

Upotreba grafenskog papira u elektrokemijskim izvorima energije

Jurić Kaćunić, Danijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:465917>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Jurić Kaćunić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

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

Kandidatkinja **Danijela Jurić Kačunić**

Predala je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Doc. dr. sc. Jozefina Katić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Jurić Kaćunić

UPOTREBA GRAFENSKOG PAPIRA U ELEKTROKEMIJSKIM
IZVORIMA ENERGIJE

ZAVRŠNI RAD

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

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

doc. dr. sc. Jozefina Katić

prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, rujan 2020.

Srdačno zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na velikoj pomoći pri izradi završnog rada, savjetima i beskonačnom strpljenju.

Hvala svim kolegama i prijateljima koji su učinili studentske dane nezaboravnim.

U konačnici, najveće hvala mojim roditeljima za bezuvjetnu podršku kroz čitav život, tako i školovanje.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je prirediti papir od reduciranog grafenovog oksida (rGO) elektrokemijskim postupkom. Kao prekursor u sintezi rGO korišten je grafenov oksid (GO) koji je dobiven u laboratoriju Hummersovom metodom. U prvom koraku je iz otopine GO priređen GO papir koji je potom elektrokemijskom redukcijom preveden u rGO papir. Dobiveni rGO papir je korišten kao aktivni materijal u superkondenzatoru.

Ispitivanje superkondenzatora provedeno je u dvoelektrodnom sustavu u kojem je korišten strujni kolektor od nikla, staklena vlakna kao separator te rGO kao aktivni materijal.

Superkondenzatori su ispitani metodama cikličke voltametrije (CV), kronopotencimetrije (CP) i metodom elektrokemijske impedancijske strukture (EIS). Ispitivanje metodom CV provedeno je u raznim granicama napona i uz različite brzine promjene potencijala. Metodom kronopotencimetrije je provedeno ispitivanje punjenja/ pražnjenja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa uz dvije različite specifične struje, $0,69 \text{ A g}^{-1}$ i $1,17 \text{ A g}^{-1}$. Superkondenzator 2 je pokazao bolja svojstva što je posljedica bolje izvedbe superkondenzatora. Pri tome je zabilježen specifični kapacitet od $31,00 \text{ F g}^{-1}$, specifična energija od $6,20 \text{ Wh kg}^{-1}$ i specifična snaga od $2,26 \text{ kW kg}^{-1}$.

Ključne riječi: grafenov oksid, grafen, elektrokemijska redukcija, superkondenzator

SUMMARY

The aim of this work was to prepare reduced graphene oxide (rGO) paper by electrochemical process. Graphene oxide (GO) obtained in the laboratory by the Hummers method was used as a precursor in the synthesis of rGO. In the first step, GO paper was prepared by using GO solution and in the second step it was reduced in order to obtain rGO paper. The resulting rGO paper was used as the active material in the supercapacitor.

The supercapacitor characterisation was performed in a two-electrode system by using a nickel current collector, glass fibres as a separator and rGO as the active material.

The supercapacitors were tested by using cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP) and electrochemical impedance structure (EIS) methods. The CV test was performed at different voltage limits and at different scan rates. The chronopotentiometry method was used in order to obtain charging -discharging properties of supercapacitors, during 1000 cycles, by applying two different specific currents, 0.69 A g^{-1} and 1.17 A g^{-1} . *Supercapacitor 2* showed better properties as a result of better performance of the supercapacitor. A specific capacitance of 31.00 F g^{-1} , a specific energy of 6.20 Wh kg^{-1} and a specific power of 2.26 kW kg^{-1} were recorded.

Key words: graphene oxide, graphene, electrochemical reduction, supercapacitor

SADRŽAJ

1. UVOD	1.
2. TEORIJSKI DIO	2.
2.1. UGLJIK	2.
2.2. GRAFIT	2.
2.2.1. PRIRODNI GRAFIT	3.
2.2.2. SINTETIČKI GRAFIT	4.
2.3. KONDENZATORI	5.
2.3.1. SUPERKONDENZATORI	7.
2.4. MATERIJALI SUPERKONDENZATORA	9.
2.4.1. AKTIVNI UGLJIK	9.
2.4.2. GRAFEN	9.
2.5. METODA REDUKCIJE	11.
2.5.1. KEMIJSKA REDUKCIJA	11.
2.5.1. TERMIČKA METODA REDUKCIJE	12.
2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA	12.
2.6. ELEKTROANALITIČKE METODE ISPITIVANJA	14.
2.6.1. CIKLIČKA VOLTAMetriJA	14.
2.6.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	16.
2.6.3. KRONOPOTENCIOMETRIJA	18.
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19.
3.1. KEMIKALIJE	19.
3.2. PRIPRAVA GRAFENA	19.
3.3. IZRADA SUPERKONDENZATORA	22.
3.4. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA	23.
4. REZULTATI	25.
5. RASPRAVA	35.
6. ZAKLJUČAK	40.
7. LITERATURA	41.
8. ŽIVOTOPIS	42.

1.UVOD

Grafen je materijal koji pripada novoj generaciji ugljikovih atoma, a sastavljen je od konjugiranih sp^2 ugljikovih atoma raspoređenih u mrežu saća. Osim elektroničkih svojstava, grafen karakterizira još nekoliko prednosti naspram ostalih materijala. Tu spadaju visoka mehanička čvrstoća, velika toplinska vodljivost, velika specifična površina te visoka optička transparentnost. Zbog navedenih svojstava primjenjuje se kao materijal u izvorima energije.

Postoje različite metode pripreme grafena pa je tako grafen moguće dobiti iz grafita ili ga je moguće sintetizirati iz niskomolekularnih organskih spojeva. Za praktičnu primjenu grafena u elektrokemijskim izvorima energije bitno je da se korištenjem određene metode mogu dobiti velike količine grafena. S obzirom da je grafit u prirodi dostupan u velikim količinama i da je relativno jeftin materijal, dobivanje grafena iz grafita je pogodno i ekonomično rješenje za ovu namjenu. [1]

Ovaj postupak u prvom koraku uključuje raslojavanje grafita i njegovu oksidaciju. Dobiveni produkt, kojemu je smanjena električna vodljivost, naziva se grafenov oksid (GO). Različitim metodama redukcije GO se prevodi u reducirani grafenov oksid (rGO). rGO ima nešto lošija svojstva u odnosu na grafen bez defekata jer u svojoj strukturi sadrži kisikove funkcionalne skupine. Iz navedenog razloga rGO ima manju električnu i toplinsku provodnost te manju mehaničku čvrstoću. Međutim, prisustvo kisikovih skupina sprječavaju aglomeraciju grafena i na taj način osiguravaju veliku specifičnu površinu koja se kod grafena bez defekata gubi uslijed aglomeracije.

Svrha ovog rada je prirediti rGO papir elektrokemijskom redukcijom GO papira, sastaviti superkondenzator s rGO aktivnim materijalom te koristeći elektrokemijske metode ispitati svojstva superkondenzatora. rGO papir je primijenjen u superkondenzatoru kao samostojeći film bez korištenja veziva i dodataka za poboljšanje električne provodnosti. [12]

Ispitivanja su provedena za dva superkondenzatora uz različitu specifičnu struju punjenja/praznjenja.

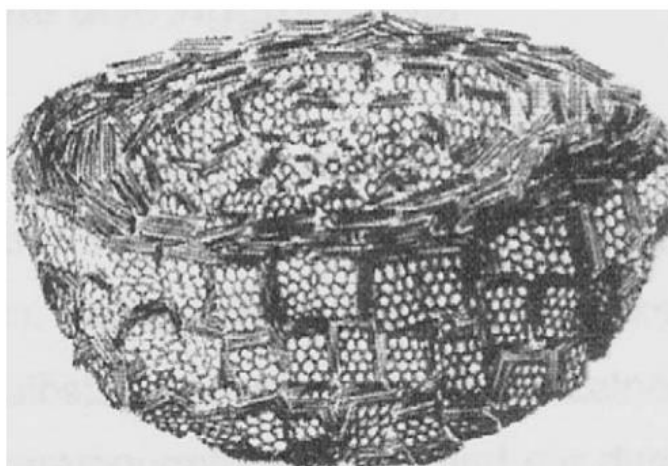
2. TEORIJSKI DIO

2.1. UGLJIK

Ugljik je tvar bez mirisa i okusa te kemijski prilično stabilan. Sadržan je većinom u mineralima, a tek mali dio u živim bićima. U elementarnom stanju nalazi se u više alotropskih modifikacija: amorfni ugljik, dijamant i grafit, koji su dugo poznati javnosti, a u novije vrijeme utvrđeno je postojanje četvrte modifikacije ugljika koji se naziva "bijeli" ugljik.

2.2. GRAFIT

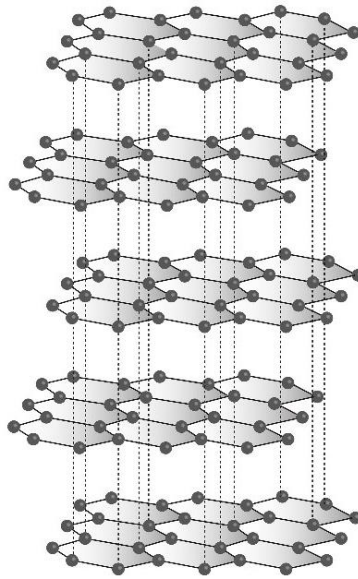
Grafit je stabilna alotropska modifikacija koja se javlja u dva oblika: alfa-grafit heksagonska struktura i beta-grafit romboedarska struktura, koje su međusobno istih svojstava. Većinom se sastoji od polikristalnih čestica ili zrnaca. Kod prirodnih grafita monokristali su usmjereni sustavno, dok su kod sintetičkog grafita nasumično raspoređeni.



Slika 2.1. Slika modela koji prikazuje presjek čestica čađe s koncentričnim slojevima

Zbog svojih jedinstvenih svojstava grafit je najvažnija modifikacija ugljika u elektrokemijskoj primjeni. Posjeduje dvojaka svojstva, svojstva metala, poput toplinske i električne vodljivosti, i svojstva nemetala, poput inertnosti, visoke toplinske otpornosti i mazivosti.

Odlikuje se visokom temperaturnom stabilnošću jer sublimira tek pri temperaturi 3670 °C, zbog čega se koristi kao elektrodni materijal u različitim elektrokemijskim procesima te kao materijal za izradu posuda i lončića za vrenje u inertnoj atmosferi. Upotrebljava se kao mazivo otporno na visoke temperature, materijal za posude za taljenje ili lijevanje metala visokog tališta i za izradu grafitnih uložaka običnih olovaka. Grafit je mekani materijal masne teksture. Lisnate molekule međusobno su povezane slabim Van der Waalsovima koje omogućuju klizanje i laku uporabu ovog krhkog materijala.



Slika 2.2. Struktura grafita

Na prvi pogled grafit se čini kao dobro definirani homogeni proizvod s poznatom kemijskom i fizikalnom strukturom. Međutim, različita sorte grafita (pahuljasti grafit, venski grafit, amorfni grafit, sintetički grafit itd.) pokazuju potpuno drugačija svojstva.

U literaturi nalazimo na nekoliko podjela, a osnovna podjela se odnosi na razlikovanje grafita na temelju njegovog podrijetla. Razlikuju se prirodni i sintetski grafit. [2]

2.2.1. PRIRODNI GRAFIT

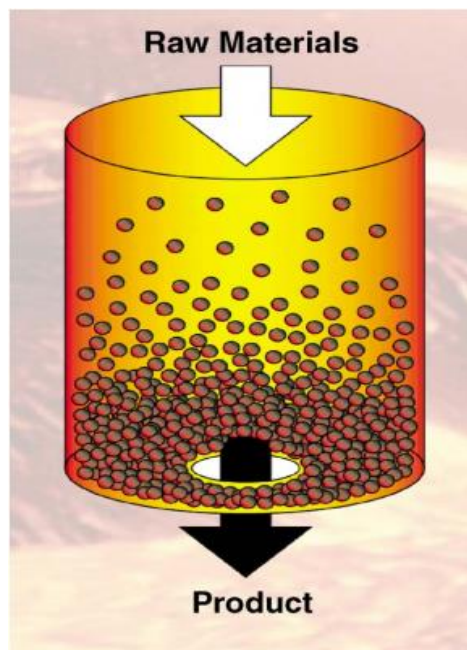
Prema Međunarodnom savezu čiste i primijenjene kemije (International Union of Pure and Applied Chemistry) grafit je opisan kao mineral kojeg se može naći u prirodi. Sastoji se od grafitnog ugljika. Zemlja koja osigurava 40% svjetske proizvodnje te time postaje glavni proizvođač prirodnog grafita je Kina, a prednjači ispred Brazila, Indije, Koreje, Kanade itd.

Prirodni grafit može se podijeliti na temelju veličina kristala u mikro-kristalni i makro-kristalni oblik. Zbog niske čvrstoće, smanjene vodljivosti i oskudnih mazivih svojstava, mikrokristalni (amorfni) grafit nije pogodan za elektrokemijsku primjenu. Grafiti koji posjeduju visok stupanj čistoće, nakon određenih obrada, koriste kod baterija kao dodatak koji pospješuje vodljivost i olakšava proces u primarnim alkalnim baterijama. Značajna je i njegoa primjena u sekundarnim litij-ionskim baterijama jer od njega izrađen anodni materijal. Posebni oblik pahuljastog grafita je ekspandirani grafit koji nastaje interakcijom jakih kiselih aniona. Pri temperaturama do 800 ° C, anioni isparavaju te se kristali razbijaju u tanke listove debljine do 100 nm ili čak i manje. Najvažnija obrada ekspandiranog grafita je mljevenje jer ga čini upotrebljivim za različite baterije. Odlikuje ga vrlo velika zapremina i velika električna vodljivost. [2]

2.2.2. SINTETIČKI GRAFIT

Sintetički grafit se priprema zagrijavanjem nestrukturiranog ugljika na visokim temperaturama, iznad 2500 ° C. Toplinskom obradom se kaotični slojevi usmjeravaju u grafitnu strukturu. Različite sirovine i različiti postupci obrade, rezultiraju različitim karakteristikama sintetskog grafita. Variraju svojstva poput čistoće, kristalografske strukture, površine itd.

Kako bi se razlikovale vrste grafita ovisno o daljnjoj obradi, uvedeni su pojmovi „primarni sintetski grafit“ i „sekundarni sintetski grafit“. Primarni sintetski grafitni prah se proizvodi visokotemperaturnim postupcima u strogo kontroliranim uvjetima kako bi se postigla karakteristična svojstva, velika konzistencija i predvidivost. Industrijski procesu su Achesonova grafitacija i Desulco procesi. Iako su primarno, oba procesa, bila namijenjena za drugu uporabu danas se koriste u proizvodnji grafita. Achesonova peć, izvorno dizajnirana za proizvodnju SiC-a, prilagodljiva je za proizvodnju grafitnih prahova visoke čistoće i kristalnosti. Proces Desulco proces, prvotno osmišljen za odsumporavanje naftnog koksa, rezultira grafitom koji pokazuje kombinaciju vrijednih svojstava koja uključuju visoku čistoću, mazivost, električnu vodljivost, žilavost i izuzetno visoku otpornost. Zbog svih navedenih svojstava takav grafit poprima naziv elastični grafitni ugljik (RGC). Najvažnije svojstvo, koje ga izdvaja, je otpornost koja je postojana tijekom velikog broja ciklusa pritiska. Postupak Desulco sastoji se od vertikalne cilindrične cijevi koja je izgrađena od grafita i koja zatvara središnju grafitnu elektrodu. Elektrodu okružuje fluidizirani sloj, zagrijavan unutarnjim otporom i s proizvodom koji će se graficirati. Shema na Slici 2.3. prikazuje ovaj proces pri kojem se na vrhu dodaje svježi materijal i grafitizirani ugljik koji migriraju u otvor na dnu. [2]



Slika 2.3. Prikaz Desulco procesa

2.3.KONDENZATORI

Kondenzator je sustav koji se sastoji od dvije metalne ploče (elektrode) koje su međusobno paralelne i odvojene dielektrikom (izolatorom). Služi za pohranu električne energije, tj. električnog naboja. Električna energija se pohranjuje tako što se napon dovodi na elektrode. Na jednoj elektrodi dolazi do sakupljanja pozitivnog, a na drugoj negativnog naboja.

Pohrana energije u kondenzatoru je fizikalni proces, odnosno ne dolazi do promjene strukture elektrodnog materijala. Navedeno ponašanje osigurava velik broj ciklusa punjenja i pražnjenja bez značajne degradacije materijala.

Kapacitet je sposobnost kondenzatora da skladišti naboj, a uskladišteni naboj računa se prema jednadžbi:

$$\Delta Q = C \cdot \Delta U, \quad (2.1)$$

gdje je $\Delta Q(C)$ količina napona koja se uskladišti kada se primjeni određena naponska pobuda $\Delta U(V)$. [1] Kapacitet pločastog kondenzatora proporcionalan je površini ploča, a obrnuto proporcionalan udaljenosti između dvije paralelne ploče istih dimenzija odvojene vakuumom.

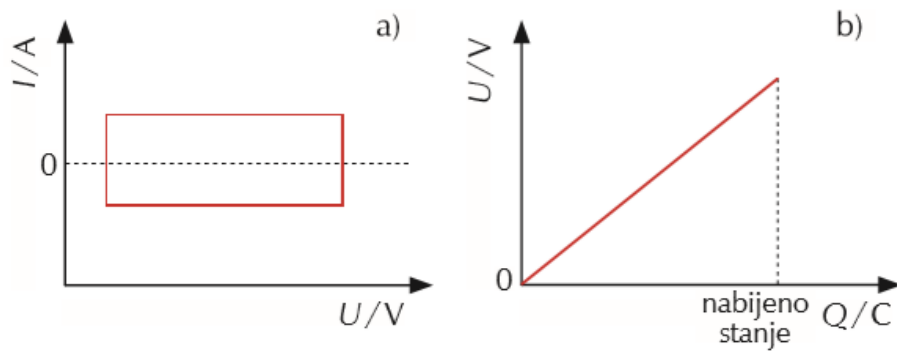
$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (2.2)$$

gdje je C kapacitet kondenzatora (F), ε_0 dielektrična konstanta vakuuma ($F \text{ m}^{-1}$), A aktivna površina elektrode (m^2), d razmak između elektroda (m).

Kada između elektroda postoji dielektrični medij kapacitet je proporcionalan umnošku dielektrične konstante vakuuma i dielektričnoj konstanti određenog medija (ε).

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \frac{A}{d}. \quad (2.3)$$

Konstantan kapacitet znači da se naboj mijenja linearno s promjenom napona te je struja konstantna u određenom području napona. Punjenje kondenzatora se evidentira rastom naboja, a pražnjenje opadanjem naboja.



Slika 2.4. Grafički prikaz: a) ovisnost struje o naponu

b) ovisnost o naboju kod superkondenzatora.

Količina energije koja se može uskladištiti W (Wh) računa se kao površina ispod pravca na slici b):

$$W = \int U dQ. \quad (2.4)$$

Kombinacijom jednačbi (2.1) i (2.4) proizlazi:

$$W = \frac{1}{2} C U^2. \quad (2.5)$$

Maksimalna snaga, P_m (W) superkondenzatora računa se prema sljedećoj jednačbi:

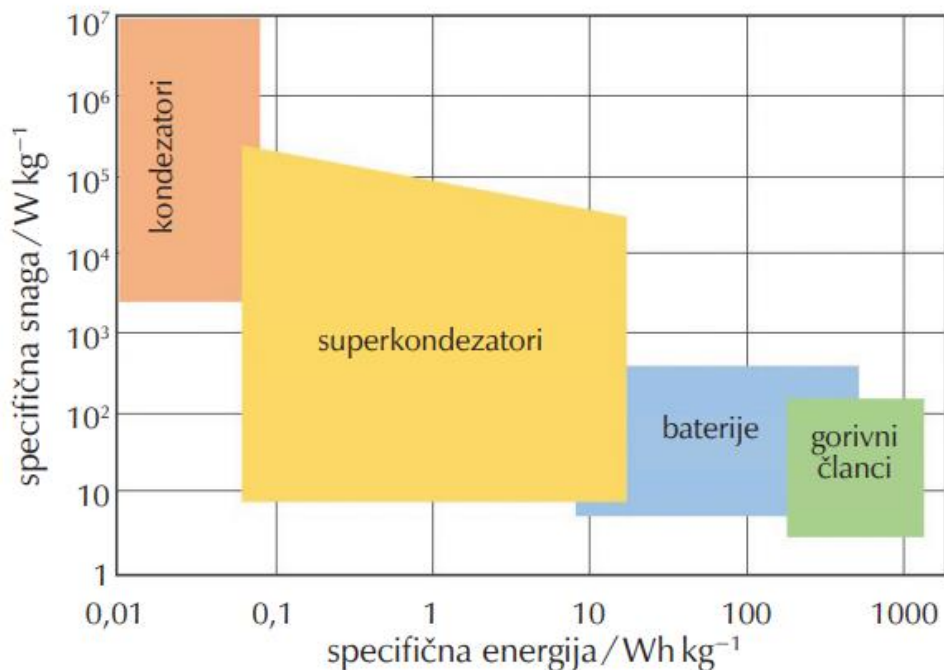
$$P_m = \frac{U^2}{4R'}, \quad (2.6)$$

predstavlja otpor uređaja (Ω). [3]

2.3.1.SUPERKONDENZATORI

Prvi patent za navedene elektrokemijske pretvornike i spremnike energije datira iz polovice prošlog stoljeća kada je Becker dizajnirao kondenzator koji se sastoji od poroznih ugljikovih elektroda i sumporne kiseline koja je služila kao elektrolit. Vrijednosti kapaciteta za 1,5 V iznosila je 6 F.

Primjenu superkondenzatora susrećemo u vojnoj industriji, za pokretanje hibridnih vozila autobusa, tramvaja, dizalica, itd. Za usporedbu s baterijama, superkondenzatori imaju dugi vijek trajanja, odnosno mogu ostvariti više od 100 000 punjenja i pražnjenja. Kod navedenih promjena ne dolazi ni do kemijskih ni do faznih promjena aktivnih materijale. Elektrode, na kojima se formira elektrokemijski dvosloj su ekološke prihvatljive jer ne sadrže materijale kao što su nikal i olovo. Pokazatelj primjene superkondenzatora je Ragoneov dijagram (Slika 2.5.) koji pokazuje ovisnost specifične snage i specifične energije.



Slika 2. 5. Ragoneov dijagram

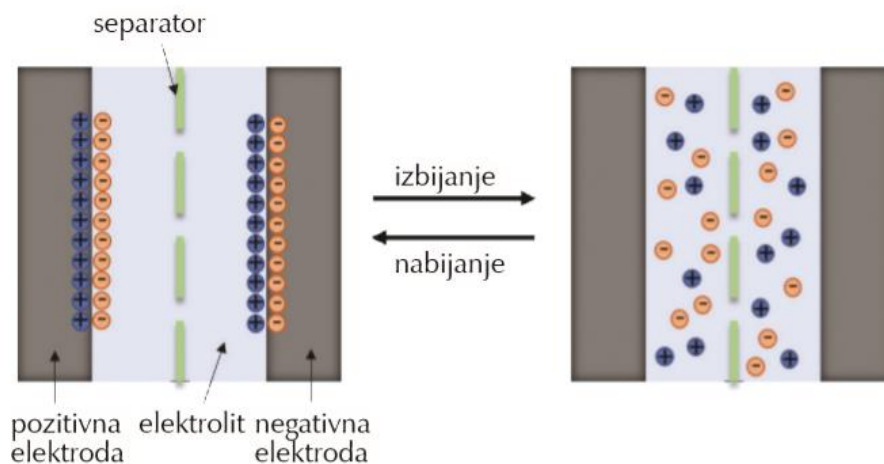
Prednosti superkondenzatora u odnosu na kondenzatore je sposobnost pohrane veće količine energije te imaju mnogo veću snagu u odnosu na baterija.

Nedostatak superkondenzatora, koji ujedno i ograničava njegovu primjenu, je sposobnost pohrane manje količine energije naspram baterije. Korištenjem hibridnih uređaja nastoji se riješiti nedostatak gdje je jedna elektroda slična elektrodama koje se primjenjuju u baterijama, a druga je elektroda karakteristična za superkondenzatore.

Dvije elektrode, elektrolit i separator su osnovni dijelovi superkondenzatora. Elektrode mogu biti sačinjene od istog (simetrični superkondenzatori) ili različitog materijala(asimetrični superkondenzatori).

Podjela materijala s obzirom na mehanizam skladištenja naboja i upotrijebljeni elektrodni materijal, superkondenzatori se dijele na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore, pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore.

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (EDLC) pohranjuju energiju formiranjem elektrokemijskog dvosloja na međufazi elektroda / elektrolita. Tijekom procesa pražnjenja dolazi do izbivanja akumuliranog naboja na granici faza. Takav način akumulacije naboja omogućuje velike brzine procesa i pražnjenja pri kojima nema značajnih promjena količine naboja uz promjenu potencijala.



Slika 2.6. Prikaz distribucije naboja za napunjen (lijevi) i prazni(desni) superkondenzator

Materijali koji se upotrebljavaju u elektrokemijskim dvoslojnim kondenzatorima su bazirani na ugljiku, a neki su aktivni ugljik, ugljikov aerogel, ugljikove nanocijevi, ugljikova nanovlakna i u novije vrijeme grafen i derivati istog. Kako bi se postigli što veći kapaciteti, brojne istraživačke skupine bave se kontrolama specifičnih površina i veličina pora te povećanjem električne provodnosti. [3]

2.4.MATERIJALI SUPERKONDENZATORA

2.4.1.AKTIVNI UGLJIK

Aktivni ugljik je zbog svoje dostupnosti i pristupačne cijene jedan od najčešće rabljenih elektrodnih materijala u komercijalnim superkondenzatorima. Svojstvo aktivnog ugljika zbog koje konkurira drugim materijalima je velika aktivna površina.

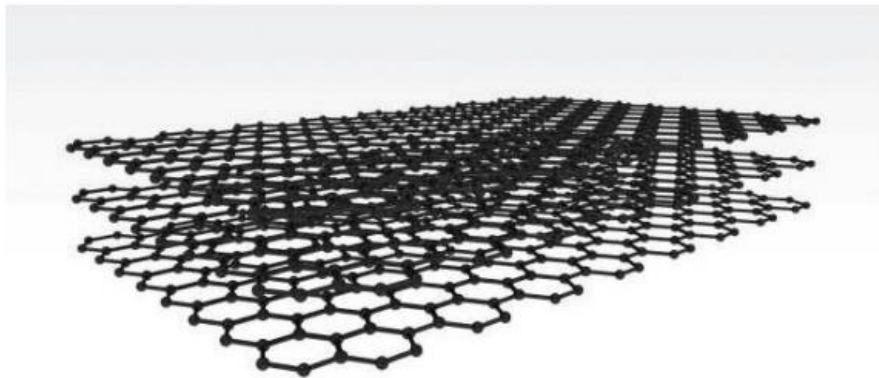
Pirolizom se dobiva aktivni ugljik iz ugljikom bogatih organskih prekursora, kao npr. kokosove ljuske. U novije vrijeme atraktivno je proučavanje dobivanja aktivnog ugljika iz biomase, prvenstveno zbog niske cijene i lake dostupnosti.

2.4.2. GRAFEN

Grafen je monosloj sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma koji su međusobno povezani u heksagonalnu strukturu. On je osnovna gradivna jedinica alotropske modifikacije ugljika, grafita.

Prvi put su A. Geim i K. Novosel 2004. izolirali grafen, a potvrda njihova uspjeha uslijedila je 6 godina nakon kada su za navedeno otkriće 2010.godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku.

Grafen odlikuje odlična električna provodnost i velika specifična površina što ga čini primjerenim za upotrebu kod superkondenzatora. [1]



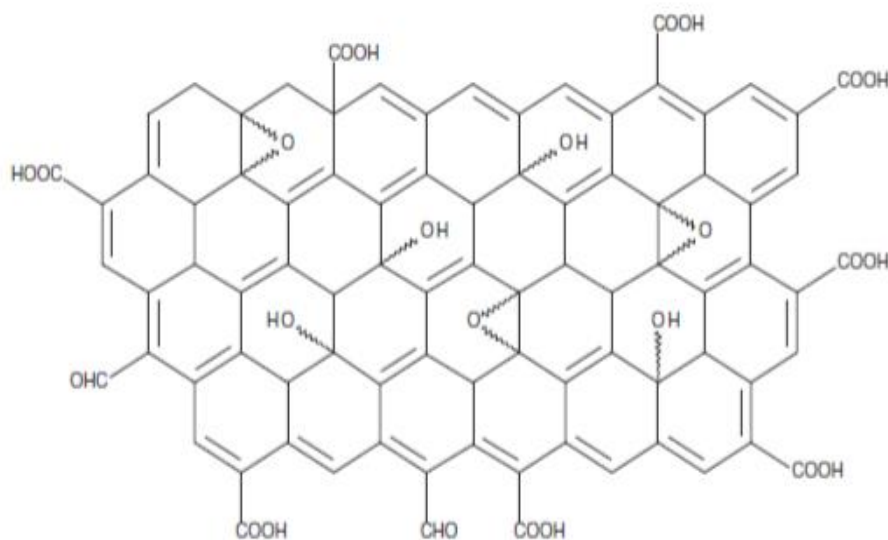
Slika 2.7. Prikaz kristalne strukture grafita koju čine usporedno povezani listovi grafena

Kroz brojna istraživanja razvijene su različite metode sinteze grafena, kao što je mehaničko raslojavanje grafita, epitaksijalni rast na SiC, sinteza grafena iz prekursora u plinovitom stanju na Ni ili Cu, elektrokemijsko raslojavanje grafita i kemijska sinteza iz otopine uz grafit kao prekursor. Također, pokazalo je da je kemijska metoda sinteze najefikasnija za pripremu velikih količina produkata koji bi se kasnije mogli naći u primjeni kao aktivni elektrodni materijal u superkondenzatorima.

Neke od karakteristika grafena su specifična površina koja iznosi $2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a teoretski specifični kapacitet oko 550 F g^{-1} . Za određivanje ovih karakteristika je potrebno sintetizirati materijal koji je manje sklon aglomeraciji, jer grafenski listovi teže aglomeraciji i povezivanju u grafitnu strukturu. Već spomenuta kemijska metoda sinteze adekvatna je jer se kao produkt dobiva grafen s kisikovim funkcionalnim skupinama koje smanjuju pojavu aglomeracije i ponovo prevođenje grafena u grafit. Kao oksidansi koriste se HNO_3 , koncentrirane H_2SO_4 i KClO_3 , odnosno smjese koncentrirane H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4 . Oksidacijom grafita nastaje grafitov oksid koji sadrži kisikove funkcionalne skupine koje međusobno udaljavaju grafenske listove te omogućavaju njihovo raslojavanje primjenom ultrazvuka. Ultrazvučnim raslojavanjem nastaje monoslojni grafenov oksid(GO).

Nastali GO razlikuje se po svojim svojstvima od grafena jer posjeduje sp^3 -defekte zbog postojanja velikog broja kisikovih funkcionalnih skupina što rezultira smanjenom provodnošću. Međutim, prisutne nove skupine sprječavaju aglomeraciju i omogućuju dobru topljivost u organskim otapalima i vodi.

Smanjenu provodnost potrebno je regulirati provođenjem reakcije redukcije kako bi se uklonili kisikove funkcionalne skupine.



Slika 2.8. Shematski prikaz grafenovog oksida

2.5. REDUKCIJA

Postupak redukcije jedna je od najvažnijih reakcija GO. Zbog široke uporabe grafena razvijaju se brojne metode redukcije. Različiti načini redukcije mogu se postići kemijskim, termičkim ili elektrokemijskim redukcijskim putem. Produkti navedenih reakcija su slični netaknutom grafenu, osobito kada se uspoređuju električna, toplinska i mehanička svojstva, kao i površinske morfologije. Dobiveni produkt najčešće se naziva reducirani grafenov oksid (r-GO).

2.5.1. KEMIJSKA REDUKCIJA

Najčešće se provodi kemijska redukcija pomoću reagensa kao što su hidrazin, natrij bor tetrahidrid i askorbinska kiselina, koja se pokazala u novije vrijeme kao dobra alternativa hidrazinu. Za razliku od ostalih reducensa koji pokazuju blagu do jaku reaktivnost u vodenim otopinama, hidrazin monohidrat ne reagira s vodom što ga čini prikladnim za reakciju redukcije vodene otopine grafenovog oksida. Redukcija s jakim redukcijskim sredstvima, kao što je litij aluminij hidrid, je nepovoljna zbog sporednih reakcija s otapalima koja se obično koriste za raspršivanje navedenog oksida.

Za karakterizaciju dobivenog reduciranog materijala, kao i polaznog materijala postoji nekoliko korisnih eksperimenata. Jedan od eksperimenata je mjerenje površine B.E.T., nazvane po znanstvenicima Brunaueru, Emmettu i Telleru. Određuje se površina materijala mjerenjem količine plina koji se apsorbira na površinu. Sljedeća tehnika je Ramanova spektroskopija kojom se ispituju energetska stanja i energije veze u grafenu. Na taj način se može utvrditi broj defekata i veličina domena s delokaliziranim π elektronima. Utvrđeno je da nakon redukcije dolazi do porasta broja defekata i smanjenja veličine s sp^2 hibridizacijom. Međutim, bez obzira što se sp^2 domene smanjuju raste ukupan broj sp^2 veza pa stoga raste električna provodnost.

Nedostaci upotrebe kemijske metode redukcije, naročito hidrazina, je uvođenje heteroatomskih nečistoća. Dušik je element koji je efikasan u uklanjanju kisikovih funkcionalnih skupina, ali ostaje kovalentno vezan na površinu grafenovog oksida, u obliku hidrazina, amina ili sličnih struktura. Novonastale C-N veze teško je ukloniti, a imaju i velik utjecaj na električna svojstva grafena.

Kao alternativa hidrozina, u novijim istraživanjima, svojim djelovanjem se ističe natrijev borhidrid. Iako hidrolizira u prisustvu vode, ovaj proces je kinetički dovoljno spor da omogućiti otopinama s velikim viškom reducirajućeg agensa da i dalje djeluje učinkovito kao reducens GO.

Reducensi koji se još mogu pronaći u primjeni su: vodik, alkalne otopine, sumporna i ostale jake kiseline.

2.5.2. TERMIČKA METODA REDUKCIJE

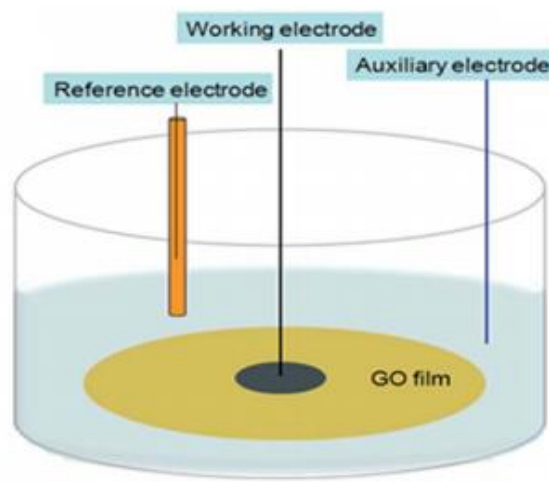
Osim kemijske metode redukcije koja je najčešća, u primjeni svoje mjesto nalazi i termička metoda. Direktnim zagrijavanjem GO u peći stvaraju se stabilne termodinamičke vrste ugljičnog oksida. Do raspada složene strukture dolazi istiskivanjem ugljičnog dioksida zagrijavanjem GO na 1050°C u inertoj atmosferi. Povećanjem temperature dovodi do porasta tlaka zbog sve veće količine CO₂ koja se razvija.

2.5.3. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA

Elektrokemijska redukcija je metoda koja se čini učinkovita za grafenov oksid, a temelji se na elektrokemijskom uklanjanju kisikove funkcionalne skupine.

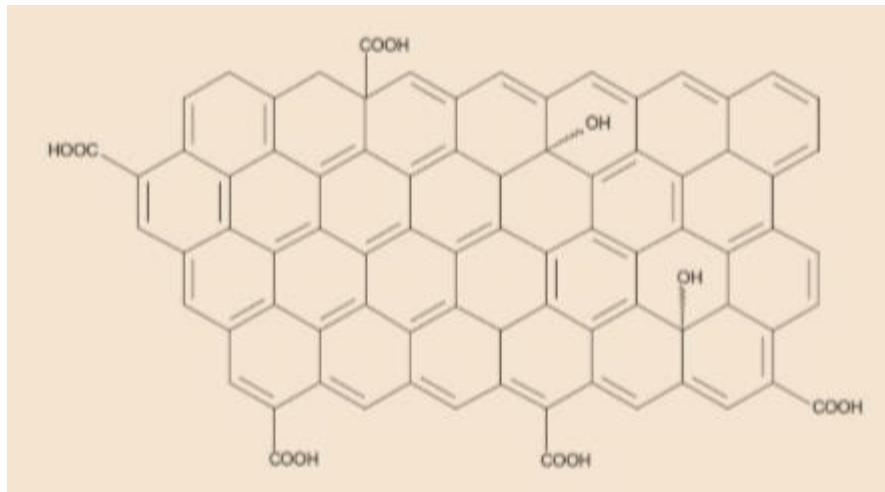
Ovakav tip redukcije može biti najbolji izbor jer je elektron zeleni redukcijski agens, koji može difundirati bilo gdje u električnim vodičima. Zbog mogućnosti provedbe elektrokemijske redukcije pri sobnim ili niskim temperaturama može se pripremiti kompozit reduciranog grafenovog oksida koji sadrži temperaturno osjetljive materijale poput biopolimera.

Shema na Slici 8. prikazuje tipični postupak elektrokemijske redukcije za redukciju GO, pri čemu se kao referentna elektroda koristi zasićena kalomel elektroda te kao protuelektroda platinska žica. Proces se provodi pri određenom konstantnom potencijalu. Kao elektroliti najčešće se koriste vodene otopine NH₄Cl, KCl i ionska tekućina [BF₄].



Slika 2.9. Ilustracija elektrokemijske redukcije GO.[9]

Čini se da je ovaj proces izuzetno djelotvoran u uklanjanju postojećih funkcionalnih skupina te samim time smanjuje potrebu za korištenjem opasnih kemijskih reaktanata. Postoje dva načina redukcije GO elektrokemijskim putem, taloženje reduciranog GO na elektrodu ili redukcija prethodno istaloženog sloja GO. U praktičnoj primjeni kao puno bolji postupak se pokazao ovaj drugi proces. Zbog široke uporabe grafena, mogućnost provedbe procesa na većoj skali je jedno od esencijalnih zahtjeva koji ovaj proces treba zadovoljavati.



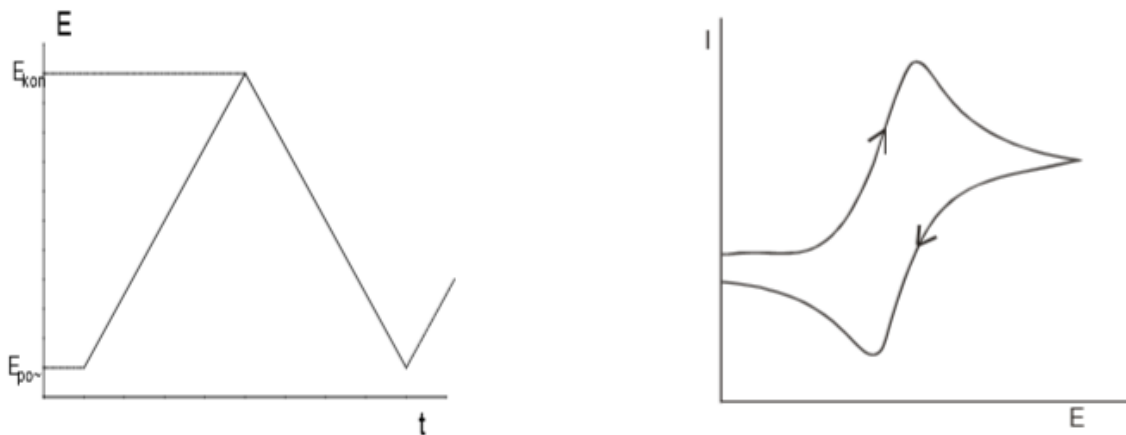
Slika 2.10. Shematski prikaz reduciranog grafenovog oksida [10]

2.6.ELEKTROANALITIČKE METODE

2.6.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV)

Elektroanalitička tehnika mjerenja, u kojoj je signal pobude linearno promjenjiv potencijal, a signal odziva struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala naziva se ciklička voltametrija.

Osnovni princip ove metode je promjena potencijala radne elektrode u određenom rasponu potencijala, odnosno od početnog do konačnog i tako unatrag (Slika 11.).



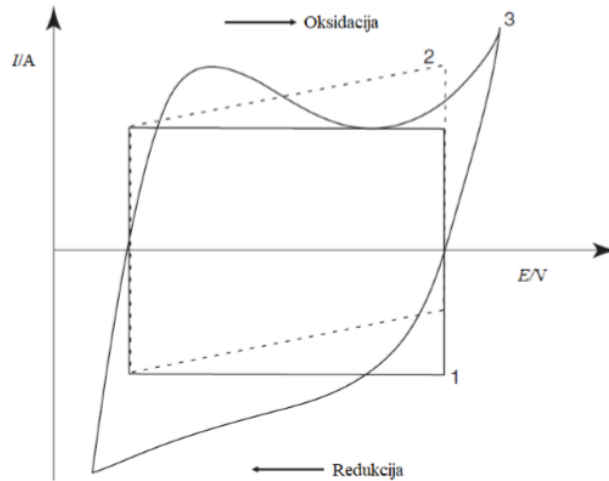
Slika 2.11. Signal pobude (gore lijevo) i signal odziva (gore desno) u cikličkoj voltametriji.

Rezultat linearne trokutaste pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi, a manifestira se kao krivulja struja-potencijal. Zbog mogućnosti brzine promjene potencijala, ovom tehniku se mogu koristiti za analizu sporih i brzih elektrodskih reakcija.

Metodom cikličke voltametrije, osim faradejskih struja, moguće je pratiti nabijanje elektrokemijskog dvosloja. U spomenutom slučaju rezultat odziva su konstantne struje pravokutnog oblika (slika 12.). Takve struje se nazivaju kapacitivne struje.

Skladištenje naboja kod superkondenzatora temelji se na nabijanju elektrokemijskog dvosloja te superkondenzator tijekom polarizacije daje odziv koji je karakterističan za elektrokemijski dvosloj. Kada se radi o specifičnim redoks reakcijama, kao što su reakcije nekih metalnih oksida i vodljivih polimera, odziv s promjenom potencijala je također konstantna struja te se zato takvi materijali nazivaju pseudokapacitivni materijali. Zbog pojave otpora u sustavu u kojem se nabija elektrokemijski dvosloj dolazi do promjene izgleda odziva. Deformira se pravokutni oblik koji je tipičan za kapacitivno ponašanje (Slika 12.).

Karakteristična pojava kod pseudokapacitivnih materijala, osim kapacitivnih struja, su strujni vrhovi.



Slika 2.12. Ciklički voltogram elektrode idealnog superkondenzator (1), kondenzatora s unutarnjim otporom(2), pseudokapacitivnog materijala (3).

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme analize uzorka cikličkom voltametrijom, ovisno o brzini prijenosa naboja može se podijeliti u više skupina:

1. Kada je prijenos naboja puno brži od difuzije, tada se ravnoteža, definirana Nernstovom jednačinom, u svakom trenutku uspostavlja.
2. Odziv je ovisan od dopremljenosti reaktanta do površine elektrode- reverzibilan proces.
3. Kada je prijenos naboja jako spor u odnosu na difuziju. S obzirom na sporu izmjenu naboja proces slijedi Butler-Volmerovu kinetiku- ireverzibilan proces.
4. Kada je mala brzina promjena potencijala, procesi se ponašaju reverzibilno. Porast brzine označava odmak od reverzibilnog ponašanja te se time proces poprima ime kvazireverzibilan proces. [4,5]

2.6.2.ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

Kada se proučavaju elektrokemijski sustavi EIS daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa te se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza.

Koriste se vrlo male amplitude pobude, u rasponu od 5 do 10 mV, koje uzrokuju minimalni pomak sustava iz stanja ravnoteže pa se za ovu metodu kaže da je nedestruktivna. Ovom metodom se može doći do informacija koje daju predodžbe elektrokemijske ćelije uz pomoć električnog ekvivalentnog kruga.

Teorija EIS je grana teorije izmjenične struje, koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije.

U teoriji istosmjerne struje otpor se definira Ohmovim zakonom koji glasi:

$$E = I \times R. \quad (2.5)$$

U teoriji izmjenične struje vrijedi analogna relacija jednadžbi (2.5):

$$E = I \times Z, \quad (2.6)$$

gdje je Z definiran kao impedancija.



Slika 2.13. AC (izmjenična struja) val za narinuti potencijal, E i rezultirajuću struju, I.

Prethodna slika prikazuje odziv struje kada se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude u rasponu frekvencija od 0,01 Hz do 100 kHz. Prikazane krivulje se razlikuju po amplitudi i pomaku u vremenu, one su izvan faze kad struja prolazi kroz kondenzator ili zavojnicu. Kada kroz otpornik prolazi izmjenična struja valovi su u fazi, a amplitude različite. [6]

Pobuda se računa po sljedećoj relaciji:

$$E(t) = E_m \sin(\omega t). \quad (2.7)$$

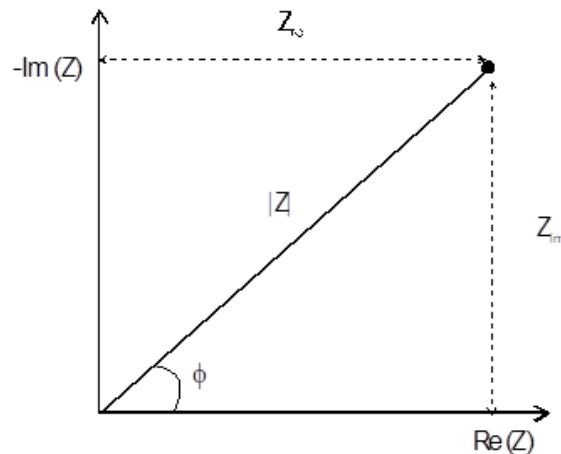
U jednadžbi (7) E_m (V) predstavlja amplitudu napona, tj. visinu izmjenično promjenjivog signala, a ω (rad/s) simbolizira kutnu frekvenciju.

Odziv se računa po sljedećoj relaciji:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi) = I_m (\cos\varphi \sin(\omega t) + \sin\varphi \cos(\omega t)). \quad (2.8)$$

u jednadžbi (8) I_m (A) predstavlja amplitudu struje, a φ fazni pomak, odnosno pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal. [7]

Impedancija se, kao i struja, može prikazati u kompleksnoj ravnini(kao na Slici 2.14.).



Slika 2.14. Prikaz impedancije u kompleksnoj ravnini

Impedancija se može izračunati kao apsolutna vrijednost po sljedećoj relaciji:

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2}. \quad (2.9)$$

Također se može izračunati i fazni kut:

$$\tan\varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{Re}}. \quad (2.10)$$

2.6.3.KRONOPOTENCIOMETRIJA

Kronopotenciometrija, elektroanalitička metoda, temelji se na mjerenju promjene potencijala elektrokemijskog sustava u ovisnosti o vremenu pri konstantnoj struji. Prolazak struje inicira reakciju na elektrodi zbog čega dolazi do promjene napona u vremenu.

Kod proučavanja superkondenzatora, kronopotenciometrija se koristi kako bi se odredilo vrijeme punjenja i pražnjenja superkondenzatora te izračunao serijski otpor superkondenzatora te otpor samopražnjenja. Uz spomenuto, navedenom elektroanalitičkom metodom može se pratiti i specifični kapacitet sa brojem ciklusa punjenja/pražnjenja.

Otpor koji se javlja pri padu napona kada superkondenzator stoji na otvorenom strujnom krugu naziva se otpor samopražnjenja

Suma svih otpora koji se javljaju, tj. suma otpora prijelazu naboja na granici faza elektroda/materijal, otpor elektrolita, otpor separatora i otpor aktivnog materijala naziva se serijski otpor. [8]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 KEMIKALIJE

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode. Korištene su sljedeće kemikalije:

- Grafenov oksid (GO)
- Kalijev klorid (KCl)
- Natrijev sulfat (Na_2SO_4)

3.2. PRIPRAVA GRAFENA

U ovom radu je korišten grafenov oksid (GO) priređen u laboratoriju Hummersovom metodom. Filtracijom GO dobiven je GO papir koji je elektrokemijskom redukcijom preveden u reducirani grafenov oksid (rGO). Dobiveni rGO papir je korišten u izradi superkondenzatora.

1. Vakuum filtracija

Iz vodene otopine grafenovog oksida (Slika 14.), potrebno je postepeno dodavati 7,11 mL otopine. Za sam postupak priprema se Büchnerov lijevak, otopina te filter papir veličine pora od 100 nm (Slika 15). Otopina se filtrira vakuum filtracijom pod tlakom do 0,5 bar (Slika 16.).

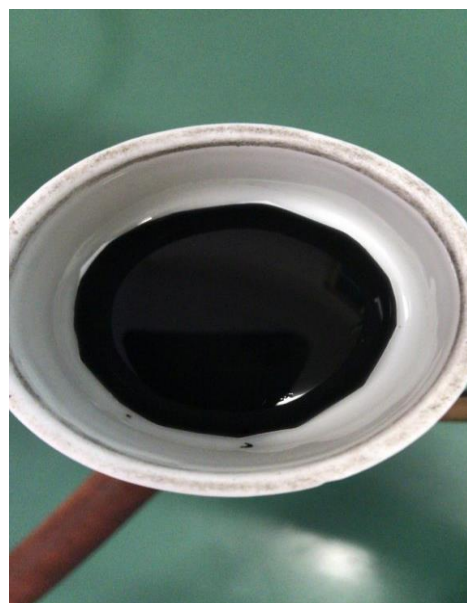
2. Postepeno dodavanje otopine omogućuje ujednačeno stvaranje listova GO papira. Parcijalnim dodavanjem otopine izbjegava se dugotrajni postupak filtracije te neujednačenost strukture listova.



Slika 3.1. Vodena otopina grafenovog oksida



Slika 3.2. Filter papir korišten pri vakuum filtraciji čija je veličina pora 100 nm



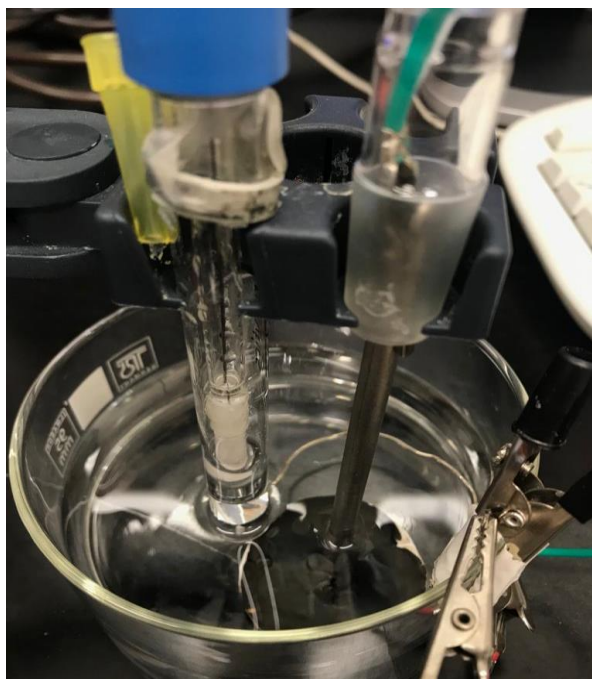
Slika 3.3. Vakuum filtracija

3. Redukcija

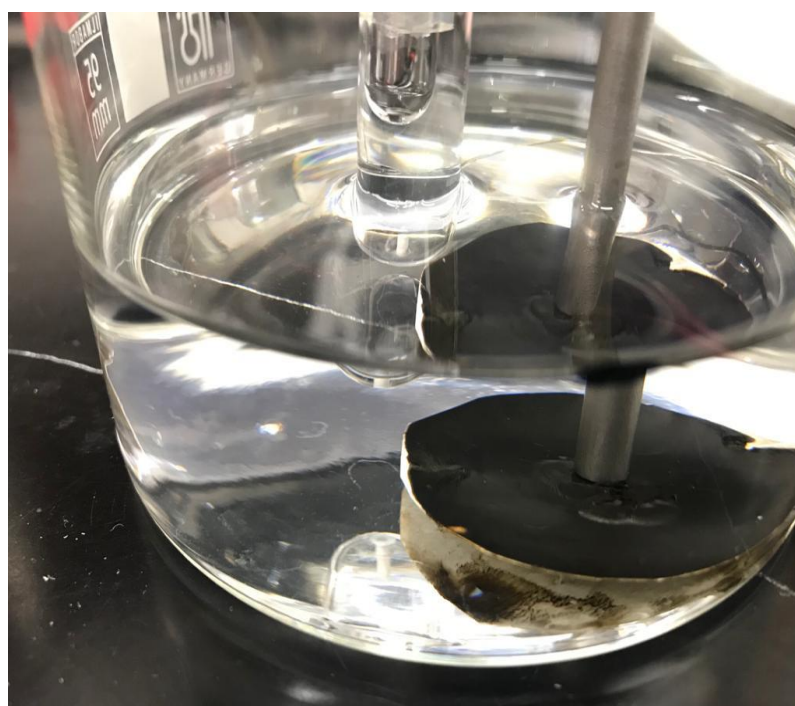
Sljedeći korak, nakon provedene filtracije, jest elektrokemijska redukcija. Redukcija se provodi 0,1 M KCl otopini uz dodatak nekoliko kapi NH_3 . Takav uzorak mora odstajati neko vrijeme, svi uzorci su barem jedno 24-satno razdoblje proveli u otopini, nakon čega slijedi sastavljanje aparature za redukciju i sam proces. Rukovanje nastalim listovima grafena je osjetljivo i potrebna je preciznost da bi se oblikovali u željeni oblik i veličinu.

Elektrokemijska redukcija provodi se posebno za svaki od listova grafena i traje nekoliko sati.

Postupak redukcije provodi se troelektrodnim sustavom pri potencijalu -1,4 V. Radna od titanija u kontaktu s GO, protuelektroda od platine te referentna elektroda.



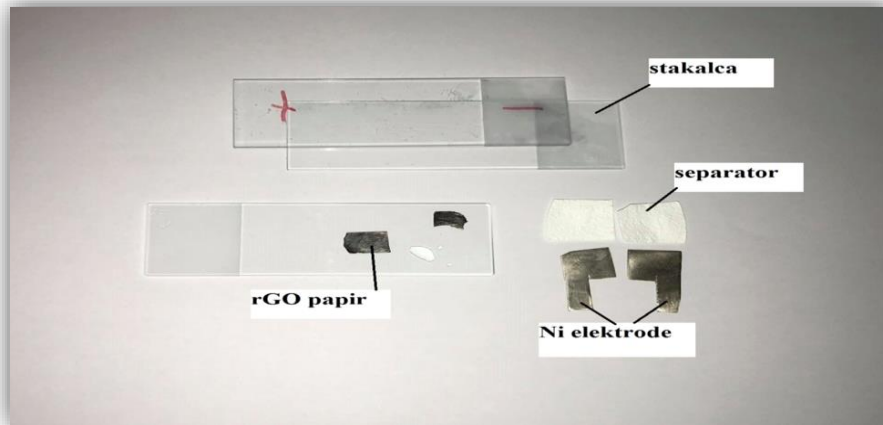
Slika 3.4. Prikaz elektrokemijske redukcije GO



Slika 3.5. Prikaz rGO papira koji je dobiven elektrokemijskom redukcijom

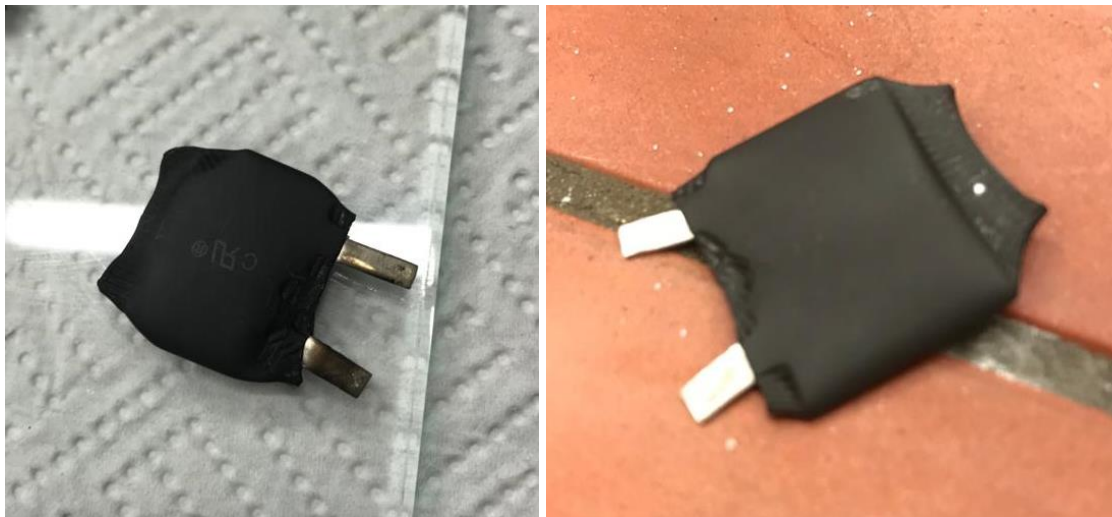
3.3. IZRADA SUPERKONDENZATORA

Kada se pripremi reducirani grafenski papir, koji je vodljiv, oblikuje se žiletom sukladno veličini elektroda. Na sljedećoj slici (Slika 20.) vidimo sustav u kojem su korištene elektrode od nikla kao strujni kolektor, staklena vlakna kao separator te rGO papir kao aktivni materijal. Sustav se ispire redistiliranom vodom.



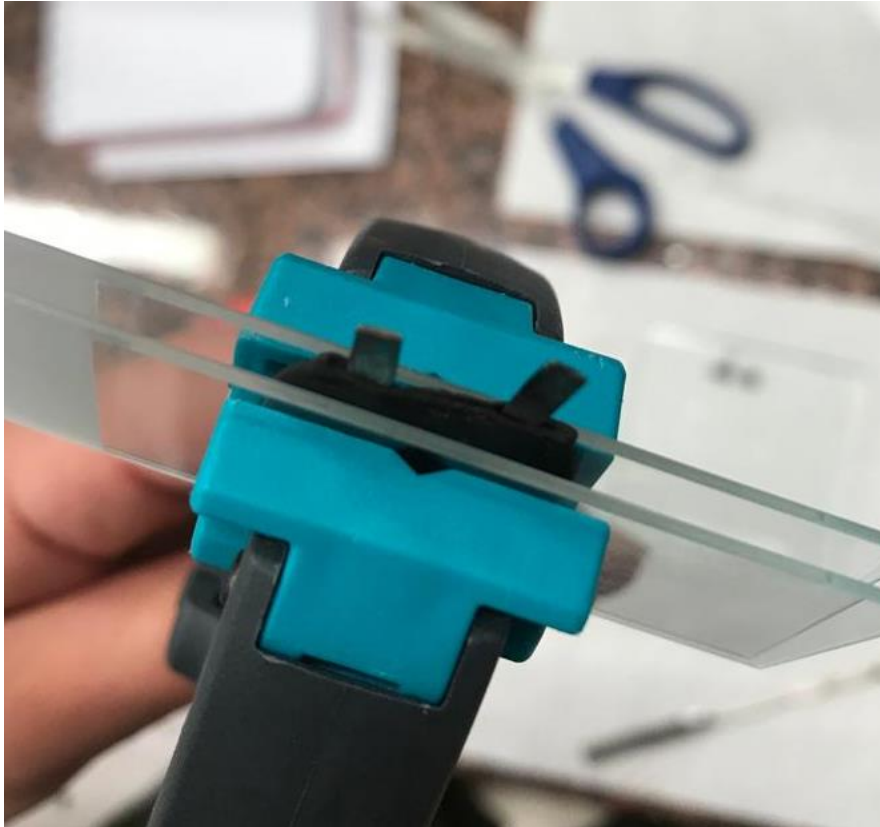
Slika 3.6. Materijali korišteni za izradu superkondenzatora

Nakon sastavljanja superkondenzator se postavlja u termoplastični polimer te izlaže toplini kako bi došlo do stezanja polimera i fiksiranja svih dijelova superkondenzatora.



Slika 3.7. Prikaz priređenih superkondenzatora

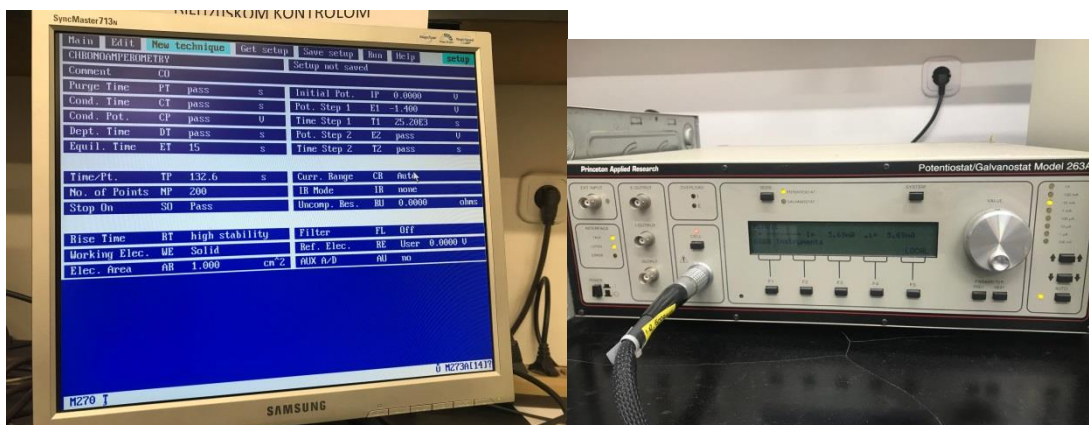
Koristeći stakalca i pritisak, smanjuje se kontaktni otpor u superkondenzatoru.



Slika 3.8. Superkondenzator izložen pritisku

3.4.ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

Provođena su elektrokemijska ispitivanja koristeći razne elektrokemijske metode.



Slika 3.9. Neki od korištenih uređaja za ispitivanja.

Ciklička voltometrija provodi se pri različitim:

- brzinama promjena potencijala: 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s
- rasponima potencijala: 0 do 1,0; 1,2; -1,0; -1,2 V.

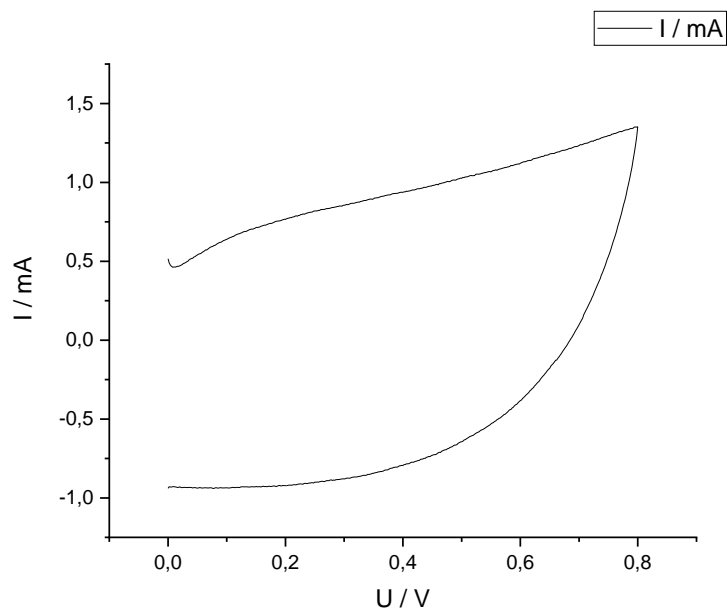
Elektrokemijska impedancijsku spektroskopija je provedena pri naponu 0,6 do 2,0 V, u rasponu frekvencija 10 mHz-100 kHz i uz izmjeničnu komponentu napona od ± 5 mV. Metoda se provodi u više faza, odnosno prije i poslije kronopotencijometrije kako bi usporedili svojstva superkondenzatora.

Sva mjerenja su rađena na dva superkondenzatora s različitom specifičnom strujom punjenja/ pražnjenja.

Tablica 3.1. Prikaz vrijednosti struja, masa materijala te specifične struje za oba superkondenzatora.

Superkondenzator	Struja, I / mA	Masa aktivnog materijala, m / mg	Specifična struja, I_s / mA mg⁻¹
<i>Superkondenzator 1</i>	0,7	1,02	0,686
<i>Superkondenzator 2</i>	0,7	0,60	1,167

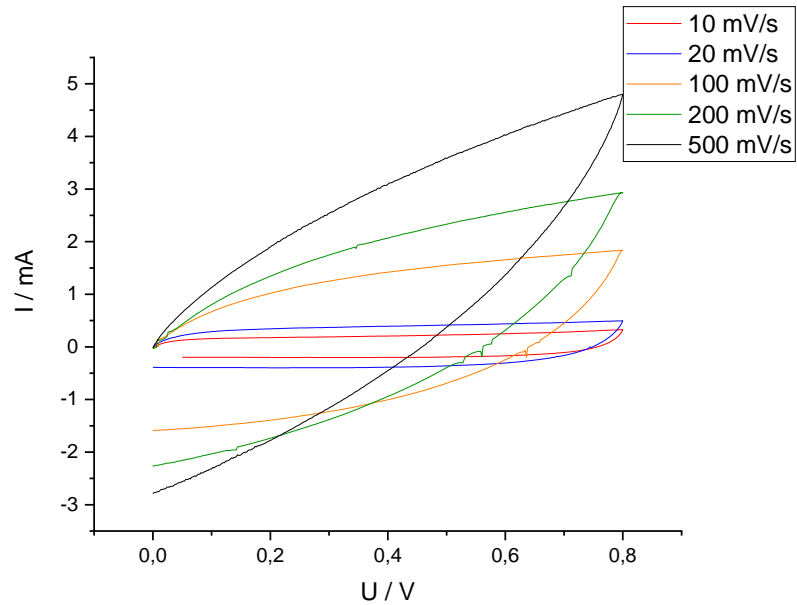
4.REZULTATI



Slika 4.1. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator 1*.

Na cikličkom voltamogramu (Slika 4.1.) prikazan je odziv zabilježen sa *Superkondenzatorom 1* brzini promjene potencijala 50 mV/s. Na grafičkom prikazu uočava se kako tijekom polarizacije elektrode u superkondenzatoru postižu visoke struje u širokom području napona.

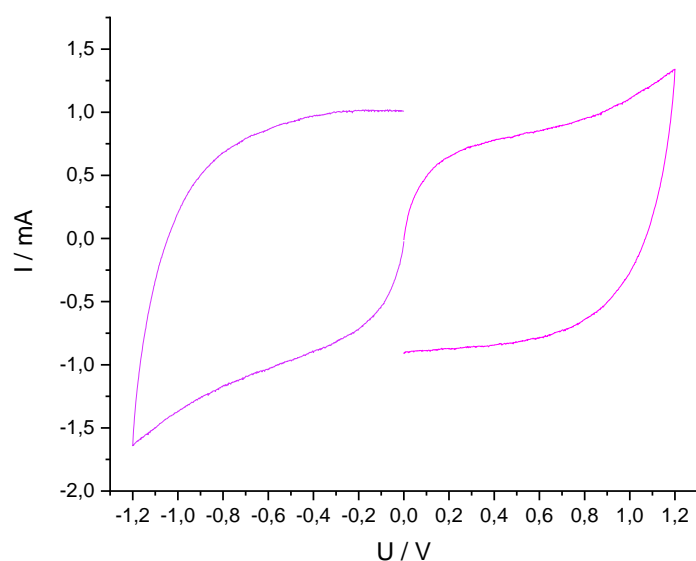
U slučaju idealnog kapacitivnog odziva očekuje se ciklički voltamogram pravokutnog oblika, međutim u ovom slučaju dolazi do određenog odstupanja što ukazuje na ireverzibilnost sustava.



Slika 4.2. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator 1*, pri različitim brzinama.

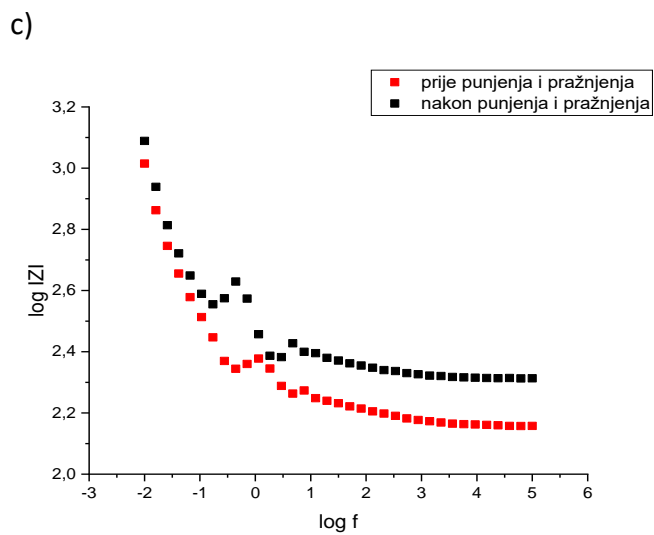
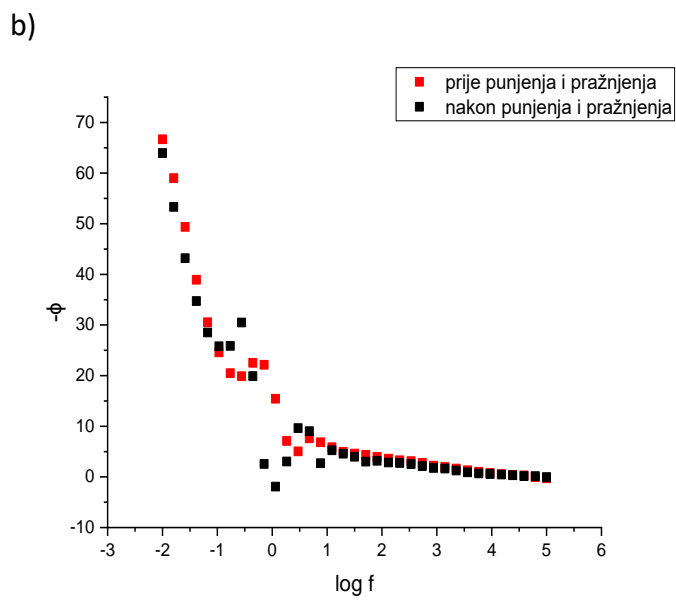
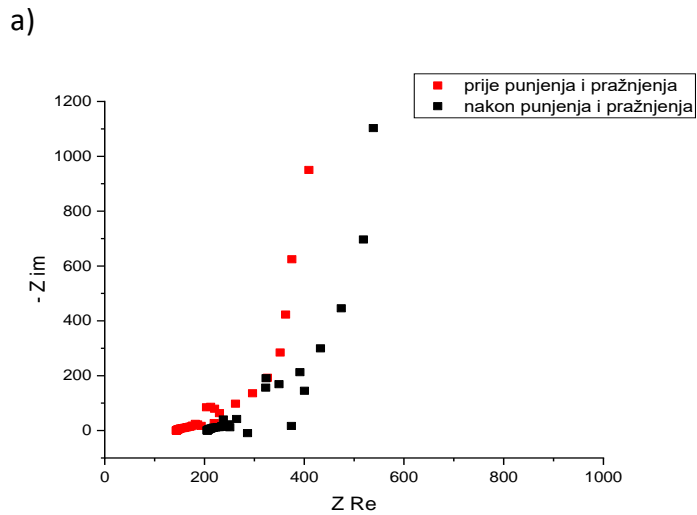
Na Slici 4.2. su prikazani ciklički voltamogrami Superkondenzatora 1 zabilježeni za različite brzine promjene potencijala gdje se uočava da se postižu različite struje u širokom području napona.

Pri većim brzinama veće su struje s promjenom potencijala te je veće odstupanje od idealnog, pravokutnog oblika.



Slika 4.3. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator 1* zabilježen uz različite polaritete elektroda

Na Slici 4.3. prikazan je ciklički voltamogram za *Superkondenzator 1* pri brzini promjene potencijala 50 mV/s. Mjerenje je provedeno uz različite polaritete elektroda. Tako su u području napona od 0 V do -1,2 V polariteti elektroda suprotni onima u području napona od 0 V do 1,2 V. To znači da je elektroda koja je u jednom području bila (+) postaje (-), a ona koja je bila (-) postaje (+). U oba slučaja je dobiven isti odziv što je bilo i za očekivati s obzirom da su obje elektrode izrađene od istih materijala.



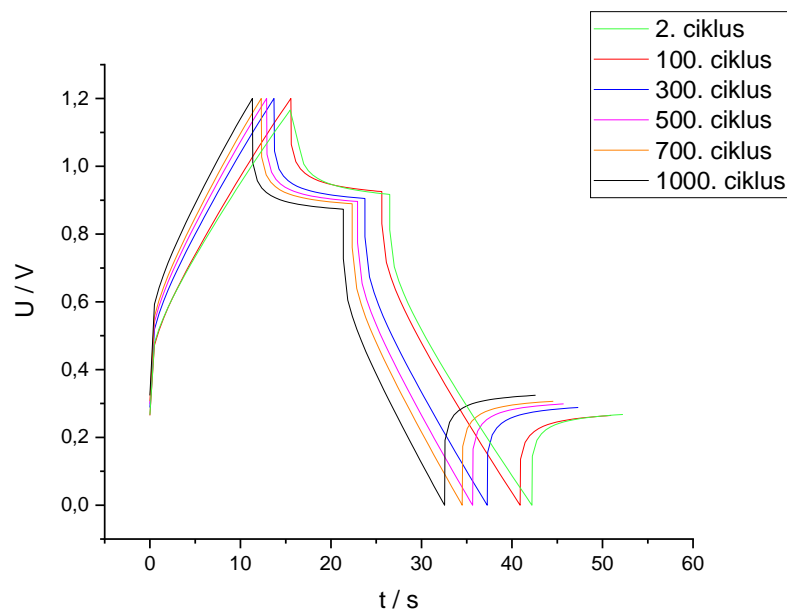
Slika 4.4. Prikaz dijagrama prije i nakon punjenja i pražnjenja superkondenzatora 1:
 a) Nyquistov prikaz, b) Bodeov prikaz, c) Bodexov prikaz.

Slika 4.4. a) prikazuje Nyquistov dijagram prije i nakon punjenja i pražnjenja Superkondenzatora 1. U području visokih frekvencija formiran je polukrug koji se može opisati sa serijskim spojem otpornika i dodatne RC komponente. RC se sastoji od paralelnog spoja otpornika i kondenzatora. Sa smanjenjem frekvencije mijenja se imaginarna komponenta impedancije, dok se realna komponenta ne mijenja značajnije.

Odziv u području niskih frekvencija opisuje kondenzator.

Slika 4.4. b) prikazuje Bodeov dijagram prije i nakon punjenja i pražnjenja superkondenzatora 1. U području visokih frekvencija, fazni kut je približno jednak nuli, jer u tom području frekvencija dominira otpornik. Opadanjem frekvencije, fazni kut raste jer sve veći utjecaj na odziv ima kapacitivno ponašanje.

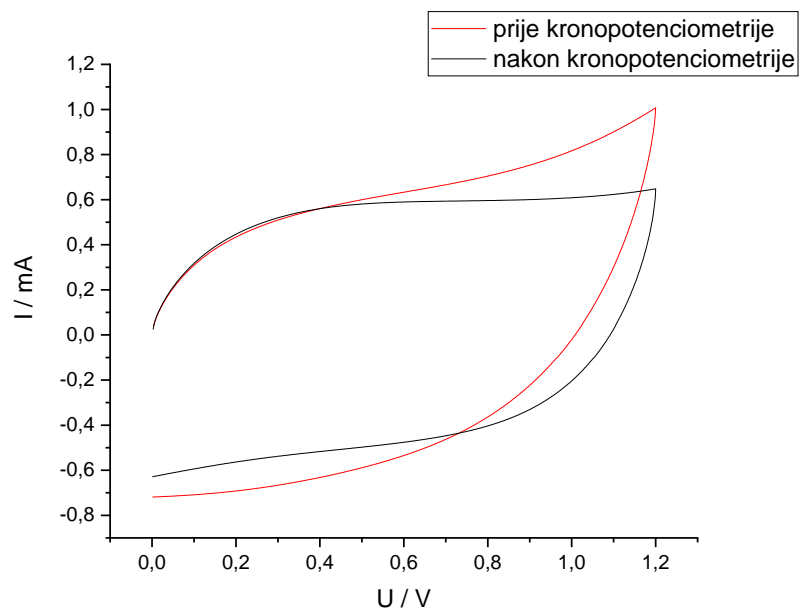
Slika 4.4. c) prikazuje Bodeov dijagram prije i nakon punjenja i pražnjenja superkondenzatora 1. Iz ovisnosti $\log |Z|$ prema \log frekvencije, uočava se više linearnih ovisnosti koje opisuju otpornike i kondenzatore u sustavu.



Slika 4.5. Grafički prikaz odziva *Superkondenzatora 1* zabilježen metodom kronopotencimetrije kod različitih ciklusa punjenja i pražnjenja.

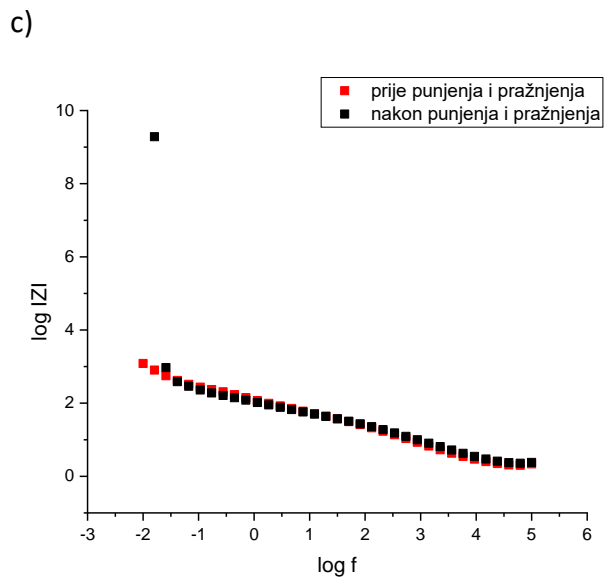
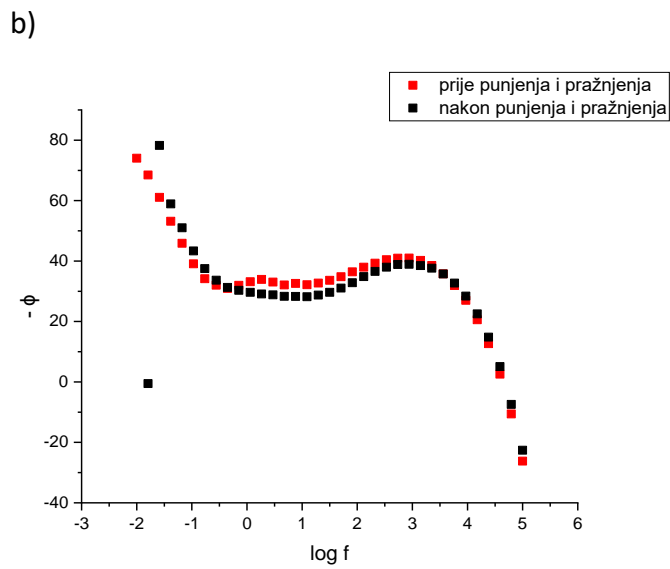
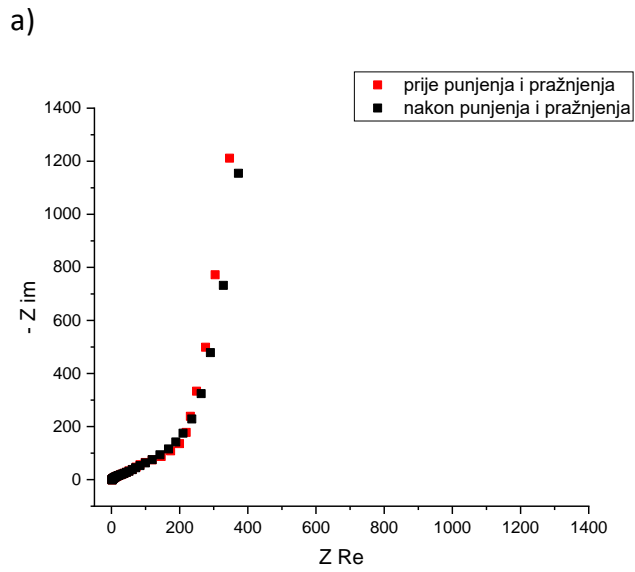
Slika 4.5. prikazuje ovisnost napona o vremenu punjenja i pražnjenja. Najprije, tijekom punjenja, dolazi do naglog skoka napona. Potom se postiže linearni rast napona od 0,6 V do 1,2 V što odgovara punjenju superkondenzatora. Nakon superkondenzator se drži na otvorenom krugu pri čemu dolazi do pada napona. Pražnjenje superkondenzatora prvo je obilježeno naglim padom napona, a potom slijedi linearni pad napona. U konačnici je prikazan napon otvorenog kruga nakon pražnjenja gdje je vidljiv porast napona.

Porastom broja ciklusa, smanjuje se vrijeme punjenja i pražnjenja, odnosno skladišti se manje naboja. Smanjeno skladištenje naboja ukazuje na narušavanje svojstava *Superkondenzatora 1*.



Slika 4.6. Ciklički voltamogram *Superkondenzatora 2* prije i poslije kronopotencijometrije.

Slika 4.6. prikazuje ciklički voltamogram pri brzini 50 mV/s, zabilježen prije i nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja za *Superkondenzator 2*.

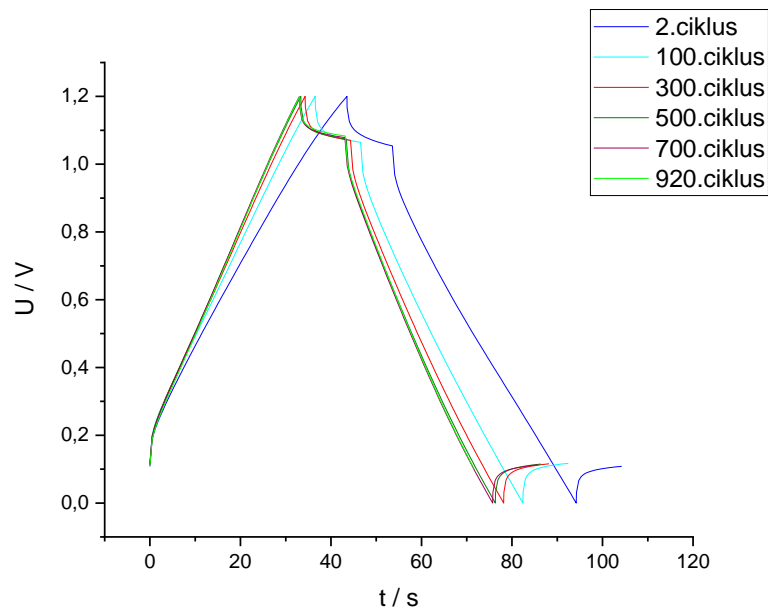


Slika 4.7. Prikaz dijagrama prije i nakon punjenja i pražnjenja *Superkondenzatora 2*:
 a) Nyquistov prikaz, b) Bodeov prikaz, c) Bodeov prikaz.

Slika 4.7. a) prikazuje Nyquistov dijagram prije i nakon punjenja i pražnjenja superkondenzatora 2. Vidimo kako se u području visokih frekvencija formira polukrug koji se može opisati sa serijskim spojem otpornika i dodatne RC komponente. RC se sastoji od paralelnog spoja otpornika i kondenzatora. Smanjenjem frekvencije dolazi do promjene imaginarne komponente impedancije, a nema značajnije promjene realne komponente. U području niskih frekvencija dobiveni odziv karakterističan za kondenzator.

Slika 4.7. b) prikazuje Bodeov dijagram prije i nakon punjenja i pražnjenja superkondenzatora 2. U području visokih frekvencija, fazni kut je približno jednak nuli jer za u tom području frekvencija dominira otpornik. Kako frekvencija pada, fazni kut raste jer sve veći utjecaj na odziv ima kapacitivno ponašanje.

Slika 4.7. c) prikazuje Bodeov dijagram prije i nakon punjenja i pražnjenja superkondenzatora 2. Iz ovisnosti $\log |Z|$ o $\log f$, uočava se nekoliko linearnih ovisnosti koje opisuju otpornike i kondenzatore u sustavu.



Slika 4.8. Grafički prikaz odziva *Superkondenzatora 2* zabilježen metodom kronopotencimetrije kod različitih ciklusa punjenja i pražnjenja.

Slika 4.8. prikazuje različite odzive, tj. različite vrijednosti napona za vrijeme punjenja i pražnjenja. Najprije, dolazi do naglog skoka napona što označava početak punjenja superkondenzatora 2. Potom se punjenje nastavlja, a očituje se linearnim rastom napona od 0,2 do 1,2 V. Nakon punjenja superkondenzator se drži na otvorenom krugu gdje napon pada. Pražnjenje obilježava prvo nagli pad napona, a potom linearni pad. Na kraju se, opet, javlja otvoreni krug gdje je vidljiv rast napona.

Porastom broja ciklusa, dolazi do smanjenja punjenja i pražnjenja, odnosno skladišti se manje naboja. Smanjeno skladištenje naboja ukazuje na narušavanje svojstva ispitanog, *Superkondenzatora 2*.

5.RASPRAVA

Kontinuirana istraživanja u području elektrokemijskih izvora energije teže prema tome da se postigne što veća ekološka prihvatljivost te da se poveća količina uskladištene energije i specifična snaga određenog izvora. Kako bi došlo do napretka u ovom području, započet je razvoj superkondenzatora. Superkondenzatori se odlikuju velikom površinom aktivnih materijala te većom snagom u odnosu na snagu koja se postiže kod baterije. Međutim, količina energije koja se može uskladištiti kod superkondenzatora je nešto niža u odnosu na količinu energije koja se može uskladištiti u bateriji.

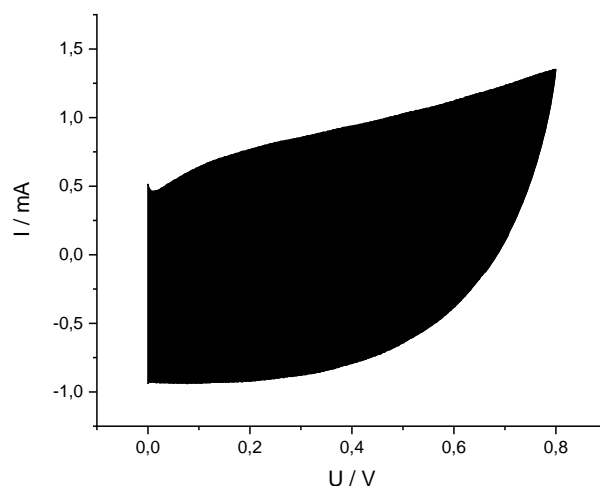
Najčešće korišteni materijali u superkondenzatorima su materijali na bazi ugljika kao što su aktivni ugljik, ugljikov aerogel, ugljikove nanocijevi, ugljikova nanovlakna te u novije vrijeme grafen i njegovi derivati. [3]

U ovom radu kao aktivni materijal je korišten elektrokemijski priređen reducirani grafenov oksid (rGO). Elektrokemijska redukcija predstavlja alternativnu metodu redukcije u kojoj se postupak provodi bez upotrebe kemikalija što ovu metodu svrstava u ekološki prihvatljive metode. Kao aktivni materijal je odabran rGO iz razloga što ga karakterizira visoka električna provodnost i velika specifična površina. Velika specifična površina osigurava skladištenje velikih količina naboja preko nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja, a dobra električna provodnost osigurava male otpore u sustavu odnosno postizanje velikih snaga (jednadžba 2.6.). [11]

U ovom radu je kao aktivni materijal za izradu superkondenzatora korišten rGO papir kojeg karakterizira trodimenzionalna struktura dobivena bez upotrebe veziva. Takvu strukturu je moguće prirediti filtracijom GO kroz filter papir te njegovom naknadnom redukcijom što je korišteno u ovom radu. Moguća je također i filtracija rGO, međutim u tom je slučaju puno teže prirediti početnu suspenziju. rGO, priređen na ovi način, posjeduje svojstva fleksibilnog i samostojećeg materijala što je dodatna prednost za primjenu ovog materijala kod skladištenja energije.

U ovom radu su ispitana i uspoređena dva superkondenzatora.

Iz cikličkog voltamograma i kronopotenciometrijskog odziva superkondenzatora može se izračunati vrijednost specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifične snage.



Slika 5.1. Grafički integrirane krivulje cikličkog voltamograma

Iz cikličkih voltamograma moguće je izračunati vrijednost kapaciteta ($C = Q/U$), tj. specifični kapaciteti za slučajeve kada je poznata masa grafena. Integriranjem krivulja cikličkih voltometrija dobije se vrijednost površine ispod krivulje koja odgovara umnošku struje i potencijala.

Iz sljedeće relacije moguće je odrediti vrijednost specifičnog kapaciteta:

$$C_s = \frac{\int_{U_{poč}}^{U_{kon}} I dU}{2vm\Delta U} \quad (5.1).$$

Gdje je C_s specifični kapacitet, I struja (A), U napon (V), $U_{poč}$ početni napon (V), U_{kon} konačni napon (V), m masa aktivnog materijala (g), v brzina promjene potencijala (V/s), ΔU razlika napona početne i konačne vrijednosti (V).

Tablica 5.1. Prikaz izračunatih vrijednosti specifičnog kapaciteta koje su dobivene iz cikličkog voltamograma (Slika 4.2., Slika 4.6.) prema izrazu 5.1. za oba superkondenzatora

SUPERKONDENZATOR	Ciklički voltamogram	Brzina promjene potencijala, $v / mV s^{-1}$	Masa grafena, m / mg	Kapacitet, $C_s / mF mg^{-1}$
<i>Superkondenzator 1</i>	Slika 4.1.	50	1,02	14,61
<i>Superkondenzator 1</i>	Slika 4.2.	10	1,02	17,72
<i>Superkondenzator 1</i>	Slika 4.2.	20	1,02	16,83
<i>Superkondenzator 1</i>	Slika 4.2.	100	1,02	9,79
<i>Superkondenzator 1</i>	Slika 4.2.	200	1,02	6,07
<i>Superkondenzator 1</i>	Slika 4.2.	500	1,02	7,27
<i>Superkondenzator 2</i>	Slika 4.6.-prije	50	0,60	16,65
<i>Superkondenzator 2</i>	Slika 4.6.-poslije	50	0,60	15,35

Iz grafičkih prikaza cikličkih voltamograma očituje se dobro kapacitivno ponašanje za oba superkondenzatora. Javljaju se struje u širokom području napona. Dobiveni odziv odstupa od idealnog odziva [3] što je posljedica unutarnjeg otpora superkondenzatora. Stoga se može zaključiti da zbog otpora prisutnih u sustavu dolazi do smanjenja reverzibilnosti odziva.

Iz vrijednosti kapaciteta, za *Superkondenzator 1*, vidimo da porastom brzine promjene potencijala dolazi do narušavanja svojstava, odnosno sve većeg odstupanja od pravokutnog oblika.

Usporedbom vrijednosti kapaciteta za dva superkondenzatora (Tablica 5.1.) zaključujemo da bolja svojstva pokazuje *Superkondenzator 2* kod kojeg su dobivene nešto veće vrijednosti specifičnog kapaciteta ($16,65 F g^{-1}$ u odnosu na $14,62 F g^{-1}$). Specifični kapacitet pada s porastom brzine promjene potencijala što znači da se kod većih brzina uspijeva iskoristiti manji dio aktivnog materijala. Specifični kapacitet također pada nakon što je superkondenzator izložen 1000 ciklusa punjenja/ pražnjenja s $17,72 F g^{-1}$ na $7,27 F g^{-1}$.

Mjerenja provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (Slika 4.4., Slika 4.7.) ukazuju na dobro kapacitivno ponašanje priređenih superkondenzatora što se uočava iz značajne promjene imaginarne komponente impedancije u području niskih frekvencija i male promjene realne komponente impedancije. Fazni kut pri najnižim frekvencijama dostiže vrijednost 70-80 stupnjeva što također ukazuje na kapacitivno ponašanje. U području visokih frekvencija uočava se polukrug čiji otpori odgovaraju otporu elektrolita (R_{el}) i otporu prijenosa naboja (R_{ct}) s time da je R_{el} zabilježen kod većih frekvencija. Iz Nyquistovog prikaza se uočava da je otpor elektrolita puno veći za *Superkondenzator 1* što ide u prilog zaključku da je izvedba ovog superkondenzatora lošija u odnosu na *Superkondenzator 2*.

Metodom kronopotencijometrije, provedeno je 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja uz konstantnu struju za oba superkondenzatora. Rezultat odziva prikazan je na Slici 4.5. za *Superkondenzator 1*, a na Slici 4.8. za *Superkondenzator 2*. Linearna ovisnost napona o vremenu ukazuje da su priređeni superkondenzatori dobrih svojstava.

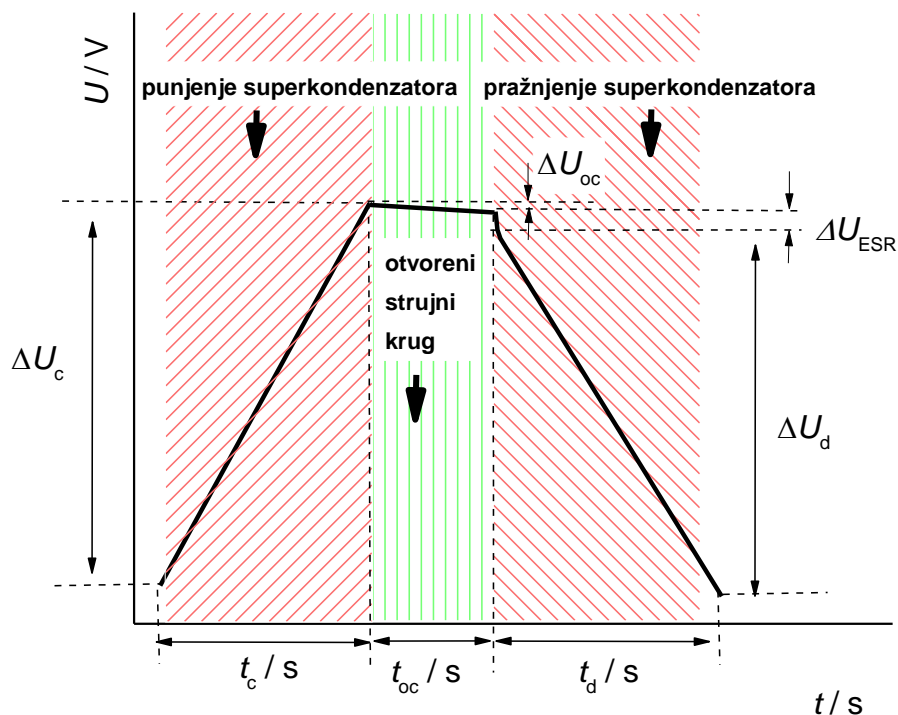
Specifični kapaciteti se računaju prema sljedećoj relaciji:

$$C_s = \frac{I \cdot t_d}{\Delta U_d \cdot m} \quad (5.2)$$

gdje je I struja (mA) pri kojoj se provodi kronopotencijometrija, t_d vrijeme pražnjenja (s), ΔU_d pad napona tijekom pražnjenja (V), m masa aktivnog materijala, grafena (mg).

Ova metoda također ukazuje na bolja svojstva su kod *Superkondenzatora 2* (Tablica 5.2). Ovaj rezultat nije u skladu s očekivanjem s obzirom da su tijekom ispitivanja Superkondenzatora 2 korištene veće specifične struje pa su se očekivale manje vrijednosti specifičnog kapaciteta. Pretpostavlja se da je razlog ovom ponašanju bolja i preciznija izvedba *Superkondenzatora 2*.

Tijekom procesa punjenja/pražnjenja superkondenzator se, nakon što je napunjen neko vrijeme, drži na potencijalu otvorenog kruga. Pri tome dolazi do pada napona. Pad napona se javlja iz razloga jer superkondenzator nije napunjen do kraja zbog pada napona tijekom punjenja te zbog lokalnog kratkog spoja ili zbog nečistoća koje troše naboj na elektrodi.



Slika 5.2. Shematski prikaz odziva dobivenog metodom kronopotencimetrije, procesi punjenja i pražnjenja i fizikalnih veličina koje obilježavaju dobiveni odziv. (U_R –nominalni napon (V), t_c –vrijeme punjenja (s), t_{oc} –vrijeme otvorenog kruga kondenzatora (s), U_c –rast napona tijekom punjenja (V), ΔU_D –pad napona tijekom pražnjenja (V), U_{oc} –pad napona kod otvorenog kruga (V), U_{ESR} –pad napona tijekom prisustva ekvivalentnog serijskog otpora (V) i t_d –vrijeme pražnjenja (s)).

Kako bi se usporedila dva superkondenzatora, *Superkondenzator 1* i *Superkondenzator 2*, potrebno je osim kapaciteta izračunati specifičnu energiju i specifičnu snagu. Rezultat odziva metodom kronopotencimetrije prikazan je na Slici 4.5 za *Superkondenzator 1*, a na Slici 4.8. za *Superkondenzator 2*. Utvrđeno je da se veća specifična energija i veća specifična snaga postiže kod Superkondenzatora 2.

Specifična energija računa se po relaciji (2.5), a specifična snaga po relaciji (2.6).

Tablica 5.2. Prikaz izračunatih vrijednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifične snage za oba superkondenzatora na temelju rezultata dobivenih metodom kronopotencimetrije (Slika 4.5.,Slika 4.8.) metode kronopotencimetrije. Specifična struja pri kojoj se provode mjerenja za *Superkondenzator 1* je $0,69 \text{ A g}^{-1}$, odnosno $1,17 \text{ A g}^{-1}$ za *Superkondenzator 2*.

SUPERKONDENZATOR	Broj ciklusa	Specifična struja punjenja/pražnjenja	Specifični kapacitet, C_s (F g^{-1})	Specifična energija, W (Wh kg^{-1})	Specifična snaga, P_m (kW kg^{-1})
<i>Superkondenzator 1</i>	2.	$0,69 \text{ A g}^{-1}$	14,18	2,84	2,36
	100.		14,71	2,94	2,25
	300.		19,19	3,84	1,90
	500.		12,67	2,53	1,83
	700.		14,16	2,83	1,77
	1000.		11,44	2,29	1,65
<i>Superkondenzator 2</i>	2.	$1,17 \text{ A g}^{-1}$	31,00	6,20	3,82
	100.		29,65	5,93	3,65
	300.		26,38	5,28	3,50
	500.		23,18	4,64	3,36
	700.		24,56	4,91	3,23
	920.		12,68	2,54	3,00

6.ZAKLJUČAK

- U ovom radu uspješno su priređeni superkondenzator s rGO papirom kao aktivnim materijalom

Za *Superkondenzator 1* ($m(\text{rGO})=1,02$ mg) dobivene su sljedeće karakteristike:

specifični kapacitet, $C_s = 19,19 \text{ F g}^{-1}$,

specifična energija, $W = 3,84 \text{ Wh kg}^{-1}$,

specifična snaga, $P_s = 2,36 \text{ kW kg}^{-1}$.

Za *Superkondenzator 2* ($m(\text{rGO})=0,60$ mg) dobivene su sljedeće karakteristike:

specifični kapacitet, $C_s = 31,00 \text{ F g}^{-1}$,

specifična energija, $W = 6,20 \text{ Wh kg}^{-1}$,

specifična snaga, $P_s = 3,82 \text{ kW kg}^{-1}$.

- *Superkondenzator 2* ima bolja svojstva od *Superkondenzatora 1* zbog izrazito većeg specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifičnu snagu
- Reducirani grafenov oksid pokazuje dobra kapacitivna svojstva te je kao takav pogodan za primjenu kao aktivni materijal u superkondenzatorima
- Superkondenzatori sastavljeni tijekom ovog rada , po svojim karakteristikama odgovaraju području superkondenzatora u Ragoneovom dijagramu što je i bio cilj ovog rada

7. LITERATURA

- [1] Dan Li, Richard B. Kaner, Graphene-Based Materials, Science 320 (2008.)1170-1171
- [2] M. Wissler, Journal of Power Sources 156 (2006)142-150
- [3] G. Ljubek, M. Kraljić Roković, Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima, Kem. Ind. 68 (2019) 507-520
- [4] M.Kraljić Roković, Ciklička voltometrija, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [5] I. Krošl, I. Peran, G. Radić, Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama, Rad nagrađen rektorovom nagradom, FKIT, 2016.
- [6] Ž. Petrović, Reakcija razvijanja vodika- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS),2016., Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [7] M. Kraljić Roković, predavanje Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [8] K. Vesić, Simetrični superkondenzatori temeljeni na grafenskim hidrogelovima,Završni rad, 2018., Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [9] Xiayu Feng, Wufeng Chen, Liefeng Yan, Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials 6 (2016) 80106-80113
- [10] N. Stankir, Izrada i karakterizacija superkondezatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Završni rad,2015., Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [11] G. Wang, X. Sun, F. Lu, H. Sun, M. Yu, W. Jiang, C. Liu, J. Lian, Flexible Pillared Graphene-Paper Electrodes for High-Performance Electrochemical Supercapacitors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (201.) 452-459
- [12] M. Cvetić, L. Moržan, Primjena samostojećeg grafenskog papira u elektrokemijski izvorima energije, Vježbe iz inženjerstva materijala, 2020., Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

8. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Danijela Jurić Kaćunić

██

██

Osnovna škola: Osnovna škola „Visoka“, Split

Srednja škola: III. gimnazija, Split

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij (2017.-)

Strani jezici: Aktivno poznavanje engleskog jezika

Ostale vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu, Originu i MatLabu

Radno iskustvo:

- Stručna praksa: Nastavni Zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije
- Rad u turizmu i ugostiteljstvu, srpanj 2019. – rujan 2019.