenizirani u ultrazvučnoj kupelji te su filtrirani kroz Büchnerov lijevak gdje je zatim na filter papiru ostao tanak film uzorka. Uzorci u obliku suspenzije su također filtrirani kroz Büchnerov lijevak i zastao je tanak film uzorka na filter papiru.

Nakon toga se mjeri debljina listova uzorka da bi se izračunala električna otpornost prema izrazu:

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \quad (3)$$

Gdje je d debljina sloja, m, a R izmjereni otpor.

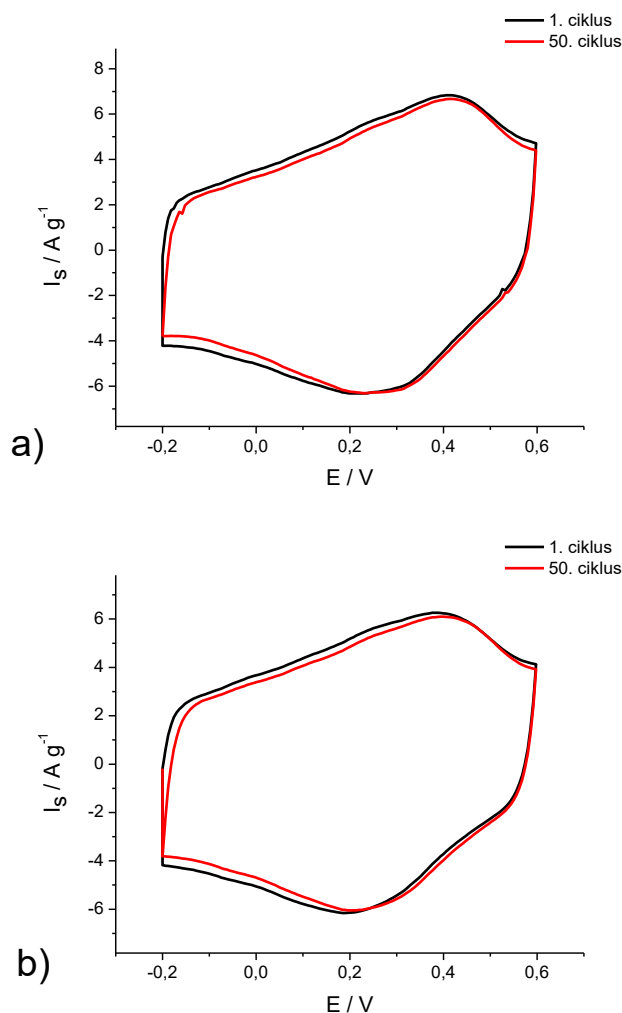
Električna provodnost, izračunava se iz izraza:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

4 REZULTATI

Mjerenja u tro-elektrodnom sustavu:

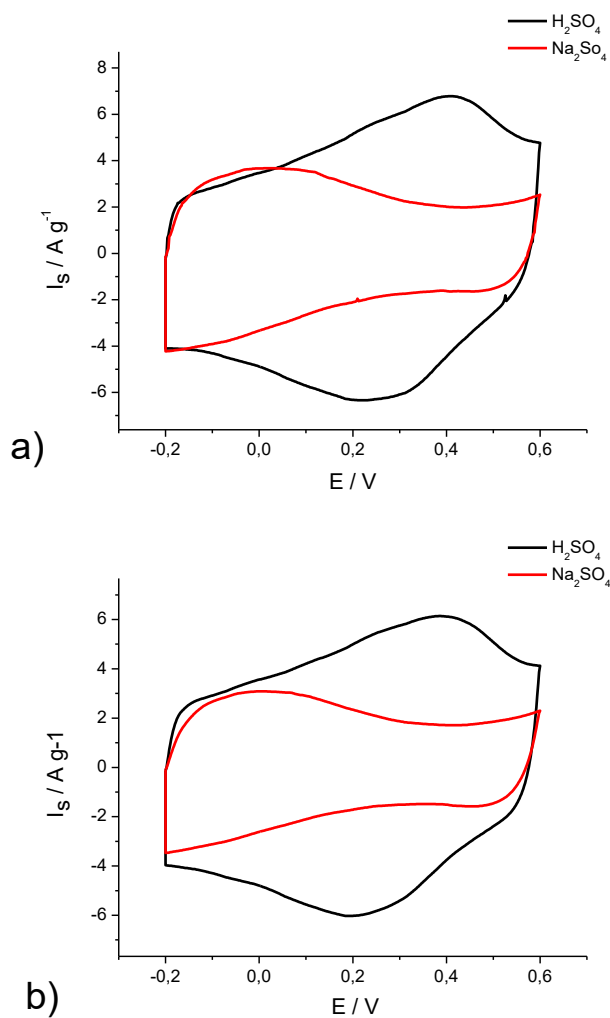
Prije dodavanja monomera u hidrotermalni reaktor testirane su elektrode h-rGO-0 i h-rGO-7 metodom cikličke voltametrije, te su rezultati prikazani na slici 4.1. Voltamogrami su snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V i prikazani su 1. i 50. ciklus ispitivanja elektrode. Krivulje poprimaju isti oblik pri različitim vrijednostima pH, koji se ne mijenja povećanjem broja ciklusa. Javljanju se oksidacijski i reduksijski strujni vrhovi u području potencijala od 0,2 V do 0,5 V.



Slika 4.1 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-0 i b) rGO-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V, u elektrolitu H₂SO₄.

Brzina promjene potencijala; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Prikaz cikličkih voltamograma elektroda rGO-0 i rGO-7 snimljenih u elektrolitima H_2SO_4 i Na_2SO_4 nalazi se na slici 4.2. I u ovom slučaju izgled voltamograma s obzirom na pH je gotovo identičan, dok su značajne razlike vidljive s obzirom na elektrolit. U slučaju elektrolita H_2SO_4 vidljivi su oksidacijski i reduksijski strujni vrhovi, te oni poprimaju vrijednost od oko 6 A g^{-1} , dok takav izgled cikličkog voltamograma u potpunosti izostaje u slučaju mjerenja provedenog u elektrolitu Na_2SO_4 .

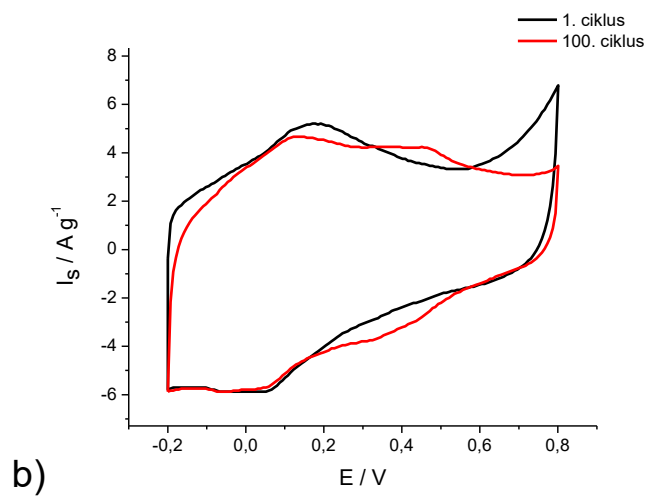
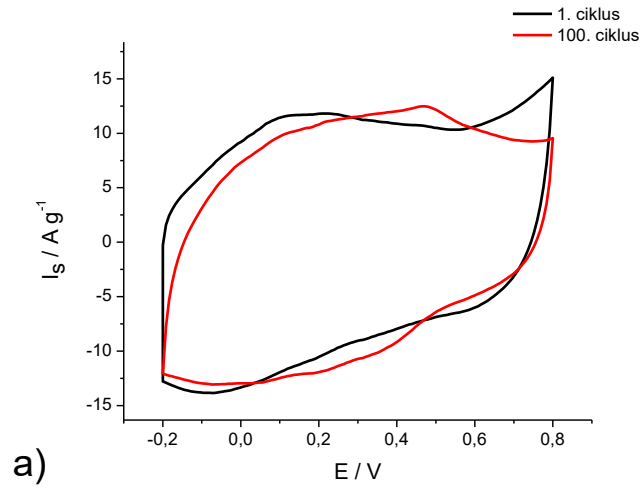


Slika 4.2 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-0 i b) rGO-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V, u elektrolitu H_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Elektrokemijsko ponašanje dobivenih kompozita dodatkom monomera u hidrotermalni reaktor prikazano je sljedećim cikličkim voltamogramima.

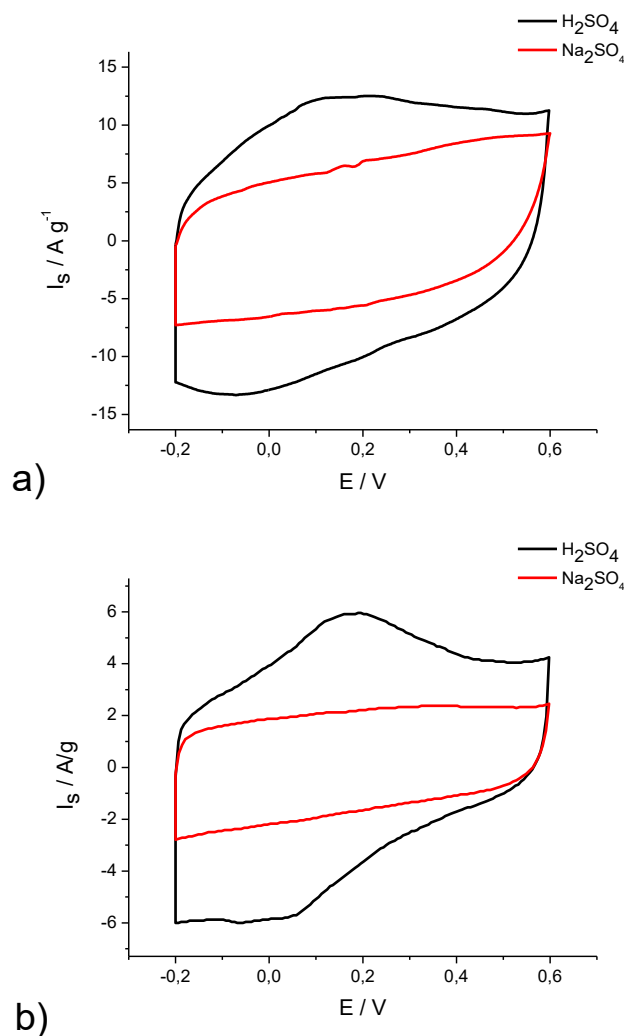
Ciklički voltamogrami elektroda rGO-PANI-0 i rGO-PANI-7 snimljenih u rasponu potencijala od -0,2 V do 0,8 V nalazi se na *slici 4.3*. Voltamogrami prikazuju 1. i 100. ciklus ispitivanja ovih elektroda. U slučaju elektrode rGO-PANI-0 vidljivi su oksidacijski strujni vrhovi pri potencijalima od 0,1 V i 0,7 V te njihovi rezultirajući redukcijski vrhovi pri potencijalima od -0,1 V i 0,6 V. Nakon 100 ciklusa dolazi do pojave oksidacijskog i redukcijskog strujnog vrha u području potencijala od 0,2 V do 0,5 V, dok vrijednosti oksidacijskih strujnih vrhova nastalih u prvom ciklusu poprimaju manje vrijednosti. U slučaju elektrode rGO-PANI-7 javlja se oksidacijski strujni vrh pri potencijalu od oko 0,1 V te njegov rezultirajući redukcijski strujni vrh čija je vrijednost pomaknuta više prema negativnijim vrijednostima u odnosu na oksidacijski strujni vrh te oksidacijski strujni vrh na 0,7 V. U stotom ciklusu ispitivanja ove elektrode dolazi do pada vrijednosti strujnih vrhova nastalih u prvom ciklusu te dolazi do nastanka oksidacijskog i redukcijskog strujnog vrha na potencijalu od oko 0,4 V. Uspoređujući vrijednosti strujnih vrhova za elektrode rGO-PANI-0 i rGO-PANI-7, uočljive su duplo veće vrijednosti za elektrodu rGO-PANI-0.



Slika 4.3 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-PANI-0 i b) rGO-PANI-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,8 V, u elektrolitu H_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

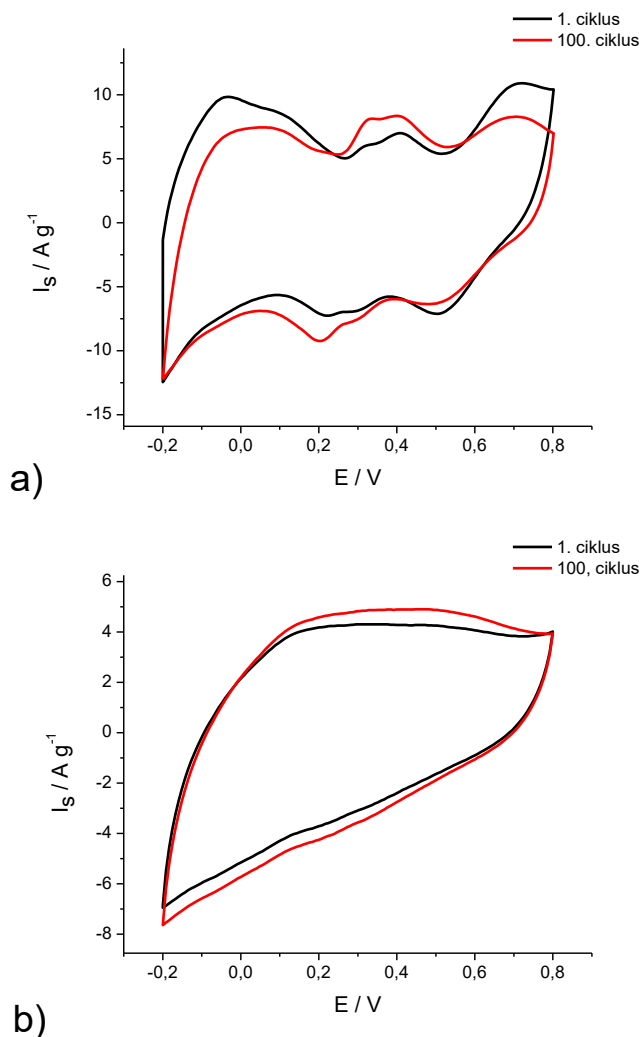
Usporedba elektroda rGO-PANI-0 i rGO-PANI-7 provedena ispitivanjem u elektrolitima H_2SO_4 i Na_2SO_4 , u rasponu potencijala od 0,2 V do 0,6 V prikazana je na slici 4.4. Kod obje elektrode ispitivanjem u Na_2SO_4 očigledan je izostanak oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova, dok je kod ispitivanja elektroda u elektrolitu H_2SO_4 vidljiva pojava oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova u području potencijala od -0,1 V do 0,2 V, te su te vrijednosti veće za rGO-PANI-0 u odnosu na rGO-PANI-7.



Slika 4.4 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-PANI-0 i b) rGO-PANI-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V korištenjem različitih elektrolita, H_2SO_4 i Na_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

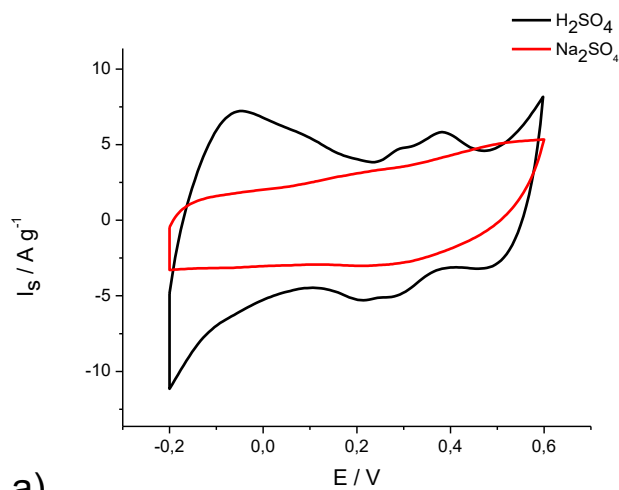
Na slici 4.5. nalaze se ciklički voltamogrami elektroda rGO-PoPDA-0 i rGO-PoPDA-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 do 0,8, te prikazuju 1. i 100. ciklus ispitivanja ovih elektroda. Već na prvi pogled uočljiva je značajna razlika u izgledu cikličkih voltamograma. Voltamogram elektrode rGO-PoPDA-0 pokazuje oksidacijske i redukcijske strujne vrhove u cijelom području ispitivanja, dok ovakav trend u potpunosti izostaje za elektrodu rGO-PoPDA-7. U stotom ciklusu ispitivanja elektrode rGO-PoPDA-0 dolazi do promjena u izgledu cikličkog voltamograma, gdje oksidacijski strujni vrh i njegov rezultirajući redukcijski vrh na oko 0,4 V poprimaju veće vrijednosti u odnosu na prvi ciklus, a ostali oksidacijski i redukcijski vrhovi manje vrijednosti.



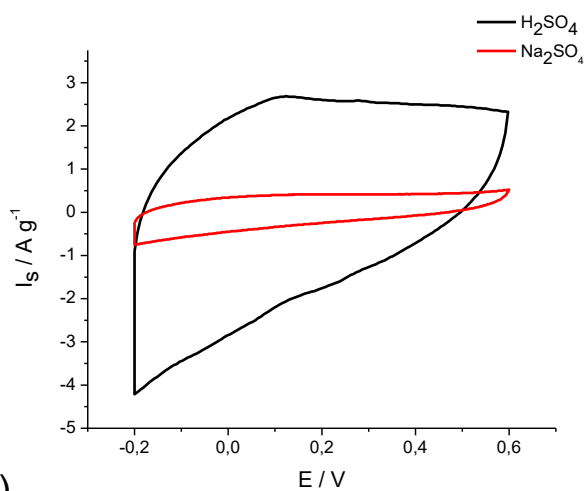
Slika 4.5 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-PoPDA-0 i b) rGO-PoPDA-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,8 V, u elektrolitu H_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ispitivanje elektroda rGO-PoPDA-0 i rGO-PoPDA-7 u elektrolitima H_2SO_4 i Na_2SO_4 prikazano je na slici 4.6. Ispitivanje elektroda u elektrolitu Na_2SO_4 pokazuje manje vrijednosti struje u odnosu na H_2SO_4 te je također značajna razlika u izgledu cikličkog voltamograma za elektrodu rGO-PoPDA-0, gdje u slučaju elektrolita Na_2SO_4 nema jasno definiranih oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova.



a)

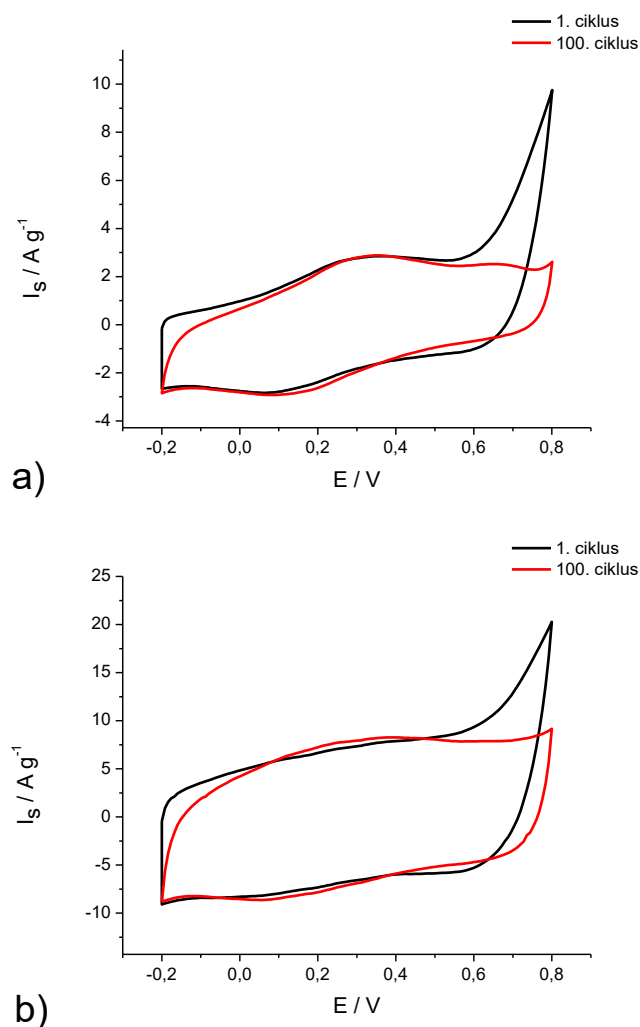


b)

Slika 4.6 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-PoPDA-0 i b) rGO-PoPDA-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V korištenjem različitih elektrolita, H_2SO_4 i Na_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

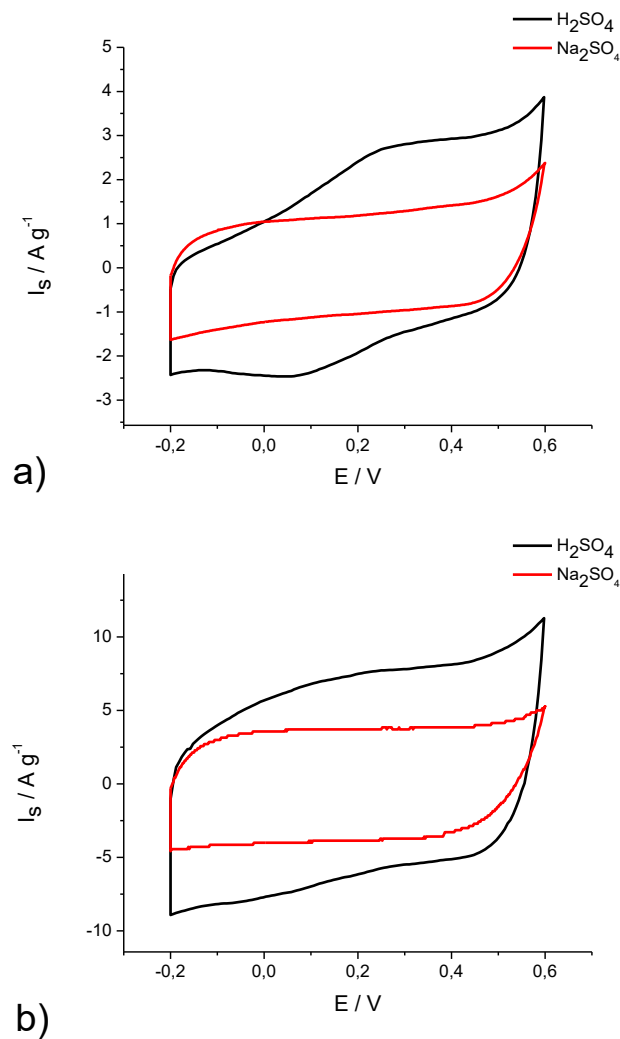
Prikaz cikličkih voltamograma elektroda rGO-PPy-0 i rGO-PPy-7 nalazi se na slici 4.7. Oblik krivulje cikličkih voltamograma obje elektrode vrlo je sličan. U prvom ciklusu javljaju se oksidacijski i redukcijski strujni vrhovi u području potencijala od -0,1 V do 0,7 V. No, strujni vrhovi elektrode rGO-PPy-7 poprimaju veće vrijednosti u odnosu na elektrodu rGO-PPy-0. U stotom ciklusu kod obje elektrode dolazi do značajnog smanjenja oksidacijskog strujnog vrha kod 0,7 V, dok ostali vrhovi zauzimaju otprilike iste vrijednosti.



Slika 4.7 Ciklički voltamogrami elektroda a) rGO-PPy-0 i b) rGO-PPy-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,8 V, u elektrolitu H_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ispitivanje elektroda rGO-PPy-0 i rGO-PPy-7 u elektrolitima H_2SO_4 i Na_2SO_4 prikazano je na slici 4.8. U slučaju obje elektrode ispitivanje u H_2SO_4 pokazuje veće vrijednosti oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova u odnosu na Na_2SO_4 , te su također te vrijednosti duplo veće za elektrodu rGO-PPy-7.



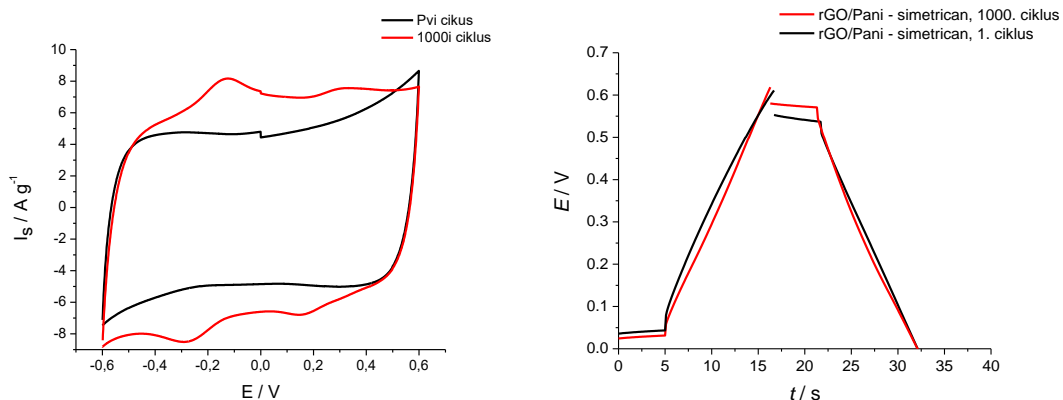
Slika 4.8 Ciklički voltamogrami elektroda rGO-PPy-0 i rGO-PPy-7 snimljeni u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V korištenjem različitih elektrolita, H_2SO_4 i Na_2SO_4 .

Brzina promjene potencijala: $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$.

Mjerenja u dvo-elektrodnom sustavu:

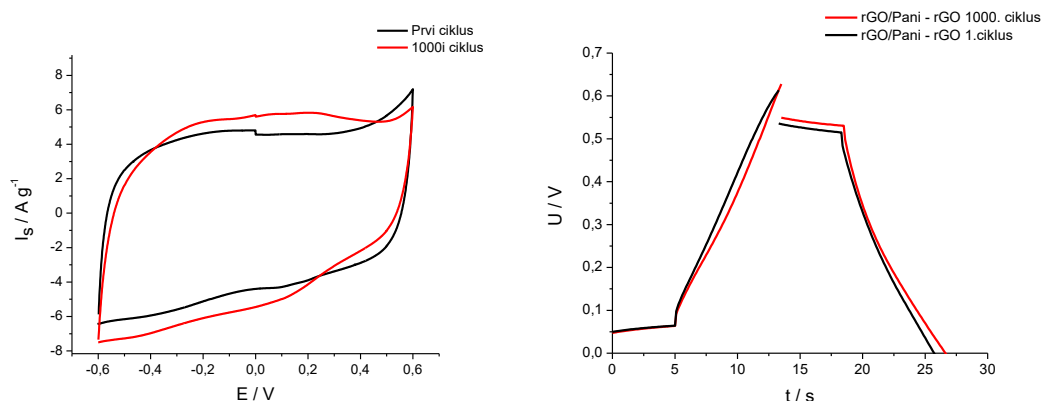
U cilju karakterizacije priređenih superkondenzatora provodila su se mjerenja cikličkom voltametrijom te kronopotenciometrijska mjerenja. Dobiveni rezultati prikazani su u obliku cikličkih voltamograma, grafova ovisnosti napona o vremenu (krivulje punjenja i pražnjenja), ovisnost specifičnog kapaciteta o broju ciklusa te ovisnost ekvivalentnog serijskog otpora o broju ciklusa.

Na slici 4.9. nalaze se ciklički voltamogram i kronopotenciometrijski odziv tijekom procesa punjenja i pražnjenja *Superkondenzator1*. Ciklički voltamogram snimljen je u području potencijala od -0,6 V do 0,6 V te prikazuje prvi i tisućiti ciklus uzastopnih procesa punjenja i pražnjenja. Promatrajući prvi i tisućiti ciklus evidentne su promjene u izgledu cikličkog voltamograma. U tisućitom ciklusu dolazi do pojave oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova u području potencijala od -0,4 V do 0,4 V. Nadalje, krivulja u tisućitom ciklusu poprima veće vrijednosti struje u odnosu na krivulju snimljenu u prvom ciklusu. Iz krivulje ovisnosti napona o vremenu vidljiv je konstantni rast vrijednosti napona s vremenom tijekom procesa punjenja. Nakon što se postigne vrijednost od 0,6 V, tijekom procesa pražnjenja dolazi do kontinuiranog pada napona s vremenom sve do početne vrijednosti. Odziv krivulja poprima gotovo pa identičan izgled u prvom i tisućitom ciklusu.



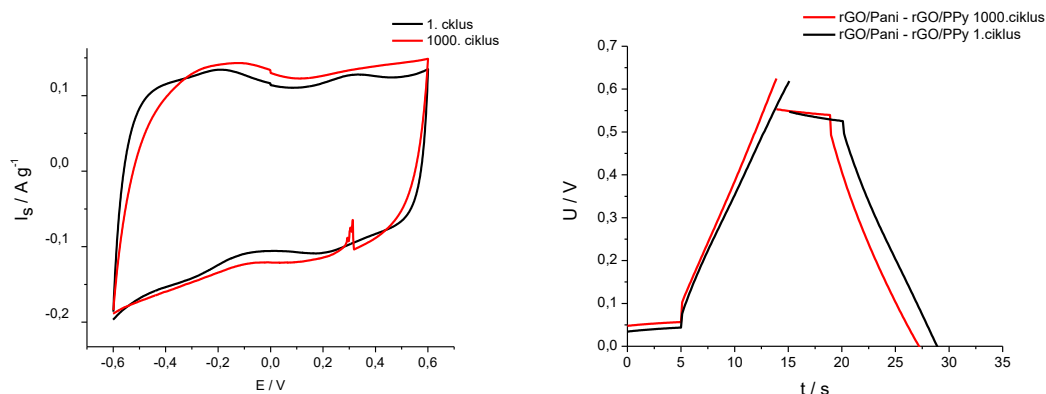
Slika 4.9 Ciklički voltamogram za *Superkondenzator1* izmjeren prije i nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja, brzina promjene potencijala iznosi 50 mV s^{-1} i krivulja punjenja/pražnjenja tijekom 1000 ciklusa uz $I_s = 5 \text{ A g}^{-1}$

Prikaz cikličkog voltamograma i kronopotenciometrijskog odziva tijekom procesa punjenja i pražnjenja *Superkondenzatora2* nalazi se na slici 4.10. Ciklički voltamogram snimljen je u području potencijala od -0,6 do 0,6 te prikazuje prvi i tisućiti ciklus uzastopnih procesa punjenja i pražnjenja. U oba ciklusa krivulje poprimaju sličan izgled, u početnom djelu dolazi do kontinuiranog porasta struje sve do određene vrijednosti te ona zatim postaje konstantna do vrijednosti potencijala od 0,6 kada se javlja oksidacijski maksimum. U povratnom dijelu struje konstantno padaju do početne vrijednosti. Vrijednosti struje krivulje snimljene u tisućitom ciklusu poprimaju veće vrijednosti u odnosu na krivulju u prvom ciklusu. Iz krivulje ovisnosti napona o vremenu vidljiv je konstantni rast vrijednosti napona s vremenom tijekom procesa punjenja. Nakon što se postigne vrijednost od 0,6 V, tijekom procesa pražnjenja dolazi do kontinuiranog pada napona s vremenom sve do početne vrijednosti. Također je vidljivo da je vrijeme pražnjenja *Superkondenzatora2* malo poraslo u tisućitom ciklusu u odnosu na prvi ciklus.



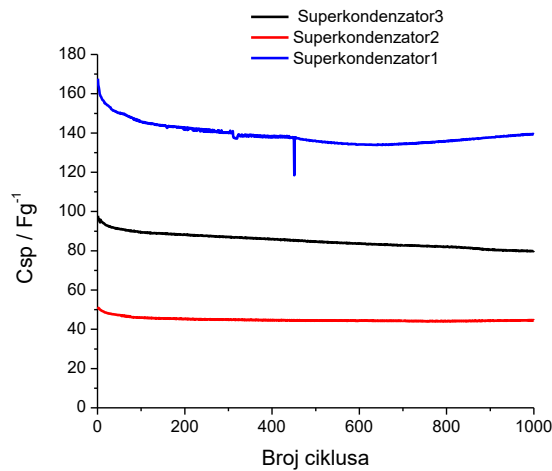
Slika 4.10 Ciklički voltamogram za *Superkondenzator2* izmjeren prije i nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja, brzina promjene potencijala iznosi 50 mV s^{-1} . i krivulja punjenja/pražnjenja tijekom 1000 ciklusa uz $I_s = 4,9 \text{ A g}^{-1}$

Na slici 4.11. nalaze se ciklički voltamogram i kronopotencimetrijski odziv tijekom procesa punjenja i pražnjenja *Superkondenzatora3*. Ciklički voltamogram snimljen je u području potencijala od -0,6 V do 0,6 V te prikazuje prvi i tisućiti ciklus uzastopnih procesa punjenja i pražnjenja. U prvom ciklusu dolazi do pojave ireverzibilnih strujnih vrhova pri potencijalima od -0,2 V i 0,3 V. U tisućitom ciklusu dolazi do blagih promjena u izgledu krivulje, struje poprimaju veće vrijednosti te dolazi do malog pomaka oksidacijskog strujnog vrha pri potencijalu od -0,2 V prema pozitivnijim vrijednostima. Iz krivulje ovisnosti napona o vremenu vidljiv je konstantni rast vrijednosti napona s vremenom tijekom procesa punjenja. Nakon što se postigne vrijednost od 0,6 V, tijekom procesa pražnjenja dolazi do kontinuiranog pada napona s vremenom sve do početne vrijednosti. Nadalje, vrijeme pražnjenja *Superkondenzatora3* pada u tisućitom ciklusu u odnosu na prvi ciklus.



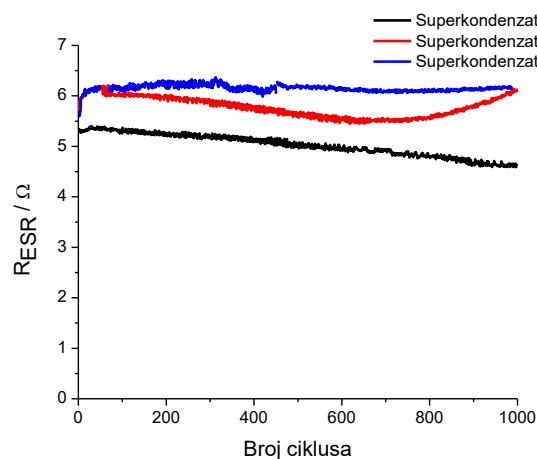
Slika 4.11 Ciklički voltamogram za *Superkondenzator3* izmjeren prije i nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Brzina promjene potencijala iznosi 50 mV s^{-1} . i krivulja punjenja/pražnjenja tijekom 1000 ciklusa uz $I_s = 11,63 \text{ A g}^{-1}$.

Prikaz ovisnosti specifičnog kapaciteta o broju ciklusa priređenih superkondenzatora nalazi se na slici 4.12. Najveći specifični kapacitet pokazuje *Superkondenzator1*, ali ujedno, kod njega dolazi i do najvećeg pada kapaciteta s brojem ciklusa uspoređujući s ostalim superkondenzatorima. Najveću stabilnost zadržavanja i najmanje vrijednosti kapaciteta pokazuje *Superkondenzator2*.



Slika 4.12 Specifični kapacitet (C_{sp}) superkondenzatora zabilježeni tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

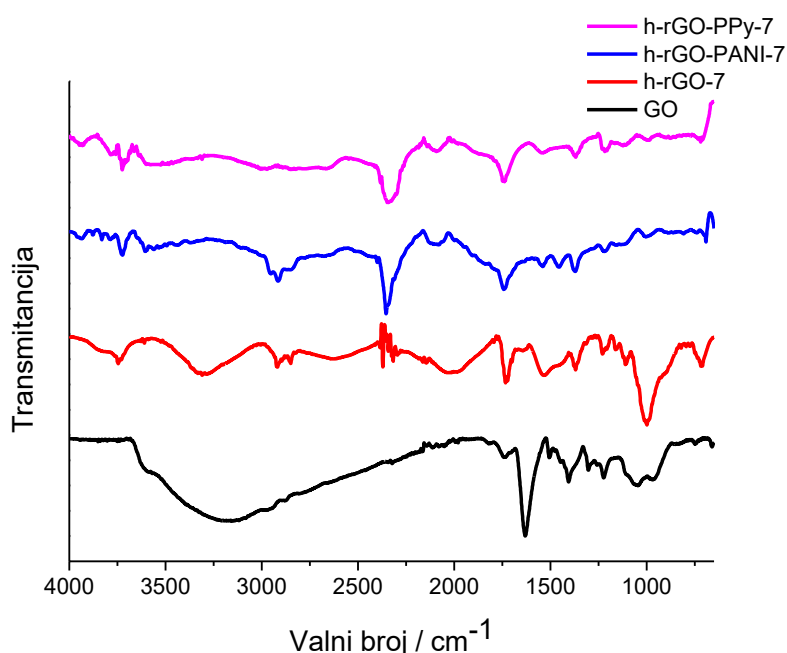
Na slici 4.13 nalazi se ovisnost ekvivalentnog serijskog otpora o broju ciklusa priređenih superkondenzatora. Vidljive su male vrijednosti otpora koja se kreću u rasponu od 5 – 6,3 Ω .



Slika 4.13 Ekvivalentni serijski otpor (R_{ESR}) superkondenzatora zabilježen tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

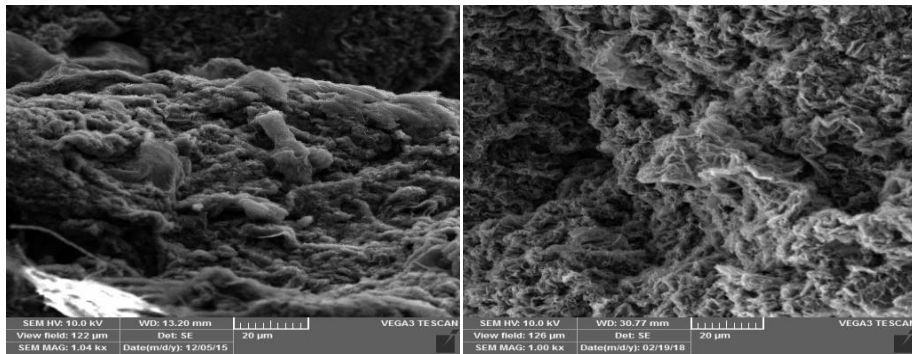
Karakterizacija dobivenih uzoraka:

Na slici 4.14. nalazi se FTIR spektar za „čisti“ grafenov oksid i uzorke h-rGO-7, h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7. Široki apsorpcijski maksimum iznad 3000 cm^{-1} vidljiv kod GO ukazuje na rastezne vibracije hidroksilne skupine (-OH-) Maksimumi koji se javljaju na oko 1600 cm^{-1} dokaz su prisutnosti rasteznih vibracija (-C-C-) veza. Slabo izraženi vrh oko 1730 cm^{-1} ukazuje na rastezne vibracije karbonilne skupine (-C=O) koja je prisutna i kod ostalih uzoraka (h-rGO-7, h-rGO-PANI-7, h-rGO-PPy-7) te je u njihovim slučajevima jače izražena. Pojava dubleta u području $950\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ karakteristična je za (-C-O) skupinu te je vrh na oko 1390 cm^{-1} karakterističan za etere. U slučaju spektra h-rGO-7 pojava apsorpcijske vrpce na oko 3250 cm^{-1} ukazuje na vibracije zaostalih hidroksilnih skupina. Vrpce koje se javljaju u području $1600\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju rasteznim vibracijama (-C=C-), što je također slučaj i za uzorke h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7, a postojanje (-C-O-) veza vidljivo je iz apsorpcijskog maksimuma na oko 1000 cm^{-1} . Kod uzoraka h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7 javlja se apsorpcijski maksimum na oko 2300 cm^{-1} što može ukazivati na zaostali CO_2 u strukturi hidrogela.



Slika 4.14 Rezultati FTIR spektroskopije za „čisti“ grafenov oksid i uzorke h-rGO-7, h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7.

Na Slici 4.15. nalazi se SEM mikrofotografije hidrogelova h-rGO-0 i h-rGO-PANI-0.



Slika 4.15 SEM uzoraka h-rGO-0 i h-rGO-PANI-0.

5 RASPRAVA

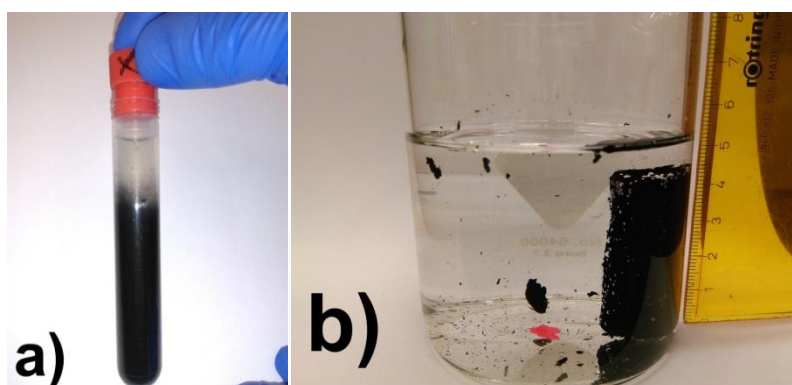
Posljednjih desetak godina velika pozornost i istraživanja posvećena su unaprjeđenju elektrokemijskih kondenzatora, odnosno superkondenzatora. Superkondenzatore ubrajamo u elektrokemijske spremnike energije čija je glavna uloga pohrana i isporuka energije. Odlikuje ih dugi životni vijek, velike brzine punjenja i pražnjenja, velika specifična snaga, veće gustoće energije u odnosu na konvencionalne kondenzatore. No, u vidu pohrane energije i dalje zaostaju za galvanskim člancima. Iz tog razloga sinteza materijala s odličnom električnom i ionskom vodljivošću, velikom specifičnom površinom i selektivnošću za potencijalnu izradu elektroda primjenjivih u superkondenzatorima predstavlja pravi izazov.

Materijali na bazi ugljika i električki vodljivi polimeri široko su primjenjivani u izradi elektroda za superkondenzatore. Usprkos njihovim odličnim karakteristikama, pokazuju neke nedostatke koji ograničavaju njihovu primjenu. Za ugljične materijale je to specifični kapacitet koji je u većini slučajeva daleko manji od specifičnog kapaciteta vodljivih polimera, dok je u slučaju vodljivih polimera veliki problem njihova degradacija koja se javlja s povećanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja te ujedno smanjuje njihov kapacitet s vremenom. Zato se razvoju kompozitnih materijala vodljivih polimera i materijala na bazi grafena (ubrajamo ga u ugljične materijale) u cilju povećanja specifičnog kapaciteta, bolje mehaničke stabilnosti, veće specifične površine, poroznosti i provodnosti u zadnje vrijeme posvećuje posebna pozornost. Postupak dobivanja vodljivih polimera je jeftin i relativno jednostavan, a uključuje kemijsku ili elektrokemijsku oksidaciju monomera. S druge strane procesi proizvodnje grafena su skupi i teško primjenjivi na razinu industrijske proizvodnje, što uvelike ograničava njegovu komercijalnu upotrebu. Proizvodnja grafena metodom *kemijske depozicije iz pare* ili *epitaksijalnim rastom* (ubrajamo ih u „bottom-up“ procese dobivanja grafena) uključuje potrošnju velikih količina energije, dok *raslojavanje vodene otopine grafita* („top-down“ proces) uključuje dugo reakcijsko vrijeme, upotrebu opasnih kemikalija i kontroliranu atmosferu. Kao najviše obećavajuća metoda pokazala se redukcija grafenovog oksida koja se može provesti termalnim ili kemijskim postupkom. Kod termalne redukcije upotrebljavaju se visoke temperature (200°C – 2000°C) pri čemu može doći do strukturne razgradnje grafena, a kemijska redukcija zahtjeva upotrebu snažnih i toksičnih reducensa poput N_2H_4 , $NaBH_4$, $LiAlH_4$, koji uvelike zagađuju okoliš.

Kao alternativa nabrojanim procesima u ovom radu je korištena hidrotermalna metoda redukcije grafenova oksida. Naime, dokazano je da u autoklavu, u uvjetima povišenog tlaka i

temperature, pri koncentraciji GO većoj od $0,3 \text{ mg ml}^{-1}$ dolazi do nastanka hidrogela rGO.[8] Hidrogel karakterizira 3D struktura, velika poroznost i specifična površina, čime on postaje izvrstan kandidat za primjenu u superkondenzatorima.

Zadatak ovog rada bio je sintetizirati hidrogel kompozita reduciranog grafenovog oksida i vodljivog polimera i ispitati ga za potencijalnu primjenu u superkondenzatorima. Korištenjem hidrotermalne sinteze omogućena je istovremena redukcija grafenovog oksida i oksidacija monomera vodljivog polimera, a sve se događa u zatvorenom sustavu prilikom čega ne dolazi do izlazaka reakcijskih produkata u okolinu. Provođenjem sinteze u različitim uvjetima pH dolazi se do zaključka da neutralni uvjeti pogoduju nastanku hidrogela, dok je u izrazito kiselim uvjetima to otežano. Smatra se da u kiselim uvjetima dolazi do oslobađanja puno veće količine CO_2 nego u neutralnim uvjetima, što uzrokuje razaranje i degradaciju strukture hidrogela i onemogućuje njegovu formaciju.[1] Na *slici 5.1* prikazana je razlika dobivenih hidrogelova pri kiselim i neutralnim uvjetima.

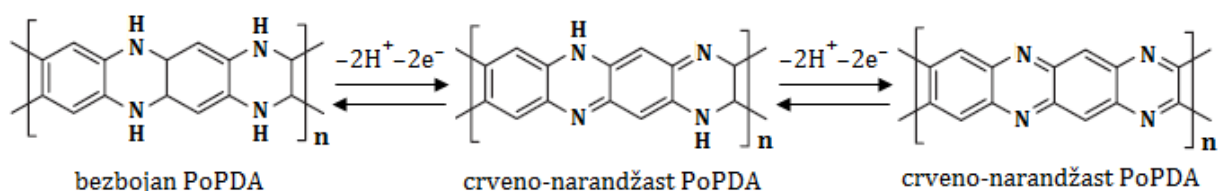


Slika 5.1 Hidrogelovi dobiveni pri a) kiselim i b) neutralnim uvjetima

Uzastopnim cikliranjem dobivenih materijala pri brzini promjene potencijala od $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ željela se utvrditi njihova stabilnost, kapacitivne karakteristike i elektrokemijsko ponašanje. U slučaju rGO-0 i rGO-7 (*slika 4.1*) krivulje zadržavaju isti oblik pri prvom i pedesetom ciklusu što ukazuje na njihovu veliku mehaničku i kemijsku stabilnost. U slučaju rGO-PANI-0 i rGO-PANI-7 (*slika 4.3*) dolazi do promjene u izgledu cikličkog voltamograma u stotom ciklusu u odnosu na prvi ciklus. U prvom ciklusu vidljiv je oksidacijski strujni vrh na potencijalu iznad $0,7 \text{ V}$, što se pripisuje oksidaciji monomera anilina koji je zaostao tijekom hidrotermalne sinteze. Naime, moguće je da prilikom hidrotermalne sinteze nije došlo do potpune konverzije monomera u polimer, već je dio monomera ostao kemijskim ili

fizikalnim silama zarobljen u strukturi hidrogela, što otežava njegovo ispiranje, odnosno uklanjanje. Strujni vrhovi karakteristični za oksidaciju monomera vidljivi su i kod drugih elektroda. Oksidacijom monomera anilina dolazi do pojave oksidacijskog i redukcijskog strujnog vrha u području potencijala od 0,3 V do 0,5 V, što se pripisuje nastanku *para*-aminodifenilamina. Ireverzibilni strujni vrhovi u početnom djelu voltamograma karakteristični su za prijelaz između leukoemeraldinskog u emeraldinski oblik polianilina.

Ciklički voltamogram rGO-PoPDA-0 (slika 4.5) pokazuje strujne vrhove u cijelom području ispitivanja što je ujedno i karakteristika PoPDA. Uzastopnim cikliranjem dolazi do promjena u izgledu cikličkog voltamograma. Smanjenje oksidacijskog vrha kod 0,7 V, a povećanje vrhova u rasponu potencijala između 0,2 V i 0,5 V ukazuje na oksidaciju monomera *o*-fenilendiamina i nastajanje dimernih i oligomernih struktura *o*-fenilendiamina. Oksidacijski strujni vrh pri potencijalu od 0 V pripisuje se procesima oksidacije i redukcije fenazenskih struktura nastalog PoPDA. Na slici 5.2 prikazani su fenazenski oblici PoPDA prilikom oksidacije odnosno redukcije polimernog lanca. PoPDA je u osnovnom stanju bezbojan, na potencijalima oko 0 V (prema ZKE) oksidira se i prelazi u crveno-narančastu boju, koju zadržava daljnjom oksidacijom do 0,2 V. [23]



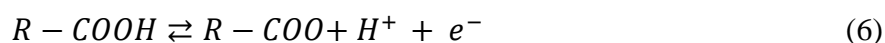
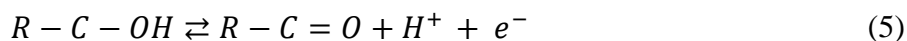
Slika 5.2. Fenazenski oblici PoPDA prilikom oksidacije odnosno redukcije polimernog lanca.

U slučaju rGO-PoPDA-7 (slika 4.5) dobiven je drugačiji odziv cikličkog voltamogramu odnosu na čisti PoPDA te u cijelom području ispitivanja nema jasno definiranih strujnih vrhova. Iako bi se ovo moglo tumačiti činjenicom da u ovom slučaju nije nastao PoPDA, ispitivanjem u elektrolitima H_2SO_4 i Na_2SO_4 (slika 4.6) dobivene su veće vrijednosti struja u H_2SO_4 . To ukazuje na nastanak PoPDA, ali u puno manjoj mjeri nego što je to slučaj za rGO-PoPDA-0.

Ciklički voltamogram rGO-PPy-0 i rGO-PPy-7 (slika 4.7) karakterističan je za nastanak polipirola. U stotom ciklusu oksidacijski strujni vrh iznad 0,6 V se smanjio, došlo je

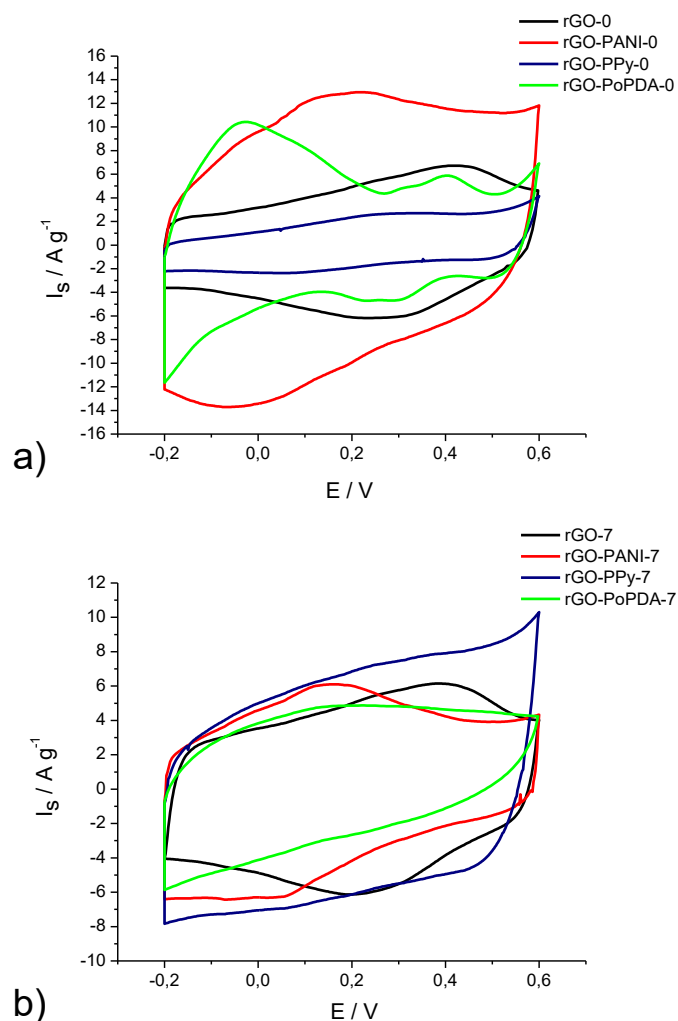
oksidacije zaostalog monomera, a pošto ne dolazi do porasta struje u ostalom ispitivanom području, smatra se da se nastali produkti otapaju u elektrolitu.

Pseudokapacitivni doprinos ukupnom kapacitetu nastalih kompozita najbolje je vidljiv iz mjerenja provedenih u elektrolitima H₂SO₄ i Na₂SO₄, pri čemu su veće struje dobivene u elektrolitu H₂SO₄, te je ovakav trend ponašanja karakterističan za sve kompozite, a i rGO-0 i rGO-7. (slike 4.2, 4.4, 4.6, 4.8). U slučaju rGO-0 i rGO-7 (slika 4.2) razlika u izgledu cikličkog voltamograma i pojava oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova u H₂SO₄ elektrolitu pripisuje se zaostalim kisikovim skupinama koje se nisu uspjele reducirati tijekom sinteze i svojim pseudokapacitivnim reverzibilnim reakcijama doprinose povećanju kapaciteta.[34]



Usljed niže koncentracije H⁺ iona u neutralnom elektrolitu (0,5 M Na₂SO₄) dolazi do pada struja oksidacije i redukcije u elektrolitu Na₂SO₄ za rGO-PANI-0, rGO-PANI-7, rGO-PoPDA-0, rGO-PoPDA-7, rGO-PPy-0 i rGO-PPy-7. Naime, H⁺ ioni su zaslužni za protoniranje PANI, PoPDA i PPy i nastanak vodljivog oblika polimera, što u neutralnom mediju dovodi do smanjenja vodljivosti i gubljenja pseudokapacitivnih svojstva materijala. Ciklički voltamogram (slike 4.4, 4.6, 4.8) u elektrolitu Na₂SO₄ pokazuje tipičan odziv kapacitivnog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a razlike u izgledu krivulja su izravan dokaz nastajanja polimera u procesu hidrotermalne sinteze.

Na zajedničkom cikličkom voltamogramu (slika 5.3) vidljivo je da rGO-PANI-0 pokazuje najveće vrijednosti struje u kiselim uvjetima sinteze, dok pri neutralnim uvjetima sinteze najbolje rezultate pokazuje rGO-PPy-7. Može se zaključiti da kiseli uvjeti pogoduju nastanku polianilinskog, a neutralni polipirolskog kompozitnog materijala.



Slika 5.3 Zajednički ciklički voltamogrami rGO i priređenih kompozita a) pri pH=0 i pri b) pH=7 u području potencijala od -0,2 V do 0,6 V. Brzina promjene potencijala: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na temelju podataka dobivenih mjerenjem cikličkih voltagrama i mase uzoraka određene pomoću elektrokemijske kvarc kristalne nanovage dobivene su vrijednosti specifičnih kapaciteta koje su prikazane u *tablici 5.1*. Pomoću elektrokemijske kvarc kristalne nanovage izmjerena je promjena frekvencije elektrode prije i nakon nanošenja uzorka te je na temelju Sauerbreyeve jednadžbe (7) izračunata masa uzorka, a iz relacije (8) određena je vrijednost specifičnih kapaciteta.

$$\Delta f = -\frac{C_f}{A} \Delta m \quad (7)$$

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I dE}{2\nu m(E_1 - E_2)} \quad (8)$$

Pri kiselim uvjetima najveće vrijednost specifičnog kapaciteta pokazuju elektrode rGO-PANI-0 i rGO-PoPDA-0, a oni iznose 198 F g⁻¹ i 110 F g⁻¹, dok kod neutralnih uvjeta najveću vrijednost pokazuje rGO-PPy-7, $C_s = 121 \text{ F g}^{-1}$, što je u skladu s cikličkim voltamogramima prikazanim na slici 5.3. Zbog razlike u viskoznosti, gustoći i raspodjeli čestica dobivenih materijala nije bilo moguće procesom nakapavanja dobiti iste mase materijala na elektrodama, stoga su masa za svaki uzorak različite i nalaze se u rasponu od 0,24 - 1,63 mg. Naime, očekuje se da bi se kod manjih masa trebale dobiti veće vrijednosti specifičnih kapaciteta jer u tom slučaju dolazi do olakšane i brže elektronske i ionske izmjene. Ova pretpostavka je potvrđena u slučaju rGO-PPy-0 i rGO-PPy-7 gdje je kod duplo manje vrijednosti mase za rGO-PPy-7 specifični kapacitet povećan skoro 4 puta.

Tablica 5.1 Specifični kapaciteti dobiveni mjerenjem u tro-elektrodnom sustavu

Naziv	$C_s / \text{F g}^{-1}$	m / mg
h-rGO-0	89	0,92
h-rGO-7	87	1,63
h-rGO-PANI-0	198	0,49
h-rGO-PANI-7	85	0,24
h-rGO-PoPDA-0	110	1,1
h-rGO-PoPDA-7	68	0,8
h-rGO-PPy-0	37	1,41
h-rGO-PPy-7	121	0,75

U cilju dobivanja jasnije slike o vodljivosti, poroznosti materijala provedeno je ispitivanje električne provodnosti metodom četiri točke, a rezultati su prikazani u tablici 5.2. Vrijednosti električne provodnosti se nalazi u rasponu od 0,0351 S cm⁻¹ do 5,556 S cm⁻¹. Najveću provodnost pokazuje h-rGO-PANI-0.

Tablica 5.2 Vrijednosti električnih provodnosti priređenih hidrogelova

Naziv	R / Ω	d / m	$\kappa / S \text{ cm}^{-1}$
h-rGO-0	200,2	$10,5 \cdot 10^{-6}$	1,0525
h-rGO-7	597,6	$26 \cdot 10^{-6}$	0,1429
h-rGO-PANI-0	23,96	$17 \cdot 10^{-6}$	5,556
h-rGO-PANI-7	119,7	$57,67 \cdot 10^{-6}$	0,323
h-rGO-PoPDA-0	2,92	$82 \cdot 10^{-6}$	9,091
h-rGO-PoPDA-7	23,33	$35,33 \cdot 10^{-6}$	2,703
h-rGO-PPy-0	478,40	$131,67 \cdot 10^{-6}$	0,0351
h-rGO-PPy-7	22,1	$37 \cdot 10^{-6}$	2,703

Promatrajući tablice specifičnih kapaciteta i električne provodnosti može se uočiti poveznica između njih. Naime, najveće vrijednosti električne provodnosti pokazuju materijali za koje su dobivene i najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta, a to su h-rGO-PANI-0, h-rGO-PoPDA-0 i h-rGO-PPy-7. h-rGO-7 pokazuje niske vrijednosti električne provodnosti, što može ukazivati na eksperimentalnu pogrešku do koje je došlo prilikom mjerenja ili pripremanja uzorka. Isto tako, veće vrijednosti κ pripremljenih kompozita upućuju na bolja svojstva u usporedbi s rGO, odnosno može se zaključiti da je u slučaju nastanka kompozita postignuta bolja redukcija GO, što je potvrđeno i FTIR transmisivnim spektrogramom prikazanim na slici 4.14. U slučaju „čistog“ GO primjećuje se vrpca slabijeg intenziteta na oko 1730 cm^{-1} koja je posljedica rastezних vibracija karbonilnih skupina ($-\text{C}=\text{O}$) i vrpca oko 1600 cm^{-1} , koja je posljedica vibracija nesimetričnih ($-\text{C}-\text{C}$) veza unutar strukture GO. Odnos intenziteta ovih dviju vrpca može se tumačiti kao stupanj redukcije GO te se prilikom redukcije GO smanjuje intenzitet vrpce pri 1600 cm^{-1} prema intenzitetu vrpce kod 1730 cm^{-1} što je povezano s uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina. Kako je kod uzoraka h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7 ovaj odnos jače izražen nego kod h-rGO-7, dolazi se do zaključka da je postignut veći stupanj redukcije, čemu u prilog ide i nestanak širokog apsorpcijskog maksimuma iznad 3000 cm^{-1} koji je karakterističan za ($-\text{OH}-$) skupinu. Nadalje, na SEM snimkama može se uočiti bolja poroznost strukture dobivenog kompozita h-rGO-PANI-0 u odnosu na h-rGO-0.

Na temelju dosad nabrojanih svojstava hidrogelova, koja ih čine idealnim kandidatima za primjenu u superkondenzatorima, te iz dobivenih specifičnih kapaciteta, izrađene su tri

kombinacije superkondenzatora. 2 asimetrična tipa u kojima se kao negativna elektroda koristio h-rGO-7, a pozitivne elektrode su bile h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7 te jedan simetrični tip sastavljen od elektroda h-rGO-PANI-7. Cilj izrade i testiranja superkondenzatora bio je vidjeti kakve će specifične kapacitete postići sastavljeni superkondenzatori, kakav će biti ekvivalentni serijski otpor u sustavu te kako će se elektrode ponašati u dvo-elektrodnom sustavu. Ponašanje elektroda određeno je metodom cikličke voltametrije, dok je dugotrajnosti superkondenzatora, utjecaj broja ciklusa na njihova svojstva, te postojanost elektrode utvrđeno procesima punjenja i pražnjenja superkondenzatora kroz 1000 ciklusa.

Na slikama 4.9, 4.10 i 4.11, nalaze se ciklički voltamogrami i krivulje punjenja/pražnjenja *Superkondenzatora1*, *Superkondenzatora2* i *Superkondenzatora3*. Struje pražnjenja nalaze se u rasponu od 4,9 – 11,63 Ag⁻¹. Uzrok razlikama struja pražnjenja je to što je količina potrebnog hidrogela za pripremu superkondenzatora procijenjena vizualno, te su mase elektroda određena naknadno nakon provedenog procesa sušenja. Razlike u masama elektrode su uzrokovale različite struje pražnjenja. Ciklički voltamogrami *Superkondenzatora1* i *Superkondenzatora2* pokazuju visoke struje u ispitivanom području potencijala. Kod *Superkondenzatora2* i *Superkondenzatora3* ne dolazi do značajnih promjena u izgledu cikličkih voltamograma nakon provedenih 1000 ciklusa mjerenja, što ukazuje na visoku mehaničku i kemijsku stabilnost pripremljenih superkondenzatora. U slučaju *Superkondenzatora1* ciklički voltamogram u prvom ciklusu poprima izgled karakterističan nabijanju elektrokemijskog dvosloja, dok u tisućitom ciklusu dolazi do pojave oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova u području potencijala od -0,4 V do 0,4 V. S obzirom da se radi o simetričnom superkondenzatoru sastavljenom od elektroda h-rGO-PANI-7 strujni vrhovi se pripisuju pseudokapacitivnim reakcijama priređenog kompozita.

Krivulje punjenja i pražnjenja možemo podijeliti u tri područja. Stabilizacijski period koji se odvija u prvih 5 sekundi i u kojem je vremenu sustav ostavljen na potencijalu otvorenog kruga, zatim pad napona (*IR drop*) uzrokovan ekvivalentnim serijskim otporom te sam oblik krivulja punjenja/pražnjenja. Oblik krivulje pokazuje linearan odziv i za procese punjenja i za procese pražnjenja, što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje priređenih superkondenzatora. Iz pada napona prikazanog na grafovima (*IR drop*), slike 4.9, 4.10 i 4.11, moguće je odrediti i otpor samopražnjenja. Otpor samopražnjenja definira se kao otpor koji pokazuje superkondenzator prilikom mirovanja kako ne bi došlo do gubitka uskladištenog naboja, stoga je cilj imati što veći otpor samopražnjenja.

Vrlo važne karakteristike superkondenzatora su njegov specifični kapacitet i ekvivalentni serijski otpor, a njihova ovisnost o broju ciklusa punjenja i pražnjenja nalazi se na slikama 4.12 i 4.13. *Superkondenzator1*, *Superkondenzator2* i *Superkondenzator3* pokazuju visoke vrijednosti specifičnih kapaciteta ($50 - 160 \text{ F g}^{-1}$) koje zadržavaju tijekom svih 1000 ciklusa te izrazito niske vrijednosti ekvivalentnog serijskog otpora koje se nalaze u rasponu od $5 - 6,3 \Omega$. U ekvivalentni serijski otpor ubrajaju se otpor elektrolita, električni otpor elektrodnog materijala, otpor kontakata itd.

Prilikom konstrukcije uređaja za pohranu energije neizostavno je definirati i njihovu specifičnu energiju i snagu, koje su u ovom radu izračunate iz jednažbi (9) i (10).

$$W_s = 1/2 \cdot C_s \cdot \Delta U^2 \quad (9)$$

$$P_s = \Delta U^2 / (4mR_{ESR}) \quad (10)$$

Gdje je C_s specifični kapacitet, ΔU napon kod kojeg se odvijalo punjenje/pražnjenje superkondenzatora, m masa jedne od elektroda, R_{ESR} ekvivalentni serijski otpor.

Dobivene specifične energije konstruiranih superkondenzatora nalaze se u rasponu od $8,43 \text{ W h kg}^{-1}$ do $2,56 \text{ W h kg}^{-1}$, a specifične snage u rasponu od $14,71 \text{ kW kg}^{-1}$ do $13,92 \text{ kW kg}^{-1}$. Specifične snage superkondenzatora se nalaze u uskom rasponu kao posljedica vrlo bliskih i niskih vrijednosti ekvivalentnog serijskog otpora.

Na temelju svega navedenog, može se zaključiti da proizvedeni kompozitni hidrogelovi pokazuju dobra svojstva za potencijalnu primjenu u superkondenzatorima te predstavljaju nove izazove za istraživanja na području elektroaktivnih materijala u elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije.

6 ZAKLJUČAK

- Uspješno je provedena hidrotermalna sinteza, prilikom čega su u neutralnim otopinama dobiveni kompaktni hidrogelovi, a u kiselim otopinama hidrogelovi skloni degradaciji, odnosno dobivene su suspenzije.
- Pri pH=0 dolazi do oslobađanja veće količine CO₂ što uzrokuje razaranje i degradaciju strukture hidrogela i onemogućuje njegovu formaciju.
- Razlika u cikličkim voltamogramima u elektrolitima H₂SO₄ i Na₂SO₄ izravan je dokaz nastanka vodljivog polimera.
- Strujni odzivi karakteristični za PANI i PoPDA dobiveni su tijekom ispitivanja priređenih elektroda, što znači da pseudokapacitivne reakcije vodljivih polimera doprinose ukupnom kapacitetu materijala.
- Elektrode za koje su dobivene najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta u tro-elektrodnom sustavu, pokazuju i najveće vrijednosti električne provodnosti.
- Odnos vrpci na oko 1730 cm⁻¹ i 1600 cm⁻¹ u FTIR transmisijskom spektrumu pokazuje da je postignut veći stupanj redukcije kod uzoraka h-rGO-PANI-7 i h-rGO-PPy-7 nego u slučaju h-rGO-7.
- Sastavljeni superkondenzatori pokazuju visoke kapacitete (50 - 160 F g⁻¹) koje zadržavaju tijekom svih 1000 ciklusa.
- Dobivene su izrazito niske vrijednosti ekvivalentnog serijskog otpora priređenih superkondenzatora koje se nalaze u rasponu 5 - 6,3 Ω.

7 LITERATURA

- [1] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, i M. Cerruti, „Understanding Hydrothermally Reduced Graphene Oxide Hydrogels: From Reaction Products to Hydrogel Properties“, *Chem. Mater.*, sv. 28, izd. 6, str. 1756–1768, 2016.
- [2] S. Muralikrishna, D. H. Nagaraju, R. G. Balakrishna, W. Surareungchai, T. Ramakrishnappa, i A. B. Shivanandareddy, „Hydrogels of polyaniline with graphene oxide for highly sensitive electrochemical determination of lead ions“, *Anal. Chim. Acta*, sv. 990, str. 67–77, 2017.
- [3] N. Chen, Y. Ren, P. Kong, L. Tan, H. Feng, i Y. Luo, „In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors“, *Appl. Surf. Sci.*, sv. 392, str. 71–79, 2017.
- [4] I. Filipović i S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, 19. izd. Zagreb: Školska knjiga, 1995.
- [5] W. Gao, „The chemistry of graphene oxide“, *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.*, str. 61–95, 2015.
- [6] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, i G. G. Wallace, „Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets“, *Nat. Nanotechnol.*, sv. 3, izd. 2, str. 101–105, 2008.
- [7] R. K. Singh, R. Kumar, i D. P. Singh, „Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications“, *RSC Adv.*, sv. 6, izd. 69, str. 64993–65011, 2016.
- [8] S. P. Sasikala, P. Poulin, i C. Aymonier, „Advances in Subcritical Hydro-/Solvothermal Processing of Graphene Materials“, *Adv. Mater.*, sv. 29, izd. 22, 2017.
- [9] S. Sheshmani i M. A. Fashapoyeh, „Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets“, *Acta Chim. Slov.*, sv. 60, izd. 4, str. 813–825, 2013.
- [10] M. M. Hantel, „Graphite oxide and graphene oxide based electrode materials for electrochemical double layer capacitors“, izd. September, str. 1–340, 2013.
- [11] C. T. J. Low, F. C. Wals, M. H. Chakrabarti, M. . Hashim, i M. A. Hussain, „Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications“, *Esevier*, str. 1–21, 2012.

- [12] S. Gadipelli i Z. X. Guo, „Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation“, *Prog. Mater. Sci.*, sv. 69, str. 1–60, 2015.
- [13] C. K. Chua i M. Pumera, „Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint“, *Chem. Soc. Rev.*, sv. 43, izd. 1, str. 291–312, 2014.
- [14] T. Universit, S. Bilal, R. H. Prof, i W. A. G. Prof, „Electrochemical Synthesis and Spectroelectrochemical Characterization of Novel Conducting Poly (o-“, izd. October, 2007.
- [15] S. Jose i S. Re-, „Polarons , Bipolarons , and Solitons in Conducting Polymers“, str. 309–315, 1985.
- [16] R. Balint, N. J. Cassidy, i S. H. Cartmell, „Acta Biomaterialia Conductive polymers : Towards a smart biomaterial for tissue engineering“, *ACTA Biomater.*, 2014.
- [17] „Vježba 4: Dobivanje polipirola kemijskim putem“, Zagreb.
- [18] T. V Vernitskaya i O. N. Efimov, „Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications“, *Russ. Chem. Rev.*, sv. 66, izd. 5, str. 443–457, 1997.
- [19] Z. Mandić, M. K. Roković, i T. Pokupčić, „Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology“, *Electrochim. Acta*, sv. 54, izd. 10, str. 2941–2950, 2009.
- [20] Z. A. Boeva i V. G. Sergeyev, „Polyaniline : Synthesis , Properties , and Application“, izd. September, 2014.
- [21] D. Orata i D. A. Buttry, „Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline“, str. 3574–3581, 1987.
- [22] I. Spajić, „Modifikacija grafenova oksida aromatskim aminima“, diplomski rad, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [23] S. A. Gharaibeh, N. El Sawy, H. Molero, i V. I. Birss, „Electrochemical and Mass Change Study of the Growth of Poly- (o-Phenylenediamine) Films on Au Substrates Polyaniline-like structure Phenazine-like structure“, sv. 160, izd. 6, str. 344–354, 2013.
- [24] R. Ko i M. Carlen, „Principles and applications of electrochemical capacitors“, sv. 45, str. 2483–2498, 2000.
- [25] P. Kurzweil, *Electrochemical Double-layer Capacitors*. Elsevier B.V., 2015.

- [26] C. Soc, G. Wang, i J. Zhang, „Chem Soc Rev CRITICAL REVIEW A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors“, str. 797–828, 2012.
- [27] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, i P. Gómez-Romero, „Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries“, *Chem. Soc. Rev.*, sv. 44, izd. 7, str. 1777–1790, 2015.
- [28] A. Burke, „R & D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors“, sv. 53, str. 1083–1091, 2007.
- [29] M. Filip, „Modifikacije površine grafen-oksidnih elektroda molekulama anilina“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad. Zagreb, 2016.
- [30] N. Stankir, „SINTEZA GRAFENA HIDROTERMALNIM POSTUPKOM I NJEGOVA PRIMJENA U SUPERKONDENZATORIMA“, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2017.
- [31] B. Stuart, „Infrared spectroscopy 1.“, str. 1–17, 2015.
- [32] E. Peričić, „SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA GRAFEN OKSID/POLIANILIN KOMPOZITNIH ELEKTRODA“, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva, Zagreb, 2016.
- [33] M. Kralj, „PRIPRAVA KOMPOZITA METALNI OKSID/GRAFEN I NJEGOVA PRIMJENA U SUPERKONDENZATORIMA“, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [34] Y. Joon *i ostali*, „Electrochimica Acta Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor“, *Electrochim. Acta*, sv. 116, str. 118–128, 2014.

Životopis

Ime i prezime:

Marija Filip

██████

████████████████████

████████████████████

██

Obrazovanje

2016. – 2018.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij: Primijenjena kemija

2012. – 2016.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij: Primijenjena kemija