Priprava i karakterizacija kompozita MnO2/grafen za primjenu u superkondenzatorima

Lutvica, Alen

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:016973

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni diplomski studij

Alen Lutvica

Priprava i karakterizacija kompozita MnO_2/grafen

za primjenu u superkondenzatorima

D I P L O M S K I R A D

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

Članovi ispitnog povjerenstva:
Doc. . dr. sc. Marijana Kraljić Roković
Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić
Dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, studeni 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, doć. dr. sc Marijani Kraljić Roković na stručnom vođenju rada, korisnim savjetima i uputama, konstruktivnim diskusijama, ugodnom druženju te praktičnom iskustvu koje sam stekao kroz rad u laboratoriju.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić na angažmanu oko korištenih kemikalija te ispitivanja metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Zahvaljujem dipl. ing. chem. Denisu Sačeru na tehničkoj pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada te korisnim savjetima koji su mi pomogli.

Zahvaljujem svojim roditeljima na iznimnoj potpori i velikom razumijevanju koje su mi pružali tijekom čitavog školovanja i studiranja. Ovaj rad predstavlja ujedno i njihovo postignuće.

Sadržaj

Sažetak 3
Abstract 4
1. UVOD 5
2. TEORIJSKE OSNOVE 6
2.1. Superkondenzatori 6
2.1.1. Superkondenzatori temeljeni na elektrokemijskom dvosloju 8
2.1.2.Pseudokondenzatori 11
2.2. Manganov dioksid 13
2.3. Grafen 15
2.4. 17
Metode ispitivanja 17
2.4.1. Ciklička voltametrija 17
2.5. Kronoamperometrija 24
2.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 25
3. EKSPERIMENTALNI DIO 32
3.1. Priprema grafena 32
3.2. Priprema manganovog oksida na grafen modificiranoj elektrodi 35
3.3. Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja pripremljenih elektroda 35
4. REZULTATI 38
4.1. Rezultati dobiveni ispitivanjem grafen modificiranih elektroda 38
4.2. Rezultati dobiveni ispitivanjem MnO_2 sintetiziranog na elektrodama modificiranim grafenom 44
4.3. Rezultati dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) 53
5. DISKUSIJA 54
6. ZAKLJUČAK 65
7. LITERATURA 66

Sažetak

U ovome radu su pripremljene i okarakterizirane elektrode grafena i kompozita grafen/manganov oksid. Grafen je pripremljen redukcijom grafen oksida s $NaBH_4$. Dobiveni produkt je nanesen na površinu staklastog ugljika sam (GBV1, GBV2) ili u kombinaciji s vezivom (GV2, GV3). Količina grafena koja je nanesena je varirala s ciljem da se utvrdi ovisnost svojstva elektrode o količini nanesenog materijala. Ispitivanje grafenom modificirane elektrode je provedeno metodom cikličke votametrije u 0,5 mol dm^{-3} otopini Na_2SO_4, te pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Prilikom ispitivanja elektrode metodom cikličke voltametrije u svim slučajevima dobivena je gotovo konstantna struja po potencijalu što ukazuje na dobra kapacitivna svojstva. Veći specifični kapaciteti su dobiveni u slučajevima kada nije korišteno vezivo. Na grafen modificiranim elektrodama provedena je kronoamperometrijska depozicija MnO_2 Dobiveni kompoziti su ispitani metodom cikličke voltametrije u 0,5 mol dm^{-3} otopini Na_2SO_4 te u otopini iz koje je provedena sinteza odnosno u prisutnosti Mn^{2+} iona. U svim slučajevima su dobivena dobra pseudokapacitivna svojstva te su dobiveni nešto veći kapaciteti u otopini $MnSO_4$ u odnosu na Na_2SO_4 otopinu. Različito ponašanje je posljedica razlike u veličini kationa koji se interkalira tijekom redoks reakcije. Veće vrijednosti specifičnih kapaciteta su također dobivene za tanje slojeve manganovog oksida te kod grafen modificiranih elektroda kod kojih je korišteno vezivo. Dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta su se kretale u rasponu od 324-51 Fg^{-1}.

Ključne riječi: grafen, manganov oksid, superkondenzatori.

Abstract

In this work samples of graphene and graphene/manganese oxide were prepared and characterised. Graphene was prepared by graphene oxide reduction using $NaBH_4$. The obtained product was applied to the glassy carbon surface with or without the binder. The amount of graphene is varied in order to find out the dependence of properties on the amount of active material. The electrodes prepared in this manner were tested by cyclic voltammetry method in 0.5 mol dm^{-3} Na_SO_4 solution and by scanning electronic microscopy (SEM). In all cases good capacitive properties were obtained. Higher capacitance was obtained when no binder was used.

The graphene modified electrode was used as a support for chronoamperometry deposition of MnO_2. The obtained electrodes were examined by cyclic voltammetry method in 0.5 mol dm^{-3} Na_SO_4 and 0.25 mol dm^{-3} $MnSO_4$ solution whereat good pseudocapacitive properties were obtained in both systems. Due to the smaller Mn^{2+} size a higher amount of cations is intercalated within the layer and higher pseudocapacitive values are obtained in $MnSO_4$ solution. Additionally, higher pseudocapacitive values of MnO_2 are obtained for thinner layers and when graphene with binder was used. The obtained specific capacitance values ranges between 324 and 51 F g^{-1}.

Keywords: graphene, manganese oxide, supercapacitors.

1. UVOD

Što se tiče iskorištavanja prirodnih resursa zahtjevi današnjice su iznimno strogi. Tehnologija fosilnih goriva koja još i dan danas pokreće motore nije više održiva i stoga se javljaju zahtjevi za uključivanje obnovljivih izvora energije u svakodnevnicu društva. Slijedeće ključno pitanje u dinamičnim sustavima je pohrana energije uz veću snagu. U dosadašnjim tehnologijama su se koristili kondenzatori malih energija i baterije manjih snaga zbog čega su razvijeni superkondenzatori koji u današnje doba mogu doseći kapacitete i od nekoliko tisuća Farada. Superkondenzatori su interesantni zato jer mogu u kratkom vremenu isporučiti velike količine energije uz kratke ciklus punjenja i pražnjenja. Superkondenzator može snagu pohraniti nabijanjem elektrokemijskog dvosloja, pseudokapacitivnošću ili kombinacijom. Nabijanje elektrokemijskog dvosloja karakteristično je za ugljične materijale velike specifične površine. S druge strane pseudokapacitivnost pokazuju oksidi metala poput RuO_2 koji je skup i neprihvatljiv za okoliš i MnO_2 čije su karakteristije lošije, ali je dostupan u izobilju i nije štetan za okoliš.

Kako bi se svojstva superkondenzatora poboljšala često se koriste nanostrukturirani materijali poput grafena ili ugljikovih nanocijevi. U posljednje vrijeme raste interes u znanstvenoj zajednici za grafen zbog njegovih izvrsnih električnih, temperaturnih, mehaničkih svojstava. Grafen je po svojoj strukturi molekula u kojoj su ugljikovi atomi povezani sp^2 vezama u dvodimenzionalan sloj debljine jednog atoma.

Cilj ovog rada bio je priprava kompozita manganovog oksida i grafena. Grafen u kompozitu imao je ulogu poboljšanja elektronske vodljivosti kao i dobivanje porozne strukture oksida koja omogućava olakšanu uzmjenu iona uključenih u redoks reakciju. Modificiranje kompozita na ovaj način bi trebalo povećati stupanj reverzibilnosti redoks reakcije te stupanj iskorištenja materijala. [1] Poznato je da je kod pseudokapacitivnih reakcija iskorišten samo površinski sloj materijala.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Superkondenzatori

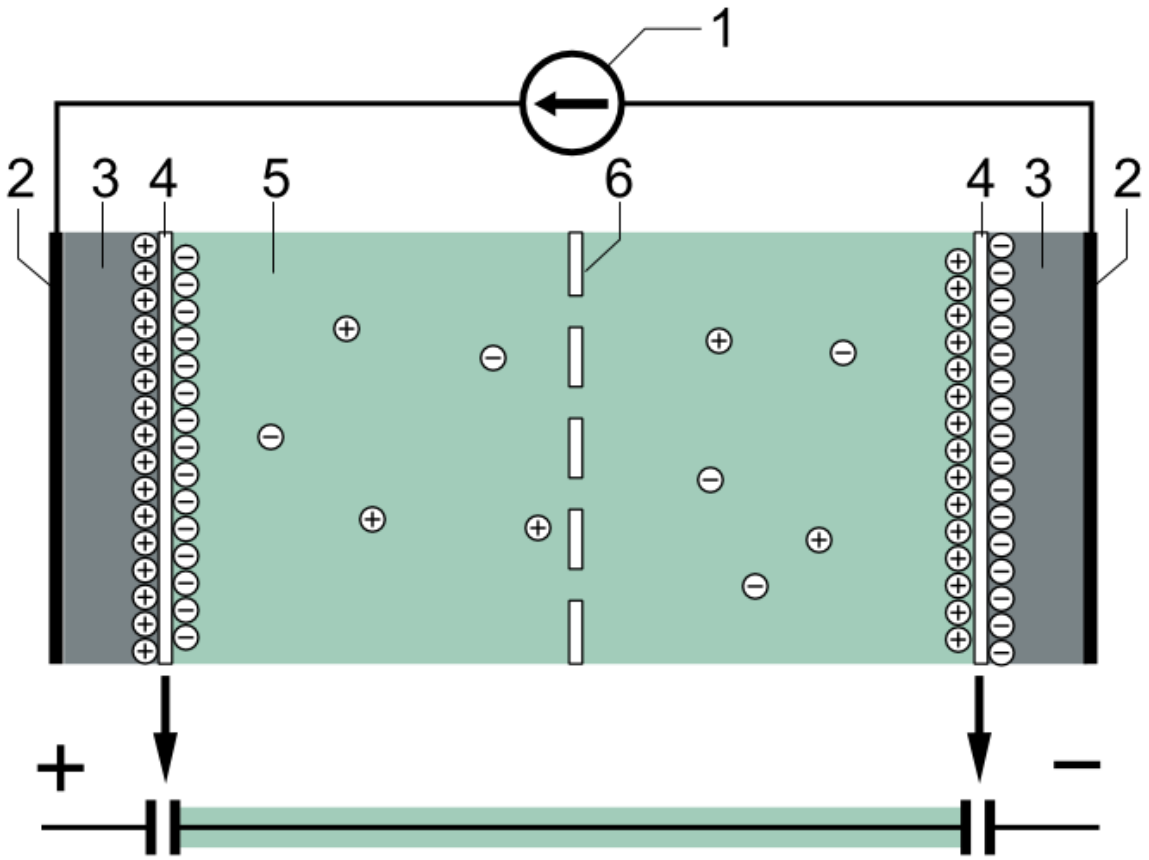
Superkondenzator (ili ultrakondenzator) jest kondenzator iznimno visokog kapaciteta. Usporedbe radi, konvencionalni ili elektrolitički kondenzatori postižu kapacitete od nekoliko μF, dok za radno područje napona 1,2 V superkondenzator može postići kapacitet reda veličine 10,000 F. Također u odnosu na njih imaju 10 do 100 puta veću količinu energije po jedinici mase ili volumena. Mogu se napuniti ili isprazniti mnogo brže od punjivih baterija kao i izdržati veći broj ciklusa punjenje/pražnjenje od istih. Međutim, da bi kondenzator posjedovao istu količinu energije kao i baterija mora biti do deset puta veći. Na taj način superkondenzatori predstavljaju svojevrsni „most“ po karakteristikama specifične snage i energije između elektrolitičkih kondenzatora i punjivih baterija. Superkondenzatori se od kondenzatora razlikuju i po tome što umjesto krutog elektrolita koji služi kao katoda, u sebi imaju tekući elektrolit koji služi kao vodič iona. Pri proizvodnji superkondenzator se polarizira pasivno, spajanjem asimetričnih elektroda, ili aktivno, tako što se narine vanjski potencijal.

Osnovna podjela superkondenzatora je na EDLC superkondenzatore i na elektrokemijske pseudokondenzatore te na hibridne, koji su kombinacija jednih i drugih:

1. EDLC-i (Electric Double Layer Capacitor) se sastoje od dvaju elektroda koje se rade od aktivnog ugljika i njegovih derivata poput grafena, ugljikovih nanocijevi i sl. Na granici faza između jedne takve elektrode i elektrolita formira se Helmholtzova ravnina na kojoj se odvajaju pozitivni i negativni naboji. Na taj način dvosloj se ponaša poput kondenzatora razmaka između elektroda reda veličine nekoliko Angströma a budući da je kapacitet obrnuto proporcionalan razmaku između elektroda postiže se veoma veliki kapacitet
2. Elektrokemijski pseudokondenzatori prave se od vodljivih polimera ili oksida prijelaznih metala. Manjeg su kapaciteta od EDLC uređaja. Na granici faza se razdvajanje naboja odvija zbog Faradayskog prijenosa naboja, koji može biti redoks reakcija, elektroapsorpcija ili interkalacija
3. Hibridni superkondenzatori kombiniraju prednosti EDLC-a i pseudokondenzatora tako što se napravi asimetrični superkondenzator sastavljen od dvije elektrode od različitih

materijala, ili se naprave dvije elektrode od kojih se svaka sastoji od kompozita ugljika sa polimerom ili metalnim oksidom

Superkondenzatori su manje pogodni za dugoročno spremanje i čuvanje energije poput baterija, a više su pogodni za veliki broj ciklusa punjenje/pražnjenje u nekom vremenu. Iz tog razloga se koriste u dizalima, automobilima, autobusima, gdje im je svrha regenerativno kočenje ili kratkotrajno skladištenje energije. Manje jedinice se mogu koristiti u računalima kao statični RAM, tj. SRAM uređaji.



Slika 2.1. Tipična konstrukcija superkondenzatora: 1) Izvor struje, 2) Kolektor, 3) Polarizirana elektroda, 4) Helmholzov dvosloj, 5)Elektrolit sa pozitivnim i negativnim ionima, 6) Separator

Svaki superkondenzator se sastoji od kolektora, elektrode, elektrostatskog dvosloja, elektrolita i separatora koji su spojeni na vanjski izvor napona. Elektrode su mehanički odvojene separatorom koji je propusan za ione, ali ne smije biti propusan za električnu struju.

Prilikom polarizacije na svakoj se elektrodi skuplja sloj iona suprotno nabijenih od elektrode, što znači da će se na pozitivno nabijenoj elektrodi nakupiti sloj negativno nabijenih kationa, a analogno tome će se na pozitivno nabijenoj elektrodi nakupiti kationi.

U superkondenzatoru spojenom na vanjski strujni krug svaka se elektroda ponaša kao zaseban kondenzator te je se ukupan kapacitet računa kao serijski spoj tih kondenzatora:

$$C_{uk} = \frac{C_1 * C_2}{C_1 + C_2} \tag{2.1}$$

Prema tome, u asimetričnom kondenzatoru, u kojemu su elektrode od istog materijala pa imaju jednak kapacitet, dobivamo da će kapacitet kondenzatora biti jednak polovici kapaciteta pojedinačne elektrode,tj. $C_{uk} = 0{,}5C_1$. U slučaju asimetričnih elektroda, ako je kapacitet jedne elektrode puno manji od kapaciteta druge elektrode, ukupni kapacitet će biti po iznosu bliži manjoj elektrodi, drugim riječima $C_1 \ll C_2$, $C_{uk} \approx C_1$

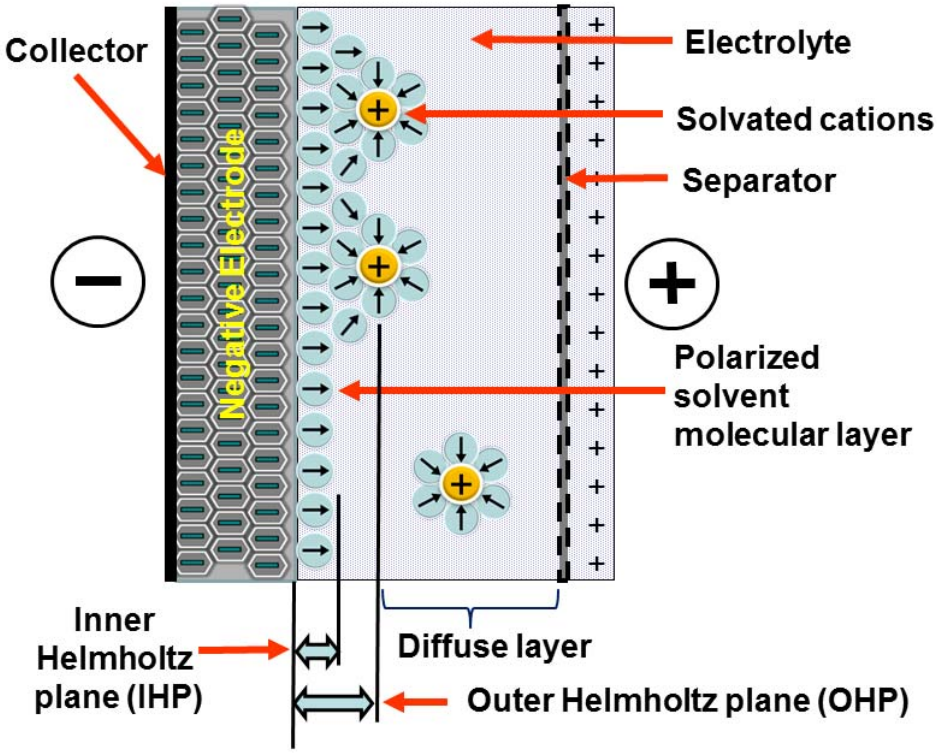
U superkondenzatoru, za razliku od elektrolitskog kondenzatora ne postoji dielektrik u klasičnom smislu kao zaseban element pomoću kojeg se odvija spremanje naboja. Taj proces će se u ovom slučaju odvijati prema jednom od dva načela, i to:

- EDLC, ili načelo spremanja energije u Helmholtzovoj ravnini
- Pseudokapacitet, ili načelo spremanja energije razdvajanjem naboja preko Faradayske redoks reakcije,

Doprinos pojedinog načela u radu uređaja može se odrediti samo uz pomoć tehnika mjerenja. Količina spremljenog naboja po jedinici napona prije svega ovisi o dimenzijama elektrode, međutim može u određenih materijala ovisiti i o načelu skladištenja naboja. Dobiveni kapaciteti reda su veličine 200 F/g.

2.1.1. Superkondenzatori temeljeni na elektrokemijskom dvosloju

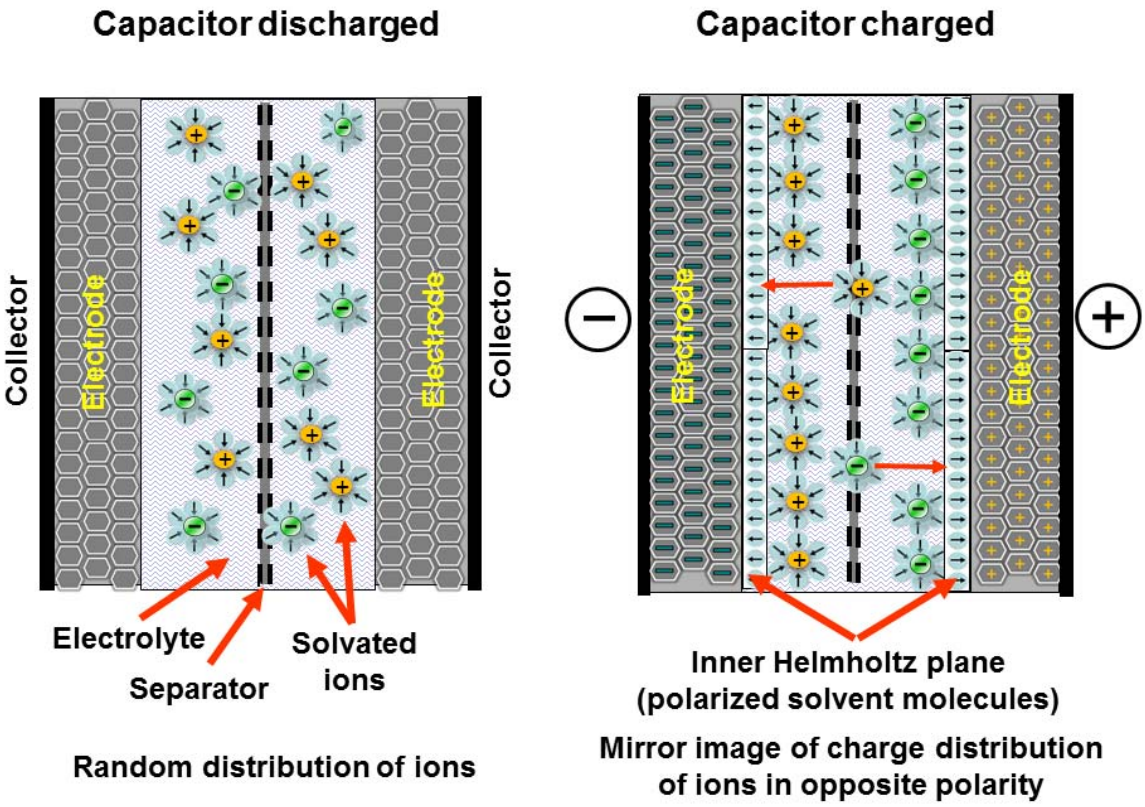
Elektrode su odvojene separatorom ali su zato ionski povezane otapalom. Otapalo je smjesa pozitivnih i negativnih iona koji se u njemu kreću. Između krutine i tekućine, u ovome slučaju ionski vodljive elektrode i tekućeg elektrolita postoji granica faza. Ukoliko se primjeni napon, na toj granici faza će se stvoriti elektrostatski dvosloj, tj. Helmholtzov sloj zaslužan za kapacitet. Sloj može biti permeabilan za ione koji se pritom adsorbiraju na elektrodi i time tvore pseudokapacitet koji pridonosi ukupnom kapacitetu.



Slika 2.2. Pojednostavljeni pregled dvosloja negativno nabijenih iona na elektrodi i solvatiranih pozitivno nabijenih iona u elektrolitu odvojenih slojem polariziranih molekula otapala

Nastali dvosloj će se sastojati od elektrona u površinskoj rešetki, suprotno nabijenih protuiona koji su disocirani i solvatizirani molekulama otapala, te monosloja molekula otapala, najčešće vode između njih, u unutarnjoj Helmholzovoj ravnini. Otapalo te ioni su vezani fizičkom adsorpcijom a ne kemisorpcijom za elektrodu te na taj način elektroda nije opterećena kemijskim promjenama.

Pri polarizaciji količina naboja na površini elektrode jednaka je količini naboja solvatiziranih iona u vanjskoj Helmholtzovoj ravnini. Oni su razdvojeni monoslojem molekula otapala u kojemu se pod njihovim utjecajem formira električno polje proporcionalno vanjskom naponu. Ti suprotno nabijeni naboji te električno polje između njih ponašaju se isto kao i elektrolitski kondenzator sa dvije ploče i dielektrikom.



Slika 2.3. Struktura i funkcija idealnog dvoslojnog kondenzatora. Primjenom napona na superkondenzatorovim elektrodama stvoriti će se Helmholtzov dvosloj koji razdvaja ione u elektrolitu.

Dakle, dvosloj može spremati električnu energiju, a na njega se može primijeniti ista formula kao i za kondnezator, i to:

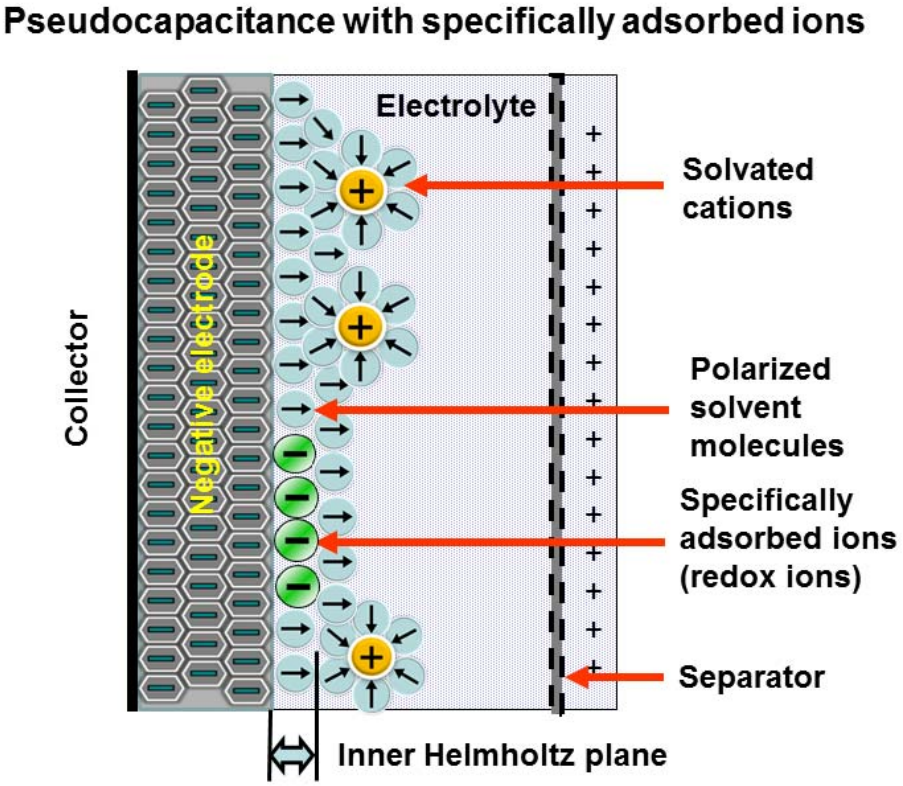
$$C = \varepsilon * \frac{A}{d} \tag{2.2}$$

Od ovih uređaja najveći kapacitet će postići kondenzator koji ima najveću permitivnost (ε), najveću površinu elektroda (A), te najmanji razmak među njima (d). Materijali superkondenzatora su porozni i imaju izrazito veliku specifičnu površinu, a debljina između elektroda za njih je jednaka debljini monosloja u unutarnjoj Helmhotzovoj ravnini, tj debljini jedne molekule (0.3-0.8 Angström). Zbog ovih razloga superkondenzatori imaju toliko veći kapacitet od kondenzatora.

Količina naboja po jediničnom naponu prije svega ovisi o veličini elektrode. Energija koja se može uskladištiti linearno ovisi o naboju te odgovara koncentraciji elektrolita. U kondenzatoru prijenos naboja vrše elektroni, a u superkondenzatoru ioni čija brzina može biti ograničena zbog njihove solvatiranosti i otpora elektrodnog materijala, pa je njihovo punjenje i pražnjenje sporije. Budući da nema kemijskih reakcija koje dugoročno oštećuju i deformiraju elektrodu, teorijski EDLC superkondenzator može proći bezbroj ciklusa punjenja i pražnjenja. U praksi radni vijek ovih uređaja ograničen je samo zbog isparavanja otapala.

2.1.2.Pseudokondenzatori

Primjena napona na terminalima elektrokemijskog superkondenzatora uzrokuje kretanje iona elektrolita prema suprotno nabijenim elektrodama te stvaranje dvosloja u kojemu jedan sloj molekula otapala djeluje kao separator. Pseudokapacitivno ponašanje može nastati kada ioni otopljene tvari prožimaju taj dvosloj. Kod pseudokapaciteta električna energija se skladišti putem Faradayske reverzibilne redoks reakcije na nabijenim elektrodama unutar superkondenzatora. Pseudokapacitet prati prijenos elektronskog naboja između elektrode i elektrolita, točnije iz adsorbiranog i desolvatiranog iona pri čemu sudjeluje samo jedan elektron po jedinici električnoga naboja. Pseudokapacitet uvijek čini niz izuzetno brzih djelomičnih reverzibilnih procesa kao što su redoks reakcija, elektronsorpcija i interkalacija. Između adsorbiranog iona i atoma elektrode se odvija kemijska reakcija, ali pritom ne dolazi do značajnijih promjena u strukturi samog materijala što je nužan uvjet za postizanje velikih brzina reakcije. Elektroni koji sudjeluju u faradayskim procesima prelaze iz valentnih elektronskih stanja ili u valentna elektronska stanja, odnosno orbitale redoks reagensa sa elektrode. Prilikom pražnjenja elektroni izlaze iz negativne elektrode i idu kroz vanjski strujni krug u pozitivnu elektrodu gdje se formirao dvosloj sa istim brojem negativno nabijenih aniona. Elektroni koji dođu na taj način do pozitivne elektrode se ne prenose na anione u dvosloju, već ostaju u jako ioniziranim atomima prijelaznih metala sa elektrodne površine koji su „gladni za elektronima“. Iz tog razloga je ukupni kapacitet u procesu ograničen, i to količinom reagensa koji je prisutan na dozvoljenoj površini.



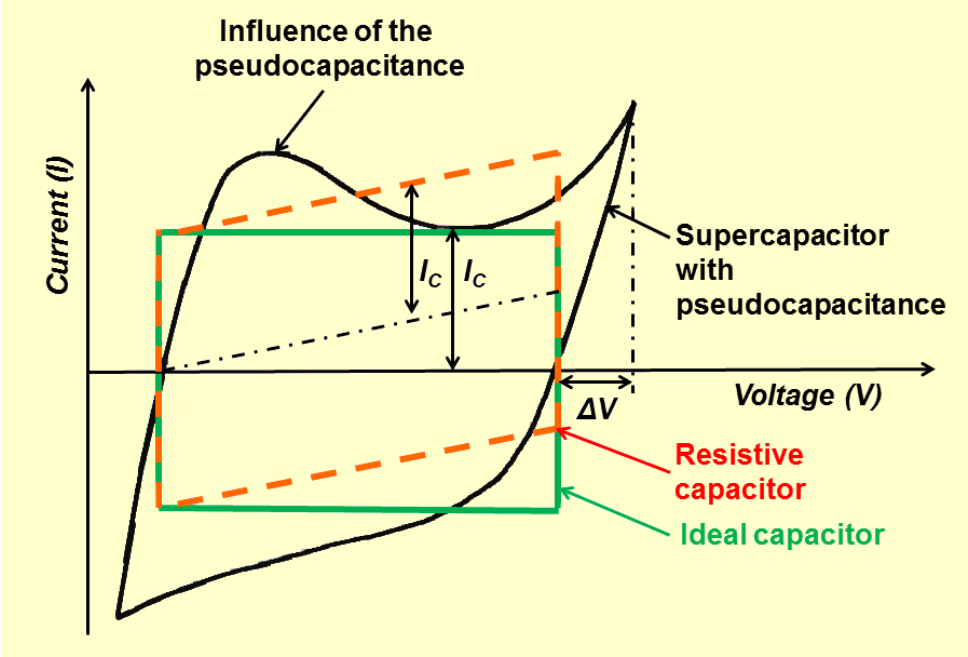
Slika 2.4. Pojednostavljeni pregled dvosloja sa specifično adsorbiranim ionima koji su otpustili svoj naboj u elektrodu koji objašnjava faradayski prijenos naboja u pseudokondenzatoru

Faradayski pseudokapacitet se može jedino odvijati ako se istovremeno odvija kapacitet statičnog dvosloja, i po veličini može biti i stotinu puta veći od kapaciteta statičnog dvosloja za istu dostupnu površinu, ovisno o svojstvima i prirodi elektrode budući da se svaka pseudokapacitivna reakcija može odvijati samo sa desolvatiranim ionima koji su puno manji od solvatiranih iona sa njihovom solvatiranom ljuskom. Količina pseudokapaciteta linearno raste unutar uskih ograničenja koja ovise o stupnju pokrivenosti površine adsorbiranim anionima.

Sposobnost elektroda da postignu pseudokapacitivne efekte redoks reakcijama ovisi prije svega o kemijskom afinitetu materijala elektrode prema adsorbiranim ionima na elektrodnoj površini, kao i o strukturi te o dimenziji pora elektrode. Materijali koji pokazuju redoks ponašanje povoljno za uporabu kao elektrodni materijali superkondenzatora su oksidi

prijelaznih metala poput MnO2, RuO2, IrO2, koji su dopirani na vodljivi materijal kao što je aktivni ugljik, ili vodljivi polimeri, poput polianilina i tiofena odnosno njihovih derivata.

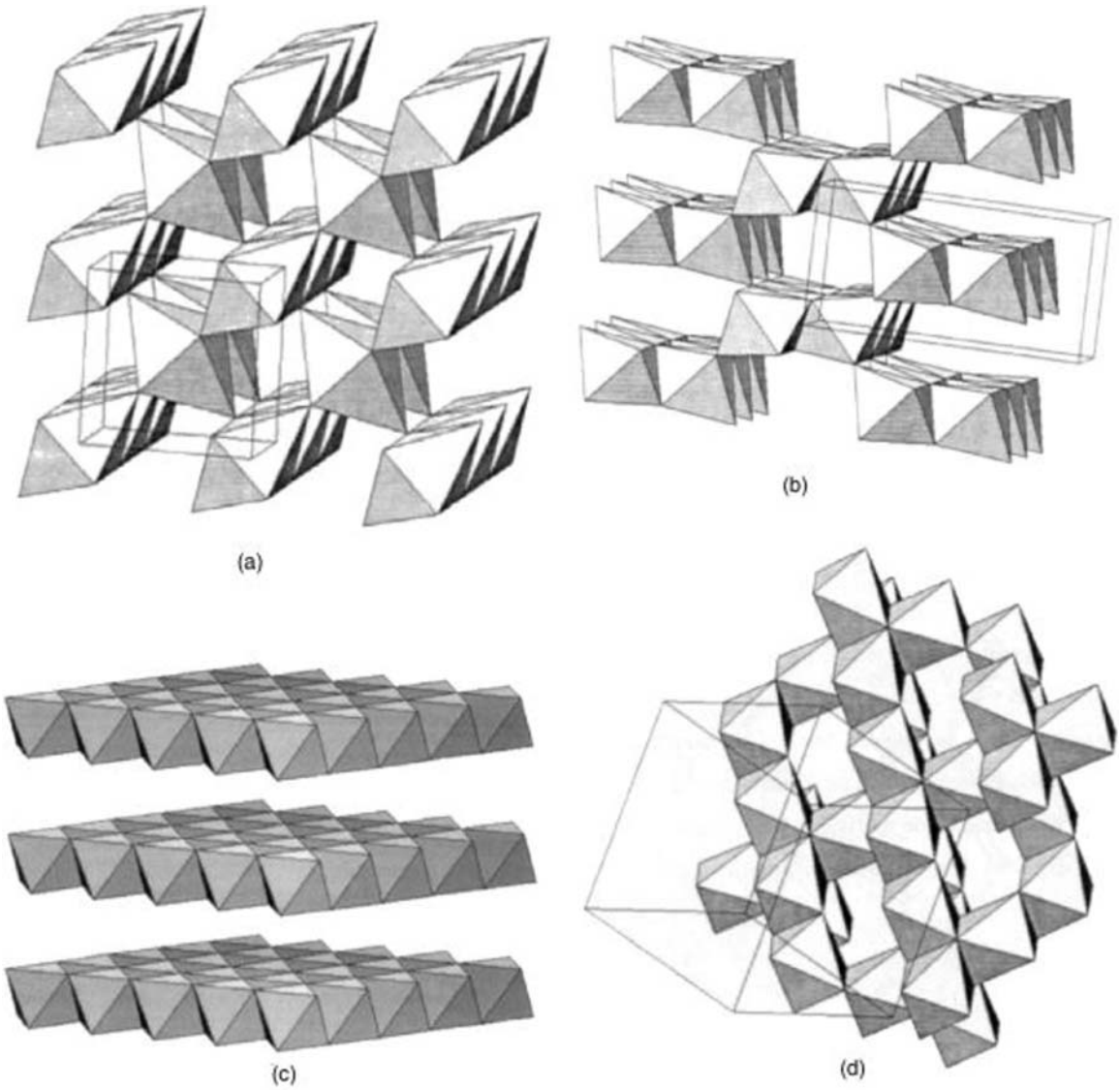
[2] Količina naboja u pseudokapacitetu izravno je proporcionalna upotrijebljenom naponu, a jedinca pseudokapaciteta jest farad.



Slika 2.5. Ciklički voltamogram pokazuje glavnu razliku između statičnog kapaciteta (pravokutnik) i pseudokapaciteta (krivulja)

2.2. Manganov dioksid

Manganovi oksidi dugo su se vremena koristili u elektrokemiji, točnije, od 1860-ih kada je izumljen Leclancheov članak, danas poznatiji kao sveprisutni primarni alkalni članak od 1.5 V. Unutar njega mangan oksid (najčešće u obliku γ-MnO2) djeluje kao katoda na kojoj se odvija redukcija. On sprema struju na način da iz vodene otopine prima protone dok se istovremeno odgovarajući atomi mangana reduciraju elektronima iz vanjskog strujnog kruga.



Slika 2.7. MnO2 u različitim kristalnim strukturama

Moderno potrošačko tržište i napredna elektronička tehnologija iziskuju sve veću gustoću energije i snage u električnim uređajima i zbog toga razloga se intenzivno proučavaju punjive litij/ion baterije koje mogu te zahtjeve velike snage i energije zadovoljiti. Pritom su manganovi oksidi(Najčešće u obliku spinela Li(1-x)Mn2O4) opet povoljni materijali za izgradnju katode i čak su uspješno komercijalizirani u obliku članka napona 3.5 V. Skladištenje naboja se, kao i u alkalnom članku također odvija ubacivanjem kationa/elektrona, ali se u ovom slučaju kationi ubacuju iz nevodenog medija.

Veliki je interes za mangan oksid zbog njegove niske cijene i male toksičnosti u usporedbi sa drugim metalnim oksidima koji se koriste u baterijama, poput kobaltovog i niklovog oksida. Postoje deseci oblika u kojima se može pripremiti manganov oksid, bilo

kristalinični, bilo amorfni, od kojih svaki ima svoje fizička i elektrokemijska svojstva. Zbog toga je on materijal sličan alatnoj kutiji, jer se, ovisno o potrebi, mogu optimizirati željena svojstva poput stabilnosti, kapacitivnosti i napona. Tu se naime radi o grupi materijala, kompleksnim, nestohiometrijskim oksidima unutar kojih se često nalazi fizisorbirana voda i drugi metali.

Amorfni MnO_2 inkorporiran u kompozitne elektrodne strukture pokazao je veliki kapacitet, do 200 Fg^{-1} u blagim vodenim elektrolitima tj. pokazao je svojstva pseudokapacitivosti. Zahvaljujući tome narastao je interes za uporabu manganovih oksida kao pogodan aktivni materijal superkondenzatora. [3] Očekuje se da kao takav manganov oksid zamijeni RuO2 jer iako se istim postižu kapaciteti do 700 Fg^{-1}, čini to na način koji iziskuje silne troškove.

2.3. Grafen

Grafen je materijal za čiju je strukturu karakteristično da se sastoji od ugljikovih atoma posloženih u ravnini u obliku pčelinjeg saća. Na primjer, grafit se može smatrati svežnjem više listova grafena povezanih slabim silama koji klize jedni preko drugih. Međutim, iako su te sile relativno slabe njih ima puno, pa je zbog toga teško odvojiti pojedinačne listove grafena od svežnja.

Materijal je otkriven nedavno, i to odvajanjem pojedinačnih slojeva mehaničkim cijepanjem pri čemu su uočena jedinstvena električna svojstva koja nastaju zbog ograničenosti elektrona u dvjema dimenzijama. Od tog trenutka naglo su napredovala istraživanja mogućnosti dobivanja procesabilnog grafena.

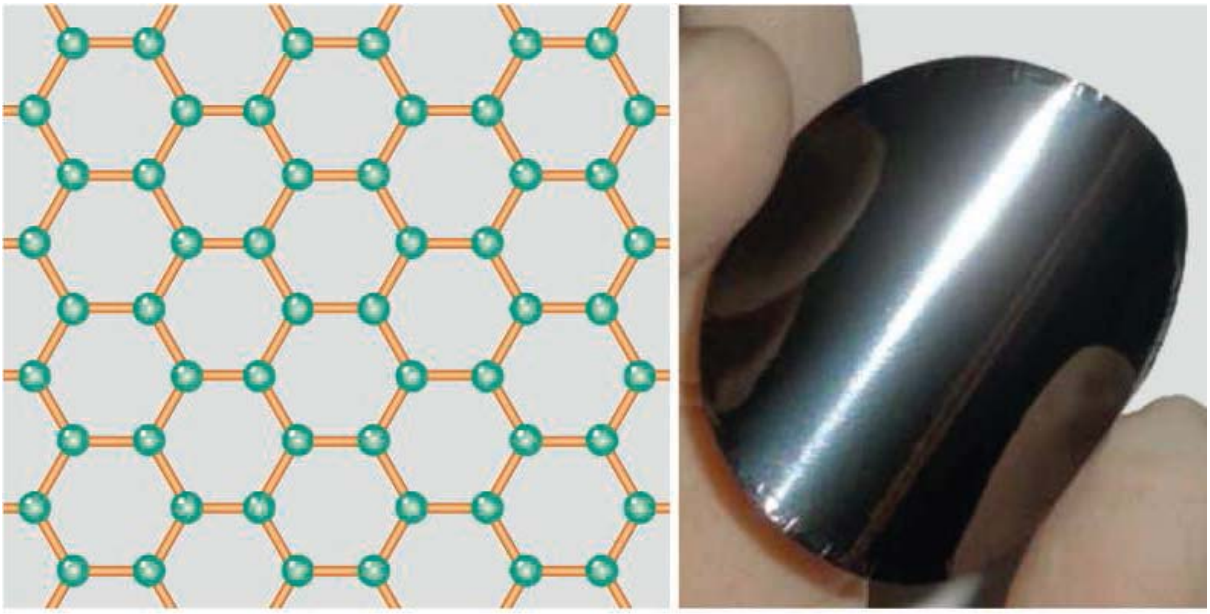
Grafen je po strukturi u biti divovska aromatska makromolekula koja dobro provodi struju i toplinu u dvije dimenzije. Ima dvaput veću specifičnu površinu od aktiviranog ugljena koji se koristi u procesima pročišćavanja voda. Po mehaničkoj čvrstoći može se uspoređivati sa ugljičnim nanocijevima, koje se same po sebi mogu smatrati savijenim grafenom. Studije pokazuju da bi proizvodnja grafena u velikim količinama mogla biti puno jeftinija od proizvodnje ugljikovih nanocijevi. Ima potencijalnu primjenu u nanoelektronici te nanoelektrokemiji kao i gradivni blok pri *bottom-up* sintezi u nanotehnologiji.

Da bi se materijali bazirani na grafenu mogli proizvoditi, grafen mora biti moguće proizvesti u velikim količinama. Glavne metode za proizvodnju grafena jesu: mehaničko cijepanje grafita, *bottom-up* organska sinteza, epitaksijalni rast te eksfolijacija grafenskoh listova. Grafit je relativno jeftin n dostupan u velikim količinama, pa se od navedenih metoda se sada najpovoljnijom pokazalo mehaničko i kemijsko cijepanje.

Što se tiče eksfolijacije ili raslojavanja grafita još nije postignuto zadovoljavajuće visoko iskorištenje. Ovdje su od većeg značaja grafitni derivati, poput grafit oksida koji je hidrofilan, spontano se raslojava u vodi te formira stabilne disperzije nakon ultrasonifikacije. Lakoću raslojavanja duguje činjenici da je međuslojna udaljenost između listova grafit oksida puni veća od iste udaljenosti grafita. Navedenim postupkom se dobija grafen oksid, kojem je potom potrebno ukloniti kisik upotrebom reducenasa da se dobije grafen. Naglom toplinskom ekspanzijom se također može postići delaminacija grafit oksida ali su dobiveni listovi zgužvani i naborani.

Koji god se sintetički postupak odabere najvažniji je zadatak osigurati da individualni listovi grafena ostanu odvojeni. Ukoliko ih se ne zaštiti na neki način oni će se aglomerirati te će se listovi posložiti u svežnjeve i preći u grafen. Da bi se to spriječilo uglavnom se koriste metode poput funkcionalizacije kemijskih skupina i odgovarajuća disperzija. Grafen oksid je zbog toga zanimljiv zato što se njegove funkcionalne grupe poput karbonilne i hidroksidne lako mogu supstituirati zaštitnim grupama uz poznato znanje kemije ugljikovih površina. Korištenjem određenih organskih skupina ne samo da se grafenski listovi fizički odvajaju, već se u tijeku procesa postiže stabilna disperzija grafena, nešto što je bilo vrlo teško postići sa ugljikovim nanocijevima.

[4] Grafen dobiven kemijskom obradom iz grafita posjeduje veliku koncentraciju defekata koje smanjuju električnu vodljivost i iz tog razloga se nastoji osmisliti nove postupke za dobivanje veće vodljivosti ali i podjednake obradivosti konačnog produkta.

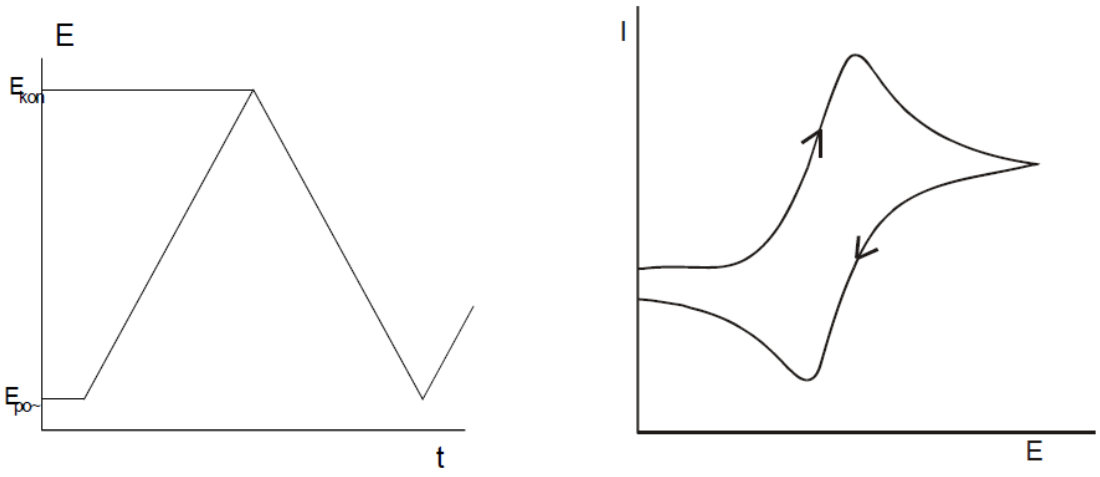


Slika 2.6. (Lijevo) u grafenu atomi ugljika (zelene točke) su vezane sp^2 hibridizacijom (narančaste linije). (Desno) Sjajni i fleksibilni papir grafena formiran kontroliranom sintezom grafenskih listova.

2.4. Metode ispitivanja

2.4.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija jest elektroanalitička metoda u kojoj je signal pobude linearno promjenjivi potencijal a signal odziva jakost struje. Voltametrija je zapravo skraćenica naziva volt-amper-metrija. Izumili su je 1938. Matheson i Nichols, a opisali teoretski Randles i Ševčik.



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

U cikličkoj voltametriji treba imati na um da signal pobude mijenja smjer, i to na način da prvo raste od početnog potencijala, $E_{POČ}$ do nekog konačnog potencijala, E_{KON}, a zatim se opet vraća do početnog, kao što je prikazano na slici 8 a). Posljedica takvog načina namještanja potencijala jest elektrokemijska reakcija na elektrodi koja se registrira kao struja-potencijal krivulja (slika 8 b). Postoje velike mogućnosti što se tiče dostupnih brzina promjene potencijala tako da se mogu ispitivati kako spore tako i brze reakcije.

U cikličkoj voltametriji potencijal u vremenu u kojem se primjenjuje dan je izrazom:

$$E = E_{poč} - v * t \tag{2.3.}$$

Dok je povratna promjena potencijala izražena na slijedeći način:

$$E = E_{poč} - v' * t \tag{2.4.}$$

a u izrazu je v' uglavnom iste vrijednosti kao v.

Ako se uzme u obzir kapacitivni efekt na granici elektroda/elektrolit te ohmski otpor otopine jednadžba postaje:

$$E = E_{poč} - v' * t + R * (i_f + i_c) \tag{2.5.}$$

Najjednostavnija reakcija odvija se u dva stupnja, a to su:

-difuzija reaktanta do elektrode

-prijenos naboja na površini elektrode

Ovisno o uvjetima u kojima se odvija, u elektrokemijskoj reakciji mogu postojati i dodatni stupnjevi koji međusobno utječu na oblik *I-E* krivulje, a to su:

-adsorpcija reaktanata ili produkata na elektrodnoj površini

-kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja

-nastajanje nove faze na površini elektrode.

Procesi koji se mjere u cikličkoj voltametriji mogu se prema brzini prijenosa naboja podijeliti na tri skupine:

-prijenos naboja je mnogo brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža koju opisuje Nernstova jednadžba i radi se o reverzibilnom procesu. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode

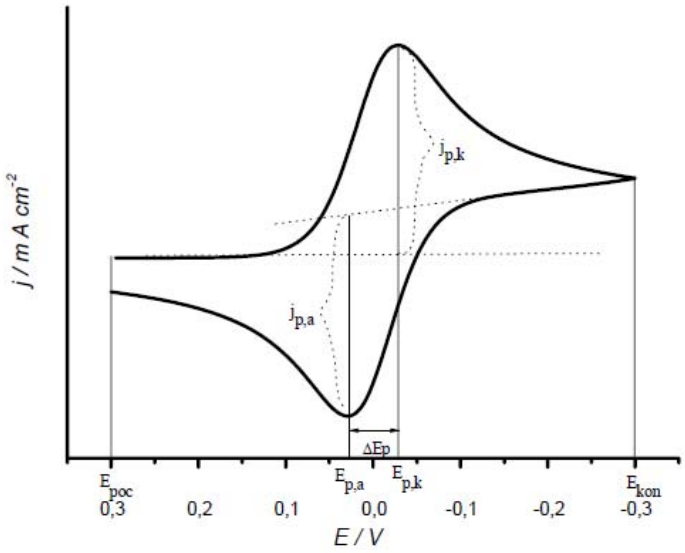
-prijenos naboja je mnogo sporiji od difuzije. Izmjena naboja je spora i struju opisuje Butler-Volmerova kinetika i proces je ireverzibilan.

-pri malim brzinama promjena potencijala proces se ponaša reverzibilno, a kod velikih brzina odstupaju od reverzibilnog ponašanja i tada se govori o kvazireverzibilnom procesu.

[1] signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik sa katodnim i anodnim vrhom, koji se naziva ciklički voltamogram.

2.4.1.1. Reverzibilne elektrodne reakcije

Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu redoks reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija. Brzina prijelaza naboja toliko je brza da se koncentracije oksidansa i reducensa pokoravaju Nernstovoj jednadžbi i tada struja ovisi o brzini difuzije reaktanta prema površini elektrode i brzini difuzije produkta od elektrode prema masi otopine.



Slika 9. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

U početku ciklički voltamogram pokazuje ravan tok krivulje tj. elektroda se polarizira ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Na početku oksidacije kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Kako se potencijal pozitivira raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Teče mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio struje odziva. Pri dovoljno pozitivnom potencijalu dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom otopine. Iz tog razloga struja odziva ima maksimalnu vrijednost. Kako se odvija oksidacija reaktant u sloju uz elektrodu se sve više iscrpljuje. Kako se to odvija smanjuje se struja odziva (slika 9). Nakon postizanja određenog zadanog konačnog potencijala E_{KON} potencijal se počinje negativirati. Tada se još uvijek odvija oksidacija jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Kada se pređe formalni elektrodni potencijal redoks sustava elektroaktivne vrste počinje proces redukcije, pri čemu se javlja struja redukcije. Mjerena struja je razlika anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim negativiranjem elektrode struja redukcije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina iz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Zatim struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. Omjer struja vrha katodnog i anodnog vala za reverzibilni elektrodni proces uz pretpostavku da su obje vrste redoks sustava stabilne i topive u korištenom otapalu daje jedan od kriterija za nesmetani reverzibilni prijenos naboja:

$$\frac{(jp)a}{(jp)k} = 1 \tag{2.6.}$$

Izraz za struju vrha vala dali su Randles i Ševčik:

$$j_p = 2{,}687 * 10^5 * z^{\frac{3}{2}} * A * D^{\frac{1}{2}} * v^{\frac{1}{2}} * c \tag{2.7.}$$

A iz toga za isti reaktant i elektrodu slijedi:

$$j_p = k * v^{\frac{1}{2}} * c \tag{2.8.}$$

Odnosno:

$$\frac{j_p}{v^{\frac{1}{2}}} = konst. \tag{2.9.}$$

Potencijal strujnog vrha E_P neovisan je o koncentraciji reaktanta i o brzini promjene potencijala v. Za reverzibilne procese vrijedi relacija:

$$(E_P)_K - (E_P)_A = \Delta E = \frac{0{,}059}{z} \tag{2.10.}$$

Odnosno:

$$z = \frac{0{,}059}{\Delta E} \tag{2.11.}$$

što predstavlja osnovni kriterij reverzibilnosti procesa iz kojeg se da izračunati preko potencijala strujnih vrhova broj elektrona izmijenjenih u reakciji prijelaza naboja. [1] Za reverzibilni proces ciklički voltamogram su karakteristični slijedeći parametri:

$E_{P,K}$ i $E_{P,A}$ – ne ovise o brzini promjene potencijala

$E_{P,K}$ - $E_{P,A}$ – je 59/z *mV*, kod 25°C i ne ovise o *v*

$j_{P,K}$ /$j_{P,A}$ – je 1, ne ovisi o *v*.

j_p / $v^{1/2}$ – je konstantan, ne ovisi o *v*.

2.4.1.2. Ireverzibilne elektrodne reakcije

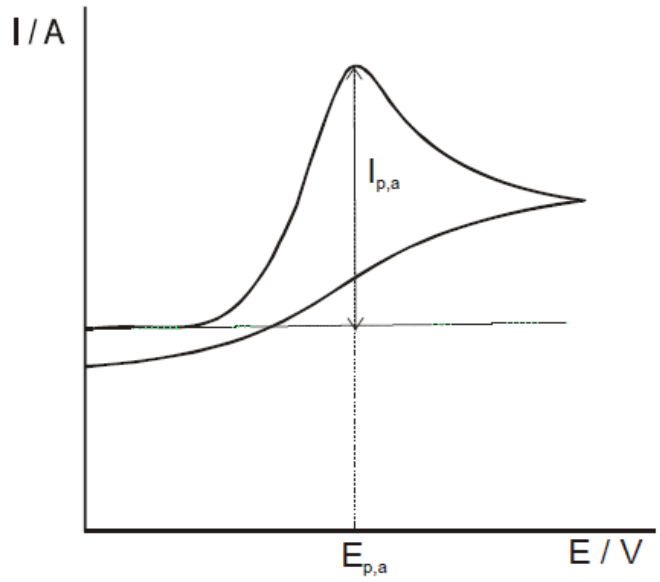
Uzmimo za primjer ireverzibilnu elektrodnu reakciju oblika

$$R \rightarrow O + ze^-$$

U povratnom dijelu neće se registrirati strujni vrh jer nema elektrodnog procesa (slika 2.10.).

Konstanta brzine prijelaza elektrona (k_0) ove reakcije je mala. Iz tog razloga reakcija oksidacije reaktanta nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standarndog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste.

Kod potencijala na kojem se odvija proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Prema tome, možemo uzeti da u reakciji sudjeluje samo reducirani oblik sustava (R). [1] Potencijal vrha vala pomiče se ka pozitivnijim vrijednostima kako se povećava brzina promjene potencijala (ν).



Slika 2.10. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa

Za ireverzibilni voltamogram vrijede slijedeći parametri:

E_P – ovisi o ν.

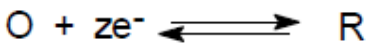
$j_p / \nu^{1/2}$ – konstantan, ne ovisi o ν.

-nema struje odziva kod povrata.

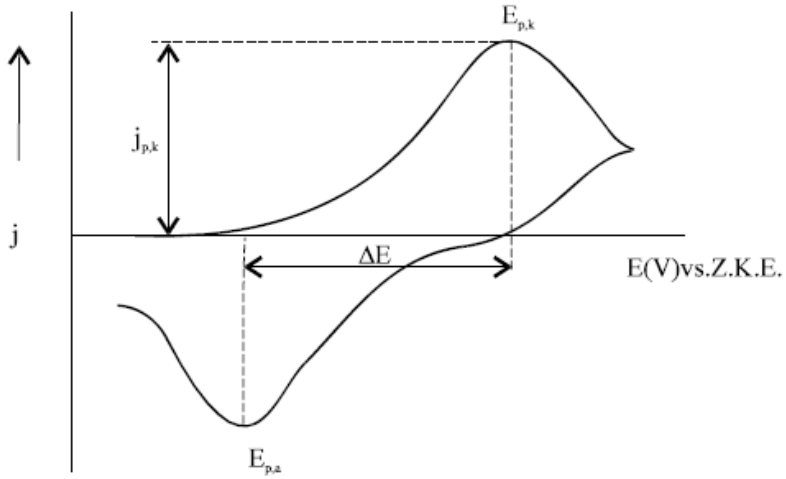
-ciklički voltamogram ima samo polazni val.

2.4.1.3. Kvazireverzibilne reakcije

Uzmimo za primjer reakciju redukcije:



Struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova će ovisiti o koeficijentu prijelaza (α), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije ($k°$), brzini promjene potencijala (ν), te o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste (D_o, D_R).

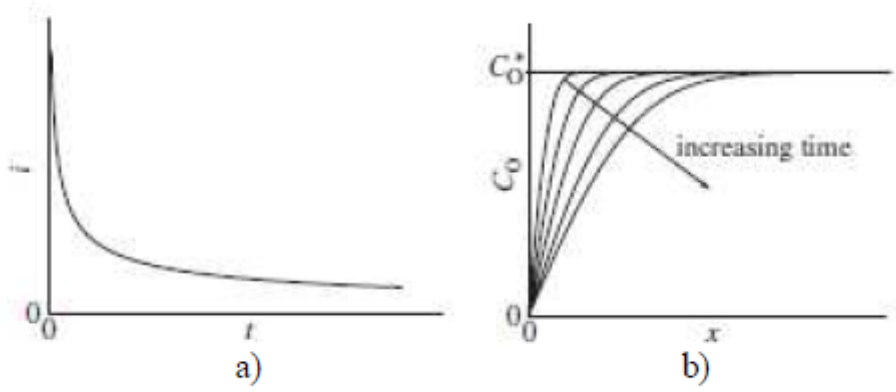


Slika 2.11. Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa

Kao i kod reverzibilnog i ireverzibilnog slučaja, struja je proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste, ali vršna struja kvazireverzibilnog vala nije proporcionalna drugom korijenu brzine promjene potencijala pobude. Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa ima katodni i anodni val kao što je prikazano na slici 11. [1] Razlika potencijala anodnog i katodnog vrha veća je od razlike za reverzibilni proces i ovisi o brzini pomaka potencijala pobude.

2.5. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika kod koje je potencijal radne elektrode konstantan, a rezultirajuća struja je prikazana kao funkcija vremena. Kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom ovisnošću opadaju tijekom vremena. Ako je potencijal dovoljno velik i nalazi se u području graničnih struja difuzije koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu (slika 2.12).



Slika 2.12. a) Strujni tranzijent, **b)** koncentracijski profil u ovisnosti o vremenu

Uporabom drugog Fickovog zakona može se doći do izraza koji opisuje promjenu koncentracijskog profila sa vremenom:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} \tag{2.12}$$

Rješavanjem diferencijalne jednadžbe uz postavljanje graničnih uvjeta može se dobiti jednadžba za gradijent koncentracije pod uvjetom da je x = 0. Uz tu pretpostavku, koncentracijski gradijent se piše:

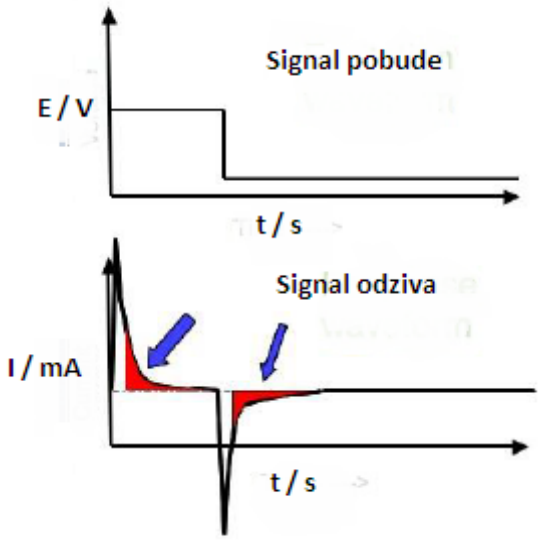
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{C_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}} * D^{\frac{1}{2}} * t^{\frac{1}{2}}} \tag{2.13.}$$

Ovisnost struje o vremenu kada je koncentracija reaktanta na površini elektrode jednaka nuli može se opisati Cotrellovom jednadžbom koja glasi:

$$I = \frac{n * F * A * D_0^{\frac{1}{2}} * C_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}} * t^{\frac{1}{2}}} \qquad (2.14.)$$

Ovdje je n broj izmijenjenih elektrona, Faradayeva konstanta (96500 C/mol), A površina elektrode, D_0 konstanta difuzije elektroaktivne tvari, C_0^* koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, t je vrijeme.

Kronoamperometrija se uglavnom koristi u ispitivanjima troelektrodnih sustava. [1] Budući da se struja integrira preko relativno dužeg vremenskog intervala ovom tehnikom može se dobiti bolji odnos signala i šuma u usporedbi s drugim amperometrijskim tehnikama.



Slika 2.19. Shema dijagrama amperometrijskoga mjerenja

2.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

EIS je metoda koja daje točne informacije o mehanizmu i kinetici mnogih procesa, pa se tako koristi u istraživanju baterija, korozije, poluvodiča, superkondenzatora itd. Koriste se struje vrlo male amplitude, tj. 5-10 mV kako bi se minimizirale smetnje u elektrokemijskog sustava čime se smanjuju pogreške mjerenja. Glavna prednost ove tehnike jest predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. To je moguće zato jer je međufazna površina elektroda/elektrolit analogna strujnom krugu koji se sastoji od otpornika i kondenzatora. Na

taj način, kada se naže odgovarajući ekvivalentni strujni krug vrijednosti pojedinih elemenata dobiju se usklađivanjem dobivenih podataka sa tim elementima.

Teorija istosmjerne struje može se smatrati posebnim slučajem teorije izmjenične struje gdje je frekvencija jednaka nuli, a otpor je definiran Ohmovim zakonom:

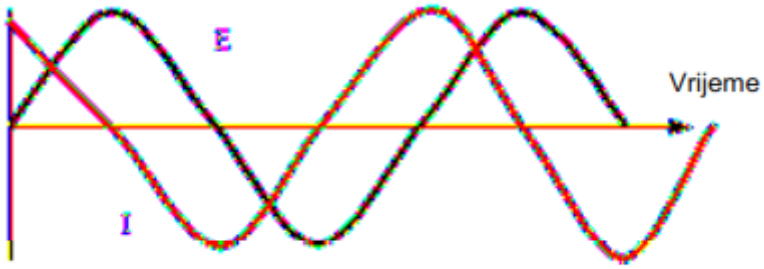
$$E = I * R \tag{2.15.}$$

Ako frekvencija nije jednaka nuli, relacija se mijenja:

$$E = I * Z \tag{2.16.}$$

Z je impendancija i ona se sastoji od omskog otpora, kapaciteta i induktiviteta koji ometaju tok elektrona.

Slika 2.20. prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala *E* i rezultirajući strujni val, *I*. Ove dvije krivulje se razlikuju u amplitudi i izvan faze su, tj. pomaknute su u vremenu.



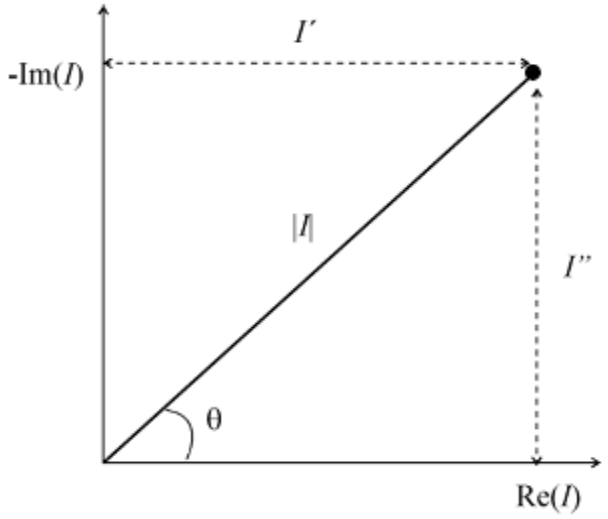
Slika 2.20. *AC* val za narinuti potencijal, *E* i rezultirajuću struju, *I*

Funkcije koje opisuju sinusoidalni val su:

$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \tag{2.17.}$$

$$E(t) = A_E \sin \omega t \tag{2.18.}$$

Rezultirajuća krivulja struje sa slike 2.20. može se vektorski analizirati ako osi definiramo kao *realnu* (*I′*) i *imaginarnu* (*I″*) os.



Slika 2.21. Vektor *I* opisan realnom *I′* i imaginarnom *I″* koordinatom.

Ovaj strujni vektor se definira kao suma imaginarne i realne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \tag{2.19.}$$

Pri čemu je:

$$j - \sqrt{-1} \tag{2.20.}$$

Realna i imaginarna komponenta strujnog i naponskog vala moraju biti definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90^0 izvan faze. Uz pomoć njega možemo strujni i naponski val izraziti kao vektore s obzirom na iste koordinatne osi, što olakšava matematičko računanje s vektorima i omogućava da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$Z_{uk} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \tag{2.21.}$$

Zatim se *ac* vektor potencijala, *E* može također izraziti kompleksnim brojem:

$$E_{uk} = E' + E'' j \tag{2.22.}$$

A rezultirajući vektor za impedanciju glasi:

$$Z_{uk} = Z' + Z'' j \tag{2.23.}$$

Duljina vektora, tj. apsolutna vrijednost impedancije je:

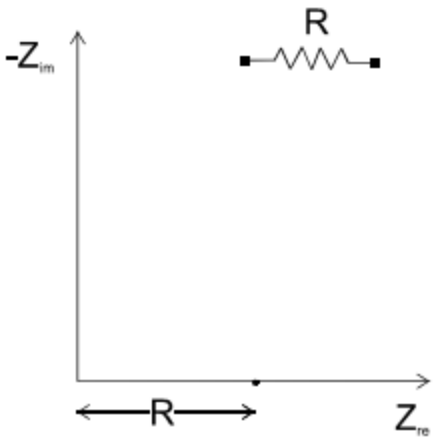
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{2.24.}$$

A fazni kut jest:

$$tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \tag{2.25.}$$

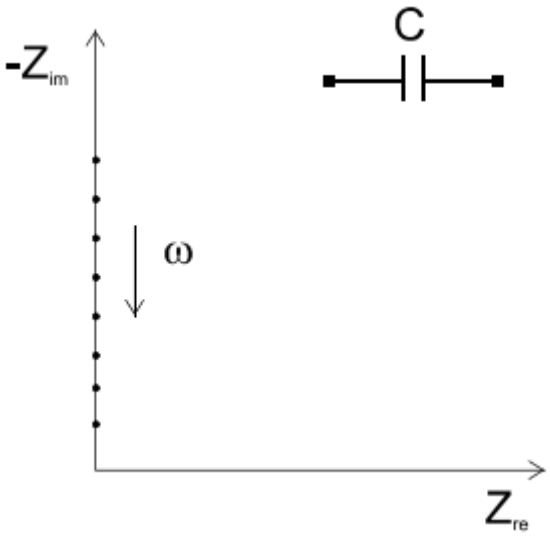
Svaka elektrokemijska ćelija može se prikazati ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika i kondenzatora. Da se odabere električni ekvivalentni krug koji najbolje opisuje ponašanje sustava potrebno je provesti mjerenje u širokom rasponu frekvencija. Standarnda tehnika sastoji se od pobude *ac* napona ili struje u širokom frekvencijskom području pri čemu se mjeri strujni ili potencijalni odziv tog sustava. Analizira se odziv signala na svakoj frekvenciji pri čemu se dobija impedancija mjernog sustava. Elektrokemijski sustavi se uglavnom analiziraju u području frekvencija od 1 mHz do 10 kHz.

Najčešći prikazi impedancijskih podataka su Nyquistov dijagram (Z'' prema Z') i Bodeov dijagram (log$|Z|$ prema log$f$ i θ prema log$f$.



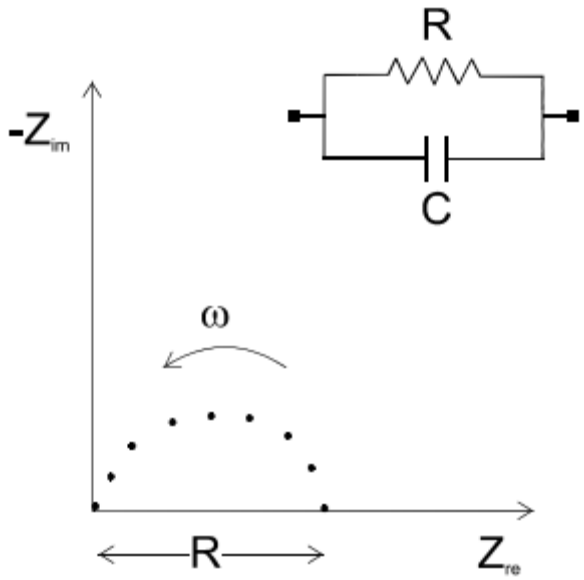
Slika 2.22. Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od otpornika

Za slučaj kada je izmjenični potencijal primijenjen na otpornik R ukupna impedancija je $Z = R$. Fazni pomak iznosi 0 stupnjeva, tj struja je u fazi sa potencijalom, a imaginarna komponenta ne postoji.



Slika 2.23. Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od kondenzatora

Ukoliko je izmjenični potencijal primijenjen na kondenzator impedancija će biti ovisna o frekvenciji. Nema realne komponente, a imaginarna komponenta je funkcija kapaciteta i frekvencije.



Slika 2.24. Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od paralelne kombinacije otpornika i kondenzatora

Kada je izmjenični potencijal primijenjen na paralelnu kombinaciju otpornika *R* i kondenzatora *C* ukupna impedancija će biti jednaka vektorskoj sumi impedancija otpornika i kondenzatora.

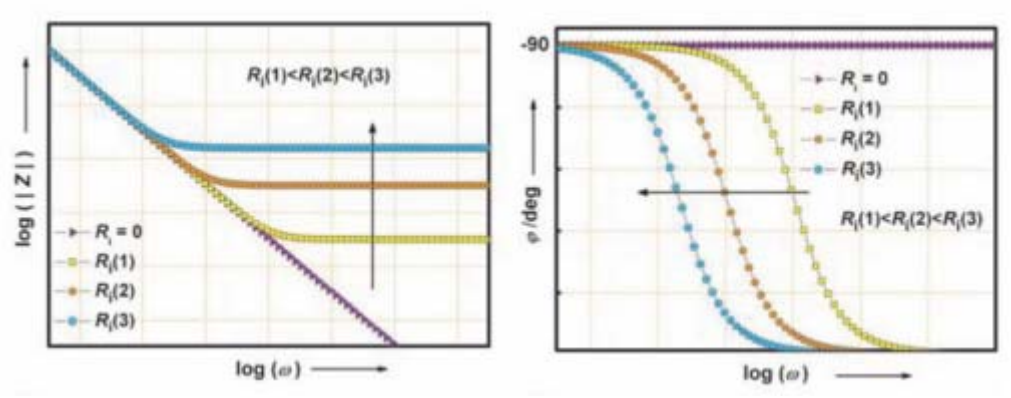
$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R} \tag{2.26.}$$

Impedancija superkondenzatora definirana je jednadžbom:

$$Z_{EC} = R_i + \frac{1}{i\omega}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right) \tag{2.27.}$$

[5] Ukupni kapacitet članka definiran je zbrojem recipročnih vrijednosti kapaciteta pojedinačnih elektroda. Optimalno je da je ukupni kapacitet što veći i da je ukupni otpor što manji. Slika 2.25. pokazuje utjecaj povećanja otpora na simulirane spektrograme idealnog

superkondenzatora. Vidljivo je da se spektrogrami pomiču prema sve nižim frekvencijama kako otpor raste.

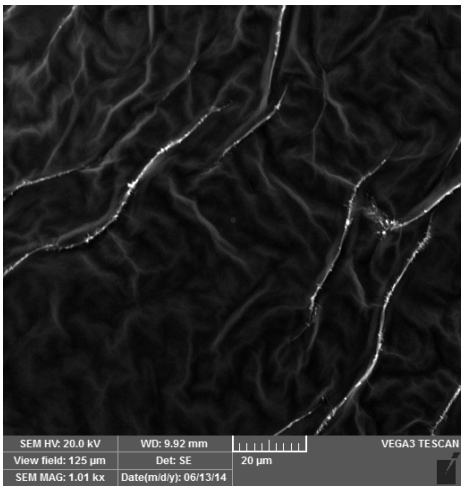


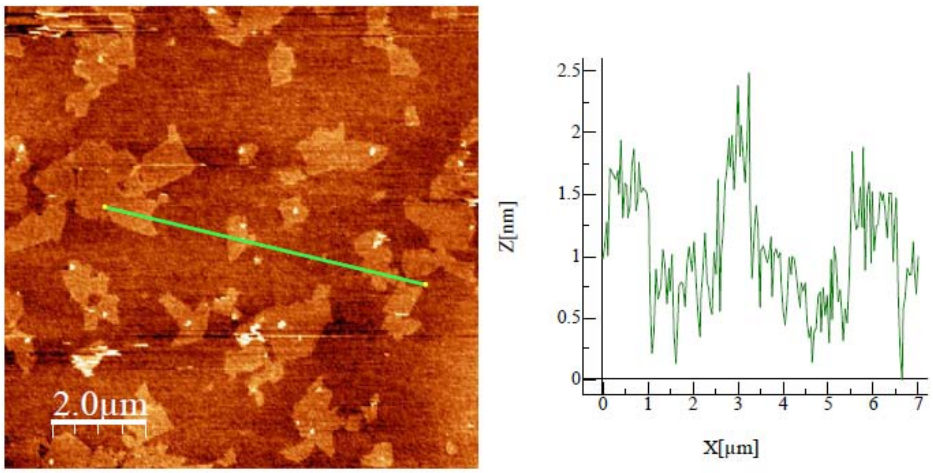
Slika 2.25. Utjecaj povećanja R na simulirane IS-e (Bodeov prikaz) idealnog kondenzatora

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema grafena

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





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



Slika 3.2. Dijaliza otopine grafen oksida.

Osnovni dijelovi aparature za redukciju (slika 3.3.):

- Trogrla tikvica
- Uljna kupelj
- Termometar
- Centrifuga

Redukcijom grafen oksida s $NaBH_4$ dobiven je grafen (rGO). Otopina grafen oksida u redestiliranoj vodi, (500 ml, γ(grafen oksid)=0,3 mg/ml), zagrijana je na 80°C te je nakon 30 minuta dodano 2 g $NaBH_4$. Otopina je ostavljena u uljnoj kupelji pri 80°C sljedeća 4 sata. Nakon 4 h, dobivena je suspenzija crne boje.

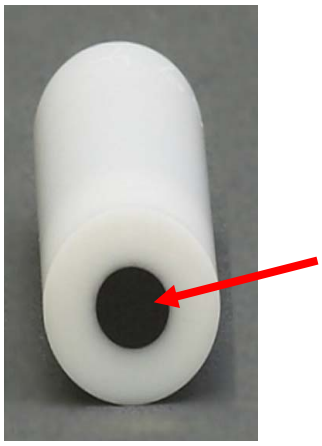


Slika 3.3. Aparatura u kojoj provedena redukcija grafena

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

Tablica 3.1. Naziv elektroda modificiranih grafenom

NAZIV ELEKTRODE	MASA GRAFENA / mg	VEZIVO
GBV1	0,025	NE
GBV2	0,05	NE
GV2	0,05	DA
GV3	0,1	DA



Slika 3.4. Prikaz elektroda s uzorkom grafena

3.2. Priprema manganovog oksida na grafen modificiranoj elektrodi

Za sintezu MnO_2 je pripremljena je otopina $MnSO_4$ i $MnCl_2$ koncentracije, $c(MnCl_2)$ = 0,25 mol·dm^{-3}. Tako pripravljena otopina je dodana u elektrokemijsku ćeliju s troelektrodnim sustavom i metodom kronoamperometrije je taložen sloj MnO_2 na grafen modificiranoj elektrodi pri potencijalu 0,8 i 0,9 V tijekom 150, 300 i 450 s.

3.3. Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja pripremljenih elektroda

Ispitivanje elektrokemijskih svojstava pripremljenih grafenom modificiranih elektroda provodilo se metodama cikličke voltametrije u 0,5 mol dm^{-3} otopini Na_2SO_4 unutar raznih granica potencijala od -1 V do 0,8 V. Ispitivanje je provođeno i uz razne brzine promjene potencijala.

Ispitivanje manganovog oksida provedeno je u otopini u kojoj je provođena sinteza te u 0,5 mol dm^{-3} otopini Na_2SO_4. Tijekom ispitivanja elektroda je polarizirana u području potencijala od 0 do 0,6 V uz 50 mV s^{-1}.

Ciklička voltametrija provodila se pomoću potenciostata vođenog odgovarajućim programom.



Slika 3.5. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

Osnovni dijelovi aparature su:

-potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A

-program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)

-osobno računalo

-elektrokemijska ćelija

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

-radne elektrode:

-elektroda staklastog ugljika modificirana sa slojem grafena (površina, A = 0,2 cm^2)

-protuelektrode:

-Pt-lim površine, A=1 cm^2,

-referentna elektroda:

-zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

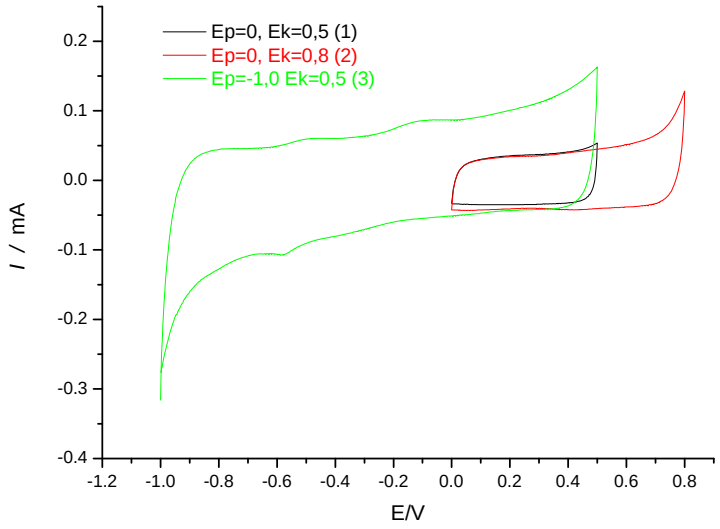
- početni potencijal: $E_{poč}$ = -1 V, 0 V i 0,2 V
- konačni potencijal: E_{kon} = 0,5 V, 0,6 V i 0,8V
- brzina promjene potencijala: ν= 2,10, 50, 100, 300 i 500 $mV \cdot s^{-1}$

Tablica 3.2. Naziv elektroda koje su pripravljene sintezom MnO_2 na površini grafen modificirane elektrode

NAZIV ELEKTRODE	MASA GRAFENA / mg	VEZIVO	POTENCIJAL SINTEZE MnO_2 / V	VRIJEME SINTEZE / s	MASA MnO_2 / mg
GV3Mn11	0,1	DA	0,8	150	0,0487
GV3Mn13	0,1	DA	0,8	150+150+150	-
GV3Mn21	0,1	DA	0,9	150	0,0135
GV3Mn22	0,1	DA	0,9	150+150	-
GV3Mn23	0,1	DA	0,9	150+150+150	-
GV2Mn21	0,05	DA	0,9	150	0,0141
GV2Mn22	0,05	DA	0,9	150+150	-
GV2Mn23	0,05	DA	0,9	150+150+150	-
GV3Mn31	0,05	DA	0,9	150	0,0238
GBV2Mn21	0,05	NE	0,9	150	0,0284
GBV2Mn22	0,05	NE	0,9	150+150	-
GBV2Mn23	0,05	NE	0,9	150+150+150	-
GBV2Mn31	0,05	NE	0,9	300	0,0425
GBV2Mn32	0,05	NE	0,9	300+300	-
GBV2Mn33	0,05	NE	0,9	300+300+300	-
GBV1Mn21	0,025	NE	0,9	150	0,0100
GBV1Mn22	0,025	NE	0,9	150+150	-
GBV1Mn23	0,025	NE	0,9	150+150+150	-
GBV1Mn31	0,025	NE	0,9	300	0,0236
GBV1Mn41	0,025	NE	0,9	150	0,0222
GBV1Mn42	0,025	NE	0,9	150+150	-
GBV1Mn43	0,025	NE	0,9	150+150+150	-

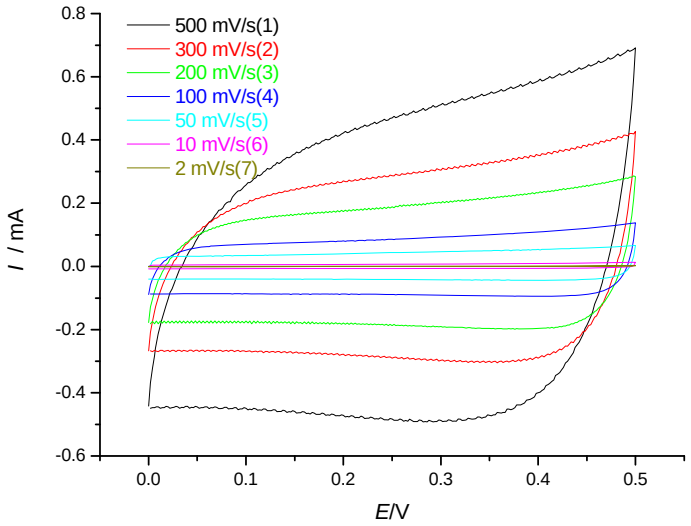
4. REZULTATI

4.1. Rezultati dobiveni ispitivanjem grafen modificiranih elektroda



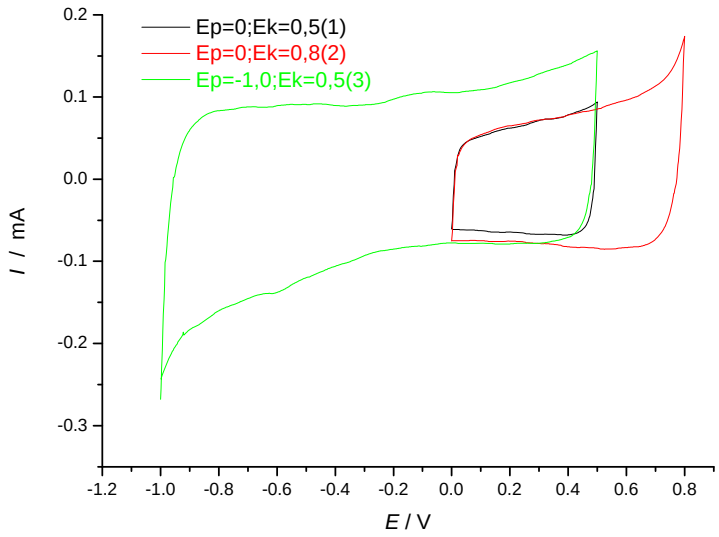
Slika 4.1. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim potencijalima za elektrodu GBV1-

Ciklički voltamogrami na slici 4.1. prikazuju odziv elektrode GBV1. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -1,0 do 0,8 uz brzinu promjene potencijala 50 mV/s. Struja voltamograma u početnom dijelu se razlikuje od ostala dva voltamograma i konstantna je do 0 V, odakle dolazi do blagog porasta. Struje ostalih dvaju voltamograma se preklapaju i konstantne su do 0,7 V gdje dolazi do naglog porasta. U povratnom dijelu struja je konstantna do -0,8 V nakon čega dolazi do naglog rasta katodne struje.



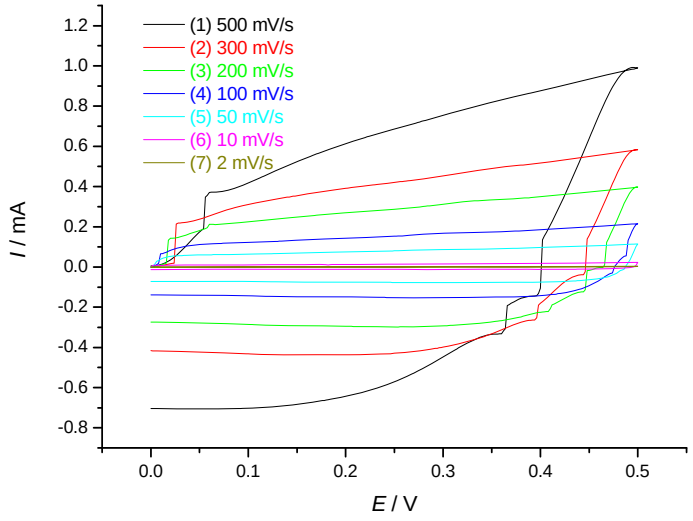
Slika 4.2. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim brzinama promjene potencijala za elektrodu GBV1.

Provedeno je ispitivanje cikličkom voltametrijom uz promjenu brzine skeniranja, i to uz brzine od 500, 300, 200, 100, 50, 10 i 2 mV/s. Može se vidjeti da struje rastu sa porastom brzine promjene potencijala. Kod svih brzina dobiveno je dobro kapacitivno ponašanje sustava.



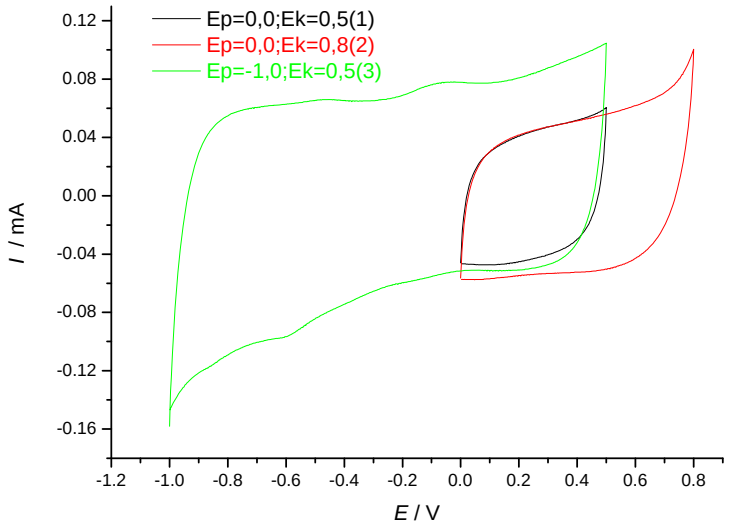
Slika 4.3. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim potencijalima za elektrodu GBV2

Slika 4.3. prikazuje cikličke voltamograme za elektrodu GBV2 u različitim granicama potencijala. Struja je uglavnom konstantna u početnom dijelu do potencijala 0,5 V, tu dolazi do naglog rasta. U povratnom dijelu struja je isto konstantna, dolazi do naglog porasta katodne struje pri -0,9 V.



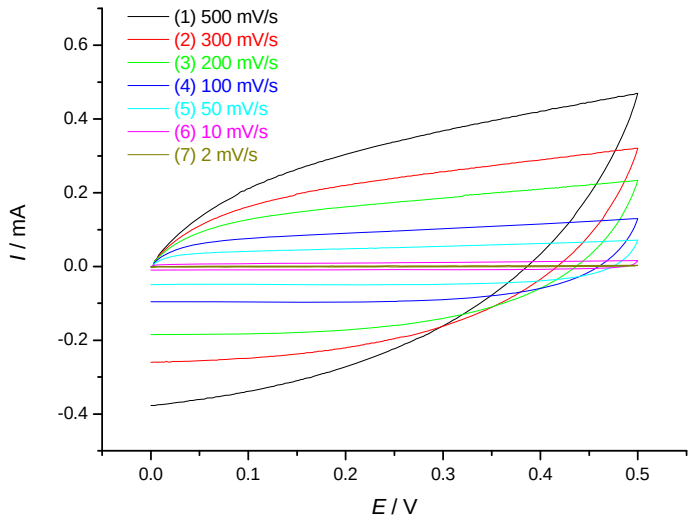
Slika 4.4. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim brzinama promjene potencijala za elektrodu GBV2.

Na slici 4.4. prikazano je ispitivanje elektrode GBV2 cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala u području od 0 do 0,5 V. Brzine pri kojima se vršilo ispitivanje su bile 500, 300, 200, 100, 50, 10 i 2 mV/s. Struja se smanjivala sa smanjivanjem brzine promjene potencijala.



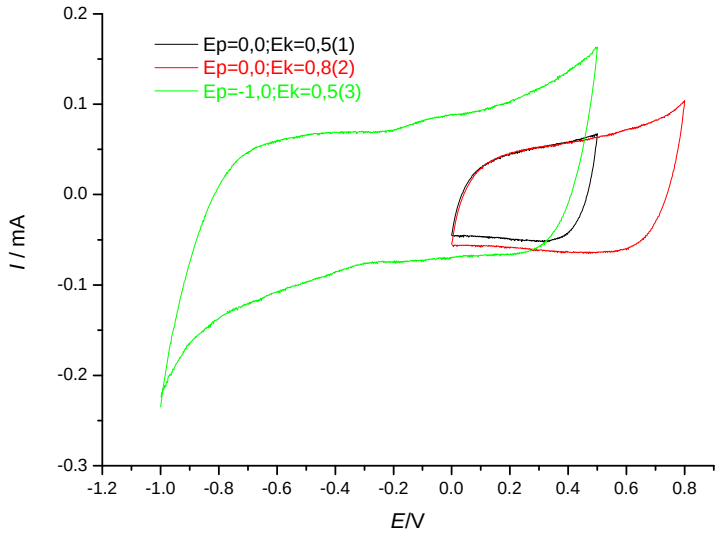
Slika 4.5. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim potencijalima za elektrodu GV2

Slika 4.5. prikazuje cikličke voltamograme dobivene ispitivanjem elektrode GV2 unutar različitih granica potencijala i brzini promjene potencijala ν = 50 mV/s. Struja je konstantna do područja 0,2 V, nakon čega dolazi do blagog rasta koji prelazi u nagli rast pri 0,6 V. U povratnome dijelu struja je konstantna od 0,8 do 0,0 V nakon toga raste blagim tempom u negativnom smjeru do početnog potencijala.



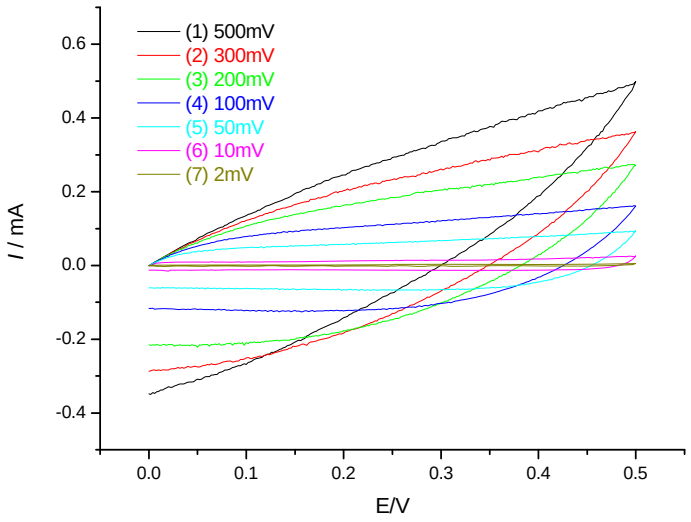
Slika 4.6. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim brzinama promjene potencijala za elektrodu GV2

Na slici 4.6. prikazani su ciklički voltamogrami grafena dobiveni pri različitim brzinama, i to 500, 300, 200, 100, 50, 10 i 2 mV/s. Pri najvećoj brzini dobiven je deformirani pravokutnik, a kako se brzine smanjuju dobivaju se sve pravilniji i pravilniji oblici.



Slika 4.7 Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim potencijalima za elektrodu GV3

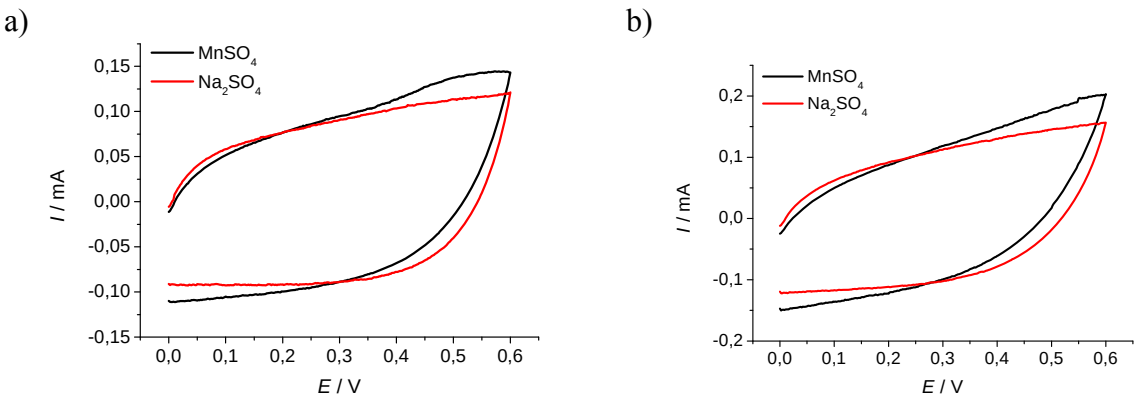
Na slici 4.7. prikazani su ciklički voltamogrami pri različitim početnim i konačnim potencijalima sa elektrode GV3. U početnom dijelu struja je konstantna do 0,0 V nakon čega započinje trend blagog rasta. U povrantom dijelu struja je konstantna do -0,3 V, nakon čega započinje blagi rast u katodnom smjeru.



Slika 4.8. Ciklički voltamogrami dobiveni pri različitim brzinama promjene potencijala za elektrodu GV3

Na slici 4.4. prikazano je ispitivanje elektrode GV3 cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala u području od 0 do 0,5 V. Brzine pri kojima se vršilo ispitivanje su bile 500, 300, 200, 100, 50, 10 i 2 mV/s. Pri najvišoj struji dobiven je deformirani oblik i to puno više deformiran nego pri istoj brzini za GV2. Kako se brzina smanjuje oblici postaju sve pravilniji i pravilniji.

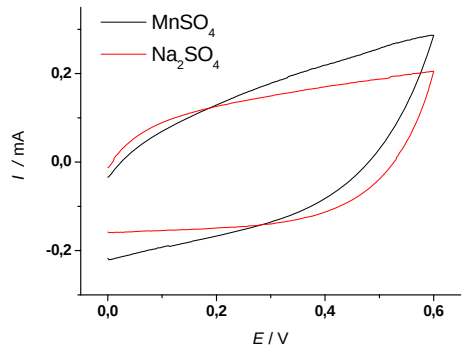
4.2. Rezultati dobiveni ispitivanjem MnO_2 sintetiziranog na elektrodama modificiranim grafenom



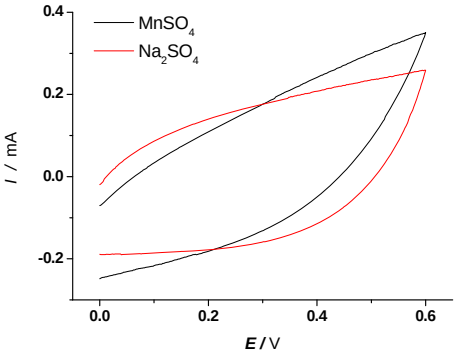
Slika 4.9. Ciklički voltamogram a) GV3Mn11 i b) GV3Mn13 elektrode ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.9. a) prikazani su ciklički voltamogrami elektrode GV3Mn11 u otopinama Na_2SO_4 i $MnSO_4$. Voltamogram iz $MnSO_4$ u početku pokazuje nagli skok, zatim raste umjerenom brzinom do 0,6 V nakon čega slijedi nagli skok, ali u negativnom smjeru te opet polagani rast. U otopini Na_2SO_4 elektroda pokazuje slično ponašanje, ali je cjelokupni voltamogram pravilniji i više sliči pravokutniku. Slika b) pokazuje slične trendove sa tom razlikom što je struja veća i što su voltamogrami manje pravilni.

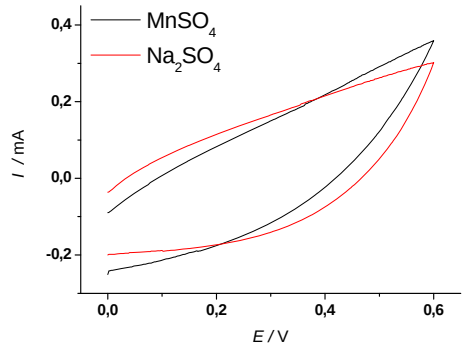
a)



b)

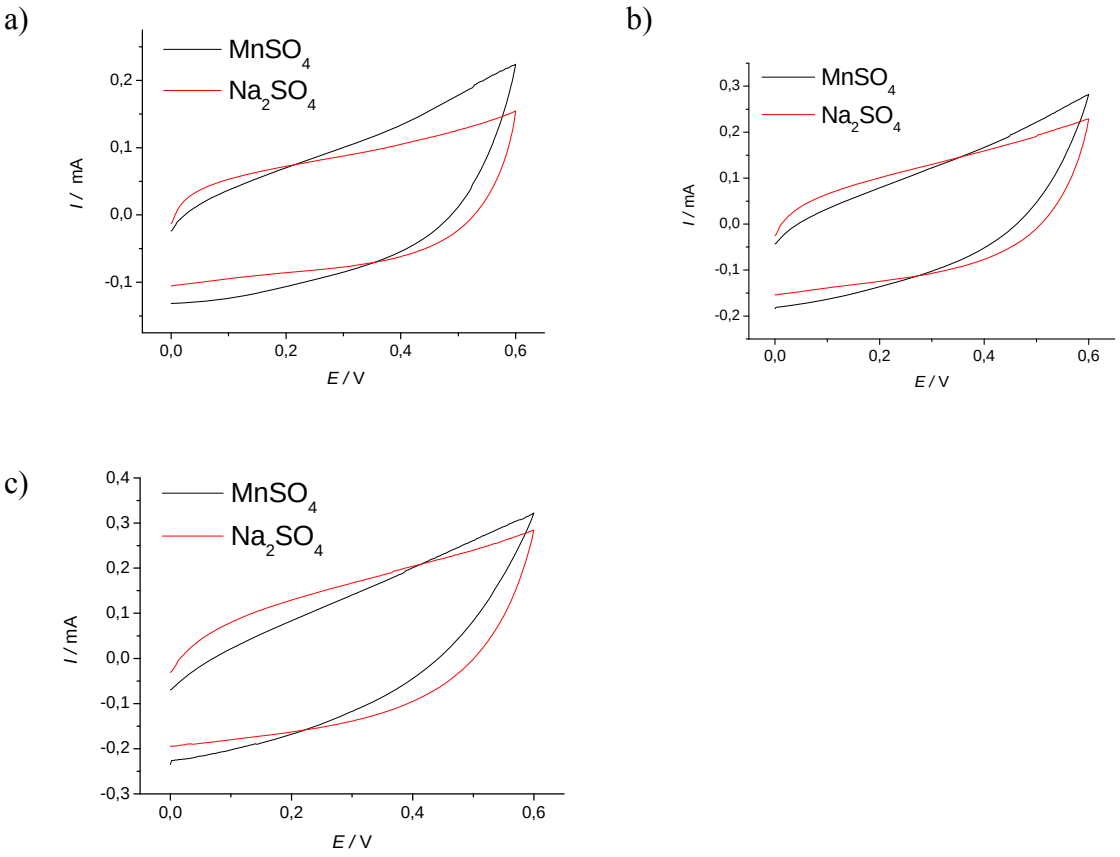


c)



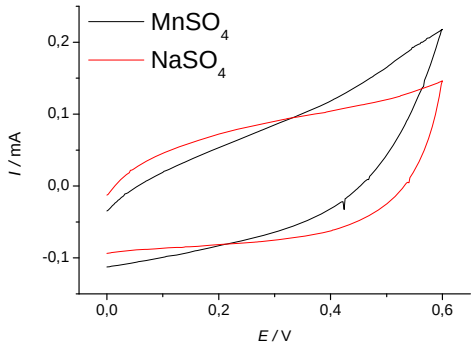
Slika 4.10. Ciklički voltamogram a) GV3Mn21, b) GV3Mn22 c) GV3Mn23 elektrode ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.10.a) vidi se da struja elektrode u otopini $MnSO_4$ blago raste do konačnog potencijala 0,6 V. Nakon toga struja raste u katodnom smjeru do 0,4 V nakon čega raste uočljivo manjom brzinom. U otopini Na_2SO_4 struja naglo raste od početnog potencijala do 0,1 V nakon čega značajno usporava i gotovo je konstantna do konačnog potencijala gdje je manja od struje u $MnSO_4$. Slijedi nagli rast u negativnom smjeru do 0,4 V nakon čega je struja konstantna do početnog potencijala. Na slici b) u otopini $MnSO_4$ struja raste ujednačenom brzinom od početnog do konačnog potencijala nakon čega raste u negativnom smjeru promjenjivom brzinom. U otopini Na_2SO_4 struja isprva naglo raste, zatim je od 0,2 V približno konstantna, nakon konačnog potencijala slijedi nagli rast u negativnom smjeru te konstantna vrijednost nakon 0,3 V do početnog potencijala. Na slici c) se vidi rast u početnom i povratnom dijelu voltamograma u obje otopine, jedino što je voltamogram u Na_2SO_4 malo pravilniji.



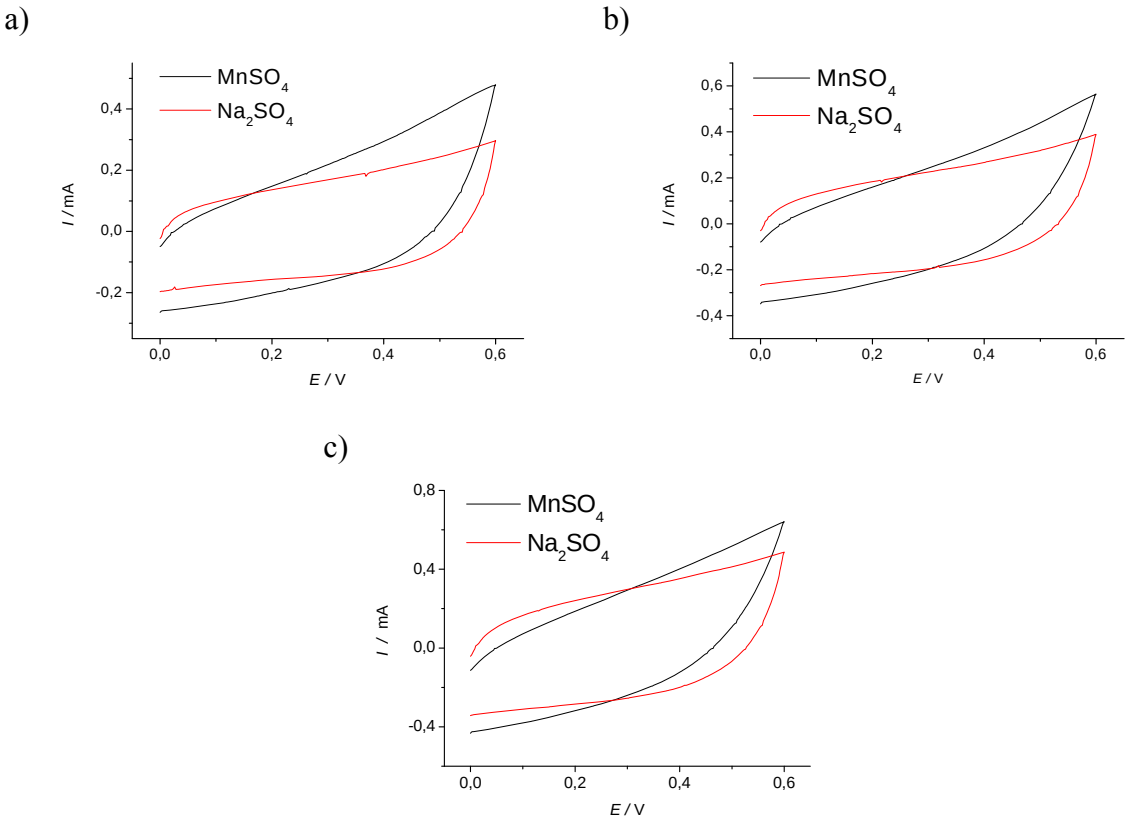
Slika 4.11. Ciklički voltamogram a) GV2Mn21, b) GV2Mn22 c) GV2Mn23 elektrode ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.11.a) vidimo da u otopini $MnSO_4$ struja raste do konačnog potencijala od 0,6 V nakon čega slijedi nagli rast u negativnom smjeru koji usporava na 0,4 V i struja nastavlja rasti u negativnom smjeru do početnog potencijala. U Na_2SO_4 voltamogram je sličan, ali sa manjim strujama i više sliči pravokutniku. Daljinom depozicijom, na voltamogramima b) i c) dobiven je isti trend sa time da voltamogrami postaju sve više i više deformirani.



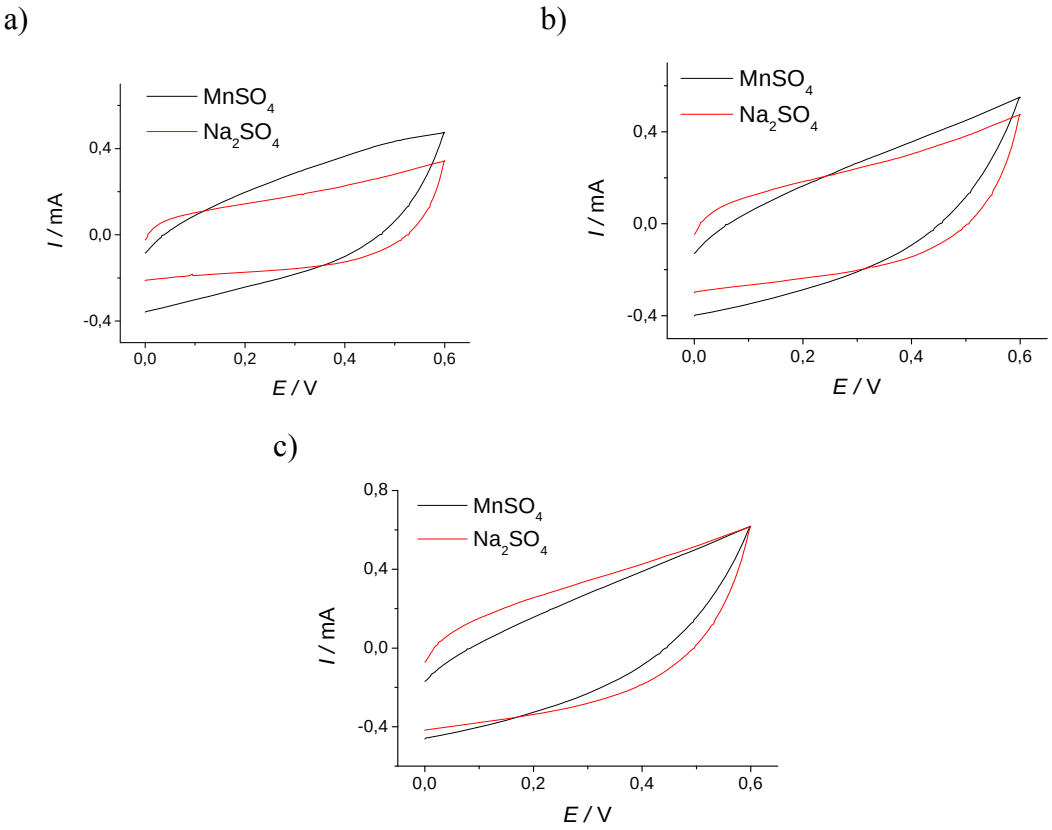
Slika 4.12. Ciklički voltamogram elektrode GV3Mn3 ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.12. vidimo da u uzorku ispitivanom u $MnSO_4$ struja raste ujednačenom brzinom od početnog do konačnog potencijala, zatim slijedi nagli rast u katodnom smjeru koji polako usporava kako se približava početnom potencijalu. U otopini Na_2SO_4 struja isprva naglo raste, zatim kod otprilike 0,1 V usporava i nastavlja ujednačenom brzinom prema konačnom potencijalu na 0,6 V. Slijedi nagli pad koji usporava na 0,5 V i struja se gotovo konstantnom brzinom vraća na početni potencijal.



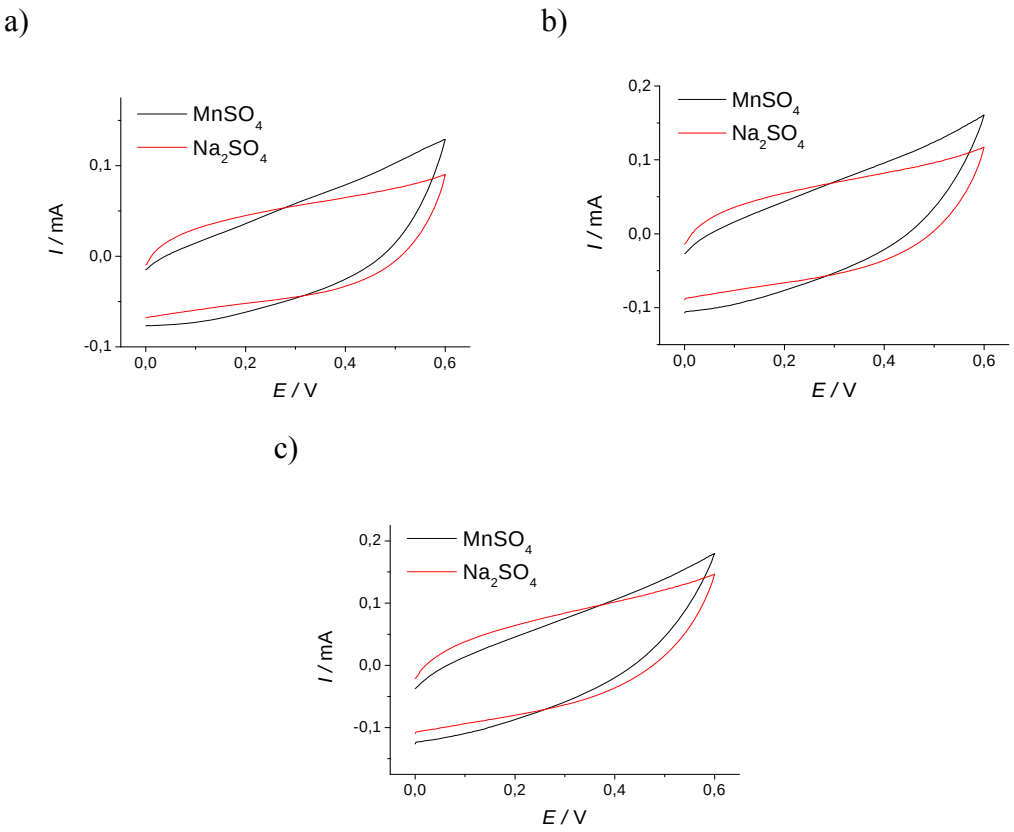
Slika 4.13. Ciklički voltamogram elektrode a)GBV2Mn21, b)GBV2Mn22, c)GBV2Mn23 ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.13. a) vidimo da na elektrodi GBV2Mn21 u otopini $MnSO_4$ struja raste ravnomjernom brzinom do konačnog potencijala, zatim naglo raste u katodnom smjeru te usporava do 0,4 V nakon čega raste istom brzinom do početnog potencijala. U otopini Na_2SO_4 se vidi slično ponašanje, s tim da su struje manje i da je oblik voltamograma pravilniji, tj. sličniji pravokutniku. Na slikama b) i c) također se vidi slično ponašanje uz to da su voltamogrami sve više deformirani, a struje sve veće.



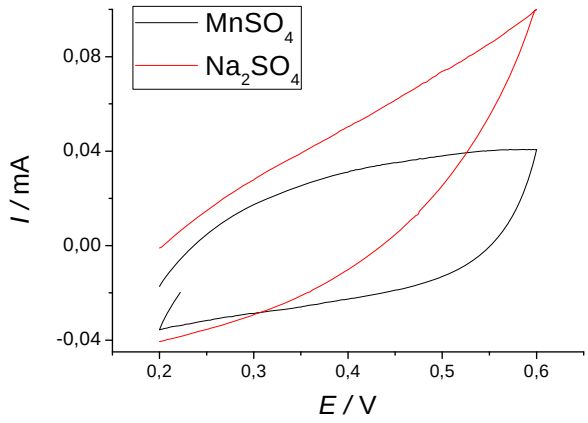
Slika 4.14. Ciklički voltamogram elektrode a) GBV2Mn31, b) GBV2Mn32, c) GBV2Mn33 ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Sa slike 4.14.a) vidimo da u otopini $MnSO_4$ na elektrodi GBV2Mn31 struja raste do konačnog potencijala, zatim naglo skoči u suprotnom smjeru te usporava do početnog potencijala tvoreći pritom deformirani pravokutnik. U otopini Na_2SO_4 dobiven je pravilniji pravokutnik ali sa manjom strujom. Na slici b) je slična situacija ali dobivene su veće struje i manje pravilni oblici. Na slici c) je uočljivo da su, za razliku od prijašnjih slučajeva struje u Na_2SO_4 veće.



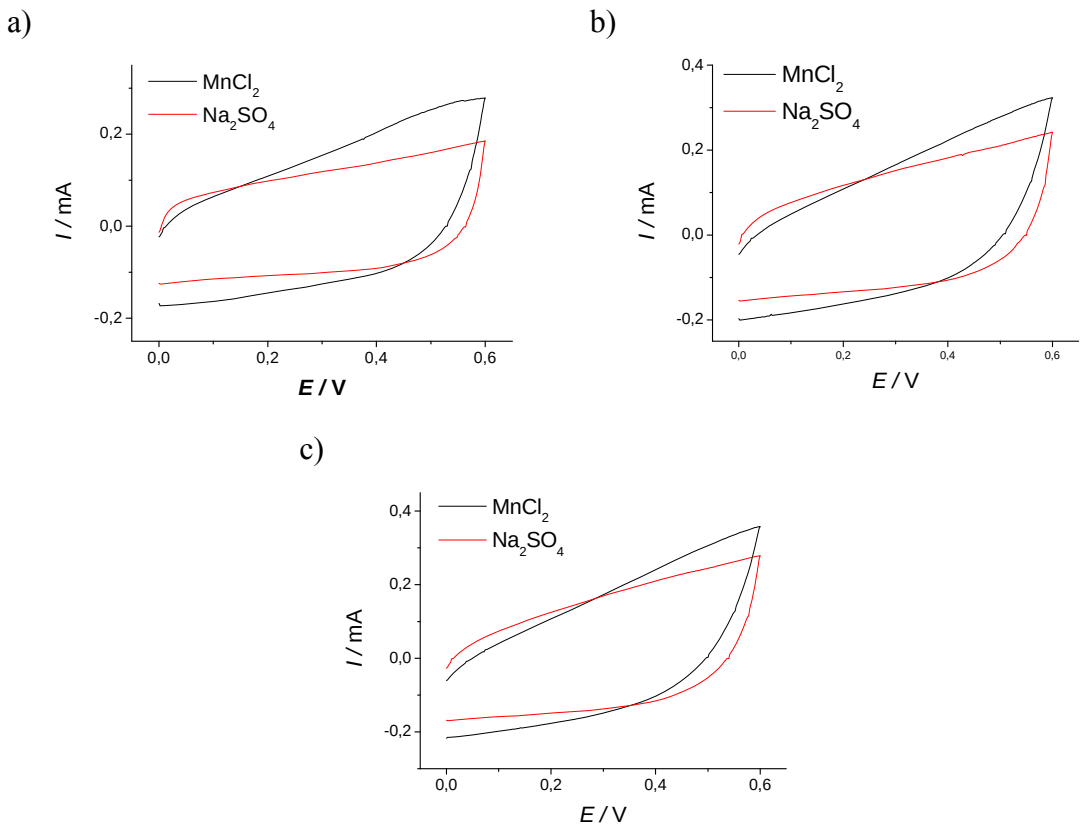
Slika 4.15. Ciklički voltamogram elektrode a) GBV1Mn21, b) GBV1Mn22, c) GBV1Mn23 ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.15.a) vidimo da na elektrodi GBV1Mn21 u otopini $MnSO_4$ struja jednolično raste, zatim nakon dostizanja konačnog potencijala naglo raste u suprotnom smjeru te usporava nakon potencijala 0,5 V te se do početnog potencijala opet kreće ujednačenom brzinom. U otopini Na_2SO_4 struja raste i pada na isti način ali su struje manje i votamogram je pravilniji. Na slikama b) i c) vidimo slično ponašanje s tom razlikom da su struje sve veće.



Slika 4.16. Ciklički voltamogram elektrode GBV1Mn3 ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

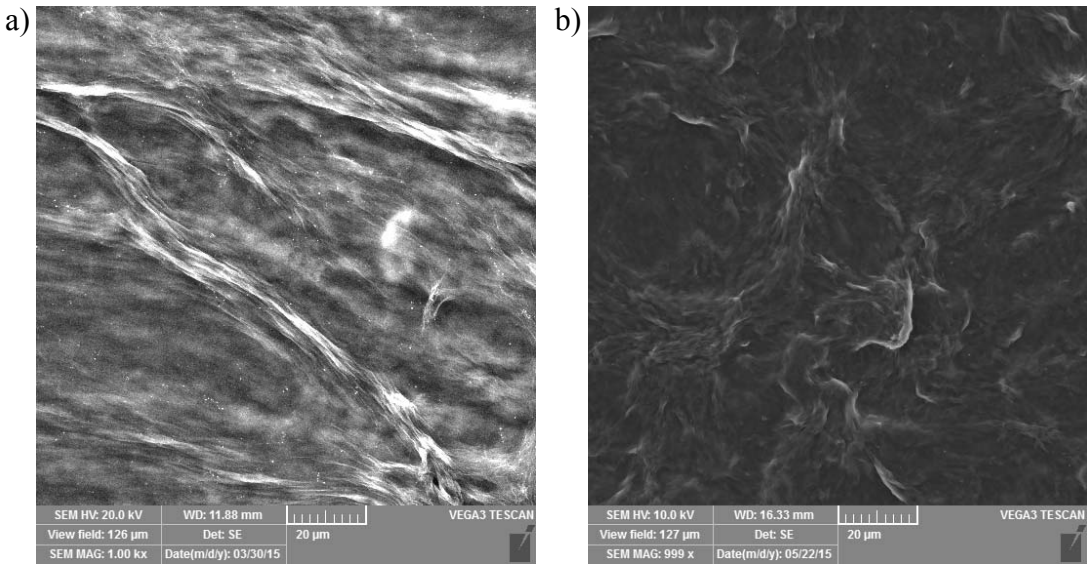
Na slici 4.16. vidimo da u otopini $MnSO_4$ struja raste do konačnog potencijala, zatim naglo raste u suprotnom smjeru dok ne uspori i postaje praktički konstantna do početnog potencijala dajući oblik iskrivljenog pravokutnika. U otopini Na_2SO_4 vidljivi su samo rast i pad, tj. rastu katodnom smjeru i to pri većim strujama.



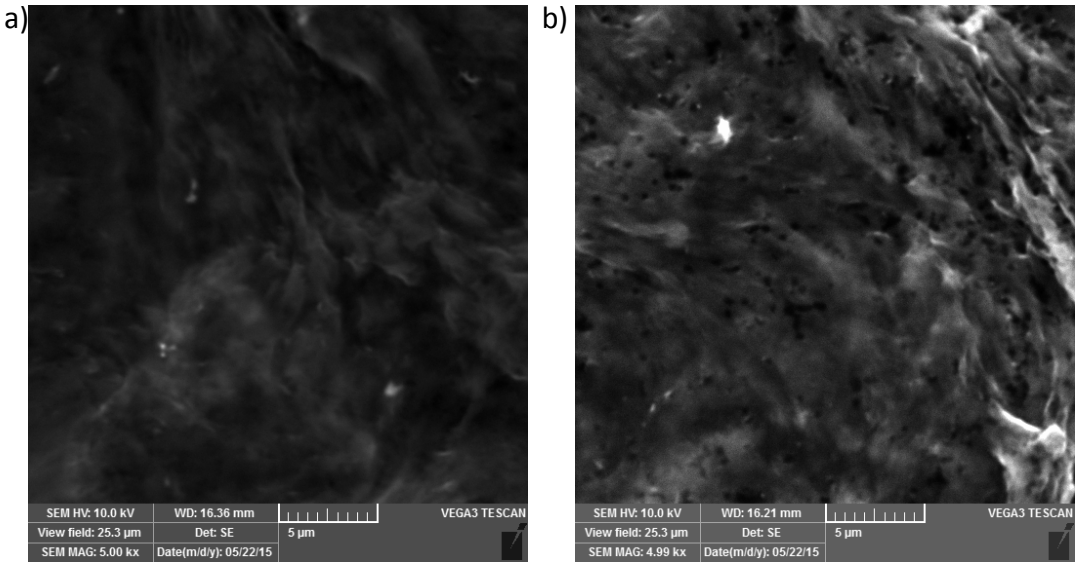
Slika 4.17. Ciklički voltamogram elektrode GBV1Mn4 ispitane u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

Na slici 4.17.a) vidimo da na elektrodi GBV1Mn41 u otopini $MnSO_4$ struja jednolično raste, zatim nakon dostizanja konačnog potencijala naglo raste u suprotnom smjeru te usporava nakon potencijala 0,5 V te se do početnog potencijala opet kreće ujednačenom brzinom. U otopini Na_2SO_4 struja raste i pada na isti način ali su struje manje i votamogram je pravilniji. Na slikama b) i c) vidimo slično ponašanje s tom razlikom da su struje sve veće.

4.3. Rezultati dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)



Slika 4.18. SEM snimka uzorka rGO a) nakon pripreme i b) nakon nanošenja i sušenja suspenzije rGO u NMP



Slika 4.19. SEM snimka uzorka rGO nakon nanošenja i sušenja suspenzije rGO u NMP a) s vezivom i b) bez veziva

5. DISKUSIJA

U novije vrijeme očekuje se od uređaja za pohranu energije da slijede brzi rast tržišta hibridnih električnih vozila i mobilnih elektroničkih uređaja. Ti uređaji su prije svega superkondenzatori, odnosno ultrakondenzatori ili elektrokemijski kondenzatori i svrha im je pohrana energije. Uz to karakteristični su zbog velike brzine izbijanja , velikih brzina prijenosa naboja i dugog vijeka trajanja. Ključni dio u stvaranju kvalitetnog superkondenzatora sa visokim kapacitetom i gustoćom energije je dobra kontrola površine i strukture elektroda.

Elektroda od ultratankog filma MnO_2 može doseći specifični kapacitet od 1830 F/g, međutim u tankom filmu specifični kapacitet je puno manji, tj. 150-250 F/g. Takav nagli pad specifičnog kapaciteta je posljedica slabe vodljivosti manganovih oksida što je velika mana tih materijala u superkondenzatorskim primjenama. Iz toga razloga se u literaturi često nailazi na kompozite MnO_2 sa ugljikovim nanocijevima, vodljivim polimerima ili grafenom. Na taj način se mogu doseći vrijednosti specifičnih kapaciteta i do 400 F/g.

Dizajn materijala za elektrode superkondenzatora unaprijedio bi se stvaranjem kompozitne elektrode sa nanostrukturiranim MnO_2 ugrađenim u visoko vodljivu podlogu. U novije doba napravljeni su superkondenzatori sa manganovim oksidima u kojima su kao podloga korišteni grafit, nanocijevi, nanopjene, itd.

Treba imati na umu da se istraživanja u pohrani energije i njezine konverzije fokusiraju na smanjivanje troškova proizvodnje i zadržavanje ekoloških standarda, nastojeći pritom da kvaliteta proizvoda dostigne visok stupanj.

Aktivirani ugljen ima veliku specifičnu površinu, no mana mu je da sam po sebi ne može postići visoke gustoće energije. Komercijalni aktivirani ugljik u superkondenezatorskim primjenama može postići specifične kapacitete u organskim elektrolitima od najviše 26 F/g.

Iz tog razloga istraživane su alternative aktiviranom ugljenu poput ugljikovih nanocijevi sa odličnom električnom vodljivošću i velikom specifičnom površinom za primjenu u superkondenzatorima. Takvi superkondenzatori daju male gustoće energije i ne pokazuju zadovoljavajuća svojstva.

Slijedeći materijal na bazi ugljika je grafen, temelj svih grafitnih struktura od grafita do nanocijevi i fulerena. Sastoji se od jednog sloja ugljikovih atoma koji su uređeni u sp^2 povezanu konfiguraciju. Veoma se razlikuje od nanocijevi i fulerena a posjeduje i mnoga zanimljiva svojstva koja intrigiraju znanstvenu i tehničku zajednicu. To su visoka električna vodljivost, velika površina i odlična mehanička svojstva. Još jedna prednost je da se materijali na bazi grafena lako dobijaju jednostavnim kemijskim postupcima prerade grafita.

Cilj ovog rada bio je depozicija MnO_2 na elektrodama modificiranim grafenom te ispitivanje kapacitivnih svojstava priređenih slojeva. MnO_2 se zbog svojih dobrih kapacitivnih svojstava može koristiti kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Očekuje se da će na u kombinaciji s grafenom biti dobiveni slojevi znatno porozniji u odnosu na čisti MnO_2 čime bi se olakšala izmjena kationa u redoks reakciji. Isto tako se očekuje povećana električna provodnost dobivenih materijala zbog prisustva grafena. Stoga bi navedena modifikacija trebale dovesti do povećanja specifičnog kapaciteta MnO_2.

Prvi dio rada obuhvaća pripremu grafena (rGO) iz grafen oksida te ispitivanje kapacitivnih svojstava rGO slojeva. Iz literature je poznato da se redukcija GO odvija olakšano pri povišenim temperaturama [14] te je stoga reakcija u ovom radu provođena kod 80°C. Isto tako pokazalo se da je stupanj redukcije ovisan o pH vrijednosti otopine [16] pa je u ovom radu odabrana vrijednost pH=10. Pri navedenim uvjetima provedena je redukcija GO s $NaBH_4$ prilikom čega je iz smeđe otopine GO dobiven crni talog, odnosno rGO. Zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina GO je topiv u vodi, a s obzirom da se u procesu redukcije uklanjaju kisikove funkcionalne skupine, raste hidrofobni karakter produkta zbog čega mu se smanjuje topivost te se produkt u konačnici izdvaja kao crni talog. Da je došlo do redukcije GO moguće je potvrditi korištenjem XPS spektroskopije uz pomoć koje se može odrediti i koje skupine su uklonjene. Međutim u ovom radu nije korištena navedena metoda već je po promjeni boje otopine te na temelju povećanja hidrofobnog karaktera produkta zaključeno da je došlo redukcije.

Dobiveni uzorci grafena naneseni su na elektrodu od staklastog ugljika te su ispitani metodom cikličke voltametrije unutar raznih granica potencijala. Tijekom ispitivanja na elektrodu od staklastog ugljika nanesene razne količine grafena. Dio uzoraka grafena je priređen uz dodatak veziva (GV2, GV3), a dio bez dodatka veziva (GBV1, GBV2). U svim slučajevima dobivena je gotovo konstantna struja po potencijalu. Do nešto većeg porasta struje dolazi iznad 0,6 V tijekom anodne polarizacije te kod potencijala negativnijih od -0,8 V tijekom katodne polarizacije. Iz cikličkog voltamograma je također vidljivo da struje kod potencijala

negativnijih od 0 V nešto veće u odnosu na struje zabilježene kod pozitivnijih potencijala što je u skladu s rezultatima dobivenim za aktivni ugljen i ugljikove nanocijevi [12, 13]. Takvo ponašanje ukazuje da se veća količina naboja može uskladištiti tijekom katodnih polarizacija u odnosu na anodnu polarizaciju.

Iz cikličkih voltamograma moguće je izračunati vrijednosti kapaciteta, odnosno specifičnih kapaciteta za slučajeve kad je poznata masa ispitivanog uzorka. Općenito se kapacitet kondenzatora, C, definira kao količina naboja, Q, akumulirana u određenom području potencijala, ΔE, tj. $C=Q/\Delta E$. Vrijednosti specifičnog kapaciteta elektrode moguće je odrediti integriranjem cikličkih voltamograma prema sljedećoj jednadžbi:

$$C_s = IE\ /(2\nu m \Delta E) \qquad (5.1.)$$

U jednadžbi (5.1.), C_s je specifični kapacitet u F g^{-1}, m je masa materijala u g, □ je brzina promjene potencijala u V s^{-1}, a $\Delta E=E_{kon}-E_{poč}$ je razlika potencijala unutar koje je polariziran materijal u V. Umnožak IE je rezultat integracije struje po potencijalu i označava površinu u cikličkom voltamogramu određenu s $I=I_{anodna}+I_{katodna}$ i ΔE.

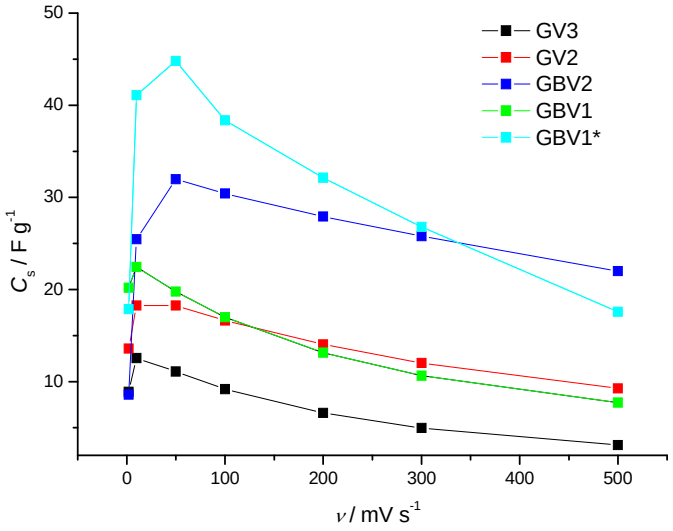
Tablica 5.1. Vrijednosti specifičnih kapaciteta dobivene za razne uzorke grafena tijekom ispitivanja uz ν=50 mV s^{-1}.

Oznaka grafena	GBV1	GBV2	GV2	GV3
Maksimalni specifični kapacitet / F g^{-1}	44* (24)	30	14	18

*tijekom dva seta mjerenja na istom uzorku dobiveni su različiti rezultati.

Iz dobivenih rezultata (tablica 5.1.) uočava se da su veće vrijednosti specifičnih kapaciteta dobivene u slučaju kad nije korišteno vezivo u odnosu na vrijednosti kad je korišteno vezivo. Odatle se može pretpostaviti da prisustvo veziva dovodi do većeg stupnja aglomeracije tijekom sušenja. Stoga je u konačnici dobivena manja površina dostupna za nabijanje/izbijanje elektrokemijskog dvosloja te su dobiveni manji specifični kapaciteti. Razlike u strukturi grafena koji je sušen s vezivom i bez veziva vidljive su na snimkama

dobivenim pretražnom elektronskom mikroskopijom (slika 4.19) Na slici 5.1. prikazana je ovisnost specifičnih kapaciteta o brzini promjene potencijala. Kod svih elektroda specifični kapacitet pada s povećanjem brzine promjene potencijala osim kod najmanjih brzina. Smanjenje specifičnih kapaciteta s povećanjem brzine može se objasniti lošijim iskorištenjem materijala pri većim brzinama promjene potencijala i to najvjerojatnije zbog omskih otpora prisutnih u sustavu. Kod svih ispitanih uzoraka zabilježen je sličan pad specifičnog kapaciteta s porastom brzine pa se može zaključiti da svi uzorci imaju slične vrijednosti omskog otpora.

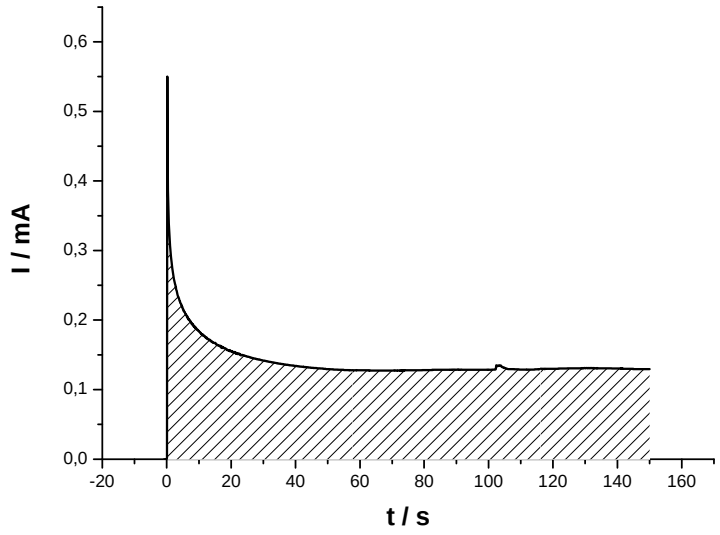


Slika 5.1. Ovisnost specifičnog kapaciteta o brzini promjene potencijala za razne elektrode modificirane grafenom.

Na elektrode modificirane grafenom elektrokemijskim putem je deponiran sloj MnO_2 te su ispitana kapacitivna svojstva pripremljenih elektroda. Poznato je da elektroda od ultratankog MnO_2 filma može doseći specifični kapacitet od 1380 F/g, što je blizu teoretske vrijednosti [14]. Međutim, u praksi se najčešće specifični kapacitet značajno se smanjuje (150-250 F/g) [15]. Razlog dobivanja niskih vrijednosti specifičnih kapaciteta je slaba električna provodnost manganovih oksida što uvelike sprječava korištenje tih materijala u razvoju superkondenzatora. Stoga se u literaturi često pripravljaju kompozitni materijali MnO_2 koji sadrže ugljikove nanocijevi i vodljive polimere [12-15], a u novije vrijeme u tu svrhu se koristi i grafen [16]. Ovisno o upotrebljenoj kombinaciji materijala postižu se vrijednosti specifičnih kapaciteta i do 400 F g^{-1}.

Masu istaloženog MnO_2 moguće je također procijeniti i iz kronoamperometrijskog odziva ($Q=I*t$) uz pomoć Faradayevog zakona elektrolize koji kaže da je količina naboja proporcionalna količini tvari koja izreagira na elektrodi ($Q=F\,z\,m\,/\,M$).

Na slici 5.2. prikazan je kronoamperometrijski odziv iz kojeg je integracijom površine ispod krivulje određena količina naboja izmijenjena u reakciji. Ako se pretpostavi da je sav oksidirani Mn^{2+} istaložen na površini elektrode moguće je odrediti deponiranu masu iz kronoamperometrijskog odziva. U dosadašnjim istraživanjima je utvrđeno da odnos između stvarno deponirane mase i mase dobivene proračunom iz kronoamperometrijskog mjerenja jednak faktori 2,71 za slučaj depozicije MnO_2 iz otopine $MnSO_4$ i 4,2 za slučaj depozicije iz otopine $MnCl_2$. Dakle, stvarno istaložena masa je veća u odnosu na teorijsku masu za faktor 2,71 ili 4,2.



Slika 5.2 Grafički prikaz integrirane površine ispod kronoamperometrijske krivulje

Na temelju dobivenih kronoamperometrijskih odziva procijenjena je masa elektrokemijski deponiranog MnO_2. Procjena mase nije bila moguća za slojeve koji su deponirani na već formiranom MnO_2 jer je zabilježena kronoamperometrijska struja u tom slučaju posljedica oksidacije MnO_2 sloja na elektrodi i Mn^{2+} iz otopine.

Reakcija koja se odvija tijekom redoks reakcije MnO_2 može se prikazati slijedećom jednadžbom:

$$MnO_2 + e^- + H^+ \quad \leftrightarrow \quad MnO(OH) \qquad (5.1)$$

Kod svih elektroda ispitanih metodom cikličke voltametrije nakon depozicije MnO_2 dobivena je konstantna struja po potencijalu bez karakterističnih strujnih vrhova (slika 4.10.-slika 4.17.). Reverzibilnost dobivenih odziva je varirala ovisno o sloju koji je ispitan. Najreverzibilniji odziv je dobiven za sloj GV3Mn11 (slika 4.9) jer je u tom slučaju deponirana najmanja količina MnO_2 (0,0049 mg) kod koje je otpor sloja malen, a isto tako kod ovog sloja olakšana je izmjena kationa pa se stoga mogu postići velike brzine reakcije opisane jednadžbom 5.1..

Specifični kapaciteti slojeva dobivenih na podlozi modificiranoj grafenom dani su u tablici 5.2. Slojevi su ispitani u otopini u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4. Na elektrodi modificiranoj grafenom deponirane su različite količine MnO_2 što je ovisilo o vremenu sinteze (150, 300 ili 450 s) i o konačnom potencijalu (0,9 V ili 0,8 V). Količina deponiranog MnO_2 raste s vremenom sinteze (GV3Mn21, GV3Mn31). Međutim, kako raste količina MnO_2 dolazi do smanjenja specifičnih kapaciteta sloja. Ako se usporedi C_s vrijednost GV3Mn21 i GV3Mn31 elektroda u prvom slučaju je dobiveno 177,9 F g^{-1}, a u drugom 58,82 F g^{-1}. To je u skladu s očekivanjem jer je sloj MnO_2 kod GV3Mn31 elektrode deblji zbog čega je aktivni materijal lošije iskorišten. Naime kod debljeg sloja dolazi do otežane difuzije iona unutar sloja tijekom redoks reakcije, a uz to je lošija električna provodnost sloja.

Tablica 5.2. Specifični kapaciteti za razne elektrode kod kojih je MnO_2 deponiran na elektrodama modificiranim grafenom zabilježeni u otopini 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 i 0,25 mol dm^{-3} $MnSO_4$

NAZIV ELEKTRODE	MASA MnO_2 / mg	C_s / F g^{-1} (Na_2SO_4)	C_s / F g^{-1} ($MnSO_4$)
GV3Mn11 (150 s, 0,8 V)	0,00487	312,2	324,3
GV3Mn13	-		
GV3Mn21 (150 s, 0,9 V)	0,0135	177,9	189,7
GV3Mn22	-		
GV3Mn23	-		
GV3Mn31(300 s, 0,9 V)	0,0238	58,82	51,75
GV2Mn21 (150 s, 0,9 V)	0,0141	103,69	114,37
GV2Mn22	-		
GV2Mn23	-		
GBV2Mn21 (150 s, 0,9 V)	0,0284	98,68	116,2
GBV2Mn22	-		
GBV2Mn23	-		
GBV2Mn31(300 s, 0,9 V)	0,0425	71,05	91,80
GBV2Mn32	-		
GBV2Mn33	-		
GBV1Mn21 (150 s, 0,9 V)	0,0100	85,92	88,5
GBV1Mn22	-		
GBV1Mn23	-		
GBV1Mn31	0,0236	16,42	
GBV1*Mn41 (150 s, 0,9 V)	0,0222	90,35	112,99
GBV1*Mn42	-		
GBV1*Mn43	-		

Kod potencijala 0,8 V deponirana je manja količina MnO_2 (GV3Mn11 elektroda) u odnosu na 0,9 V (GV3Mn21 i GV3Mn31 elektrode) pa su dobivene veće vrijednosti C_s (312,2 F g^{-1}) u odnosu na vrijednosti C_s kod GV3Mn21 i GV3Mn31 gdje je dobiveno 177,9 i 58,8 F g-^{1}.

Kad je MnO_2 deponiran na GV2 modificiranoj elektrodi tijekom 150 s na 0,9 V (GV2Mn21) deponirana je slična količina MnO_2 kao i kod GV3 elektrode (GV3Mn21), ali su dobiveni nešto niži specifični kapaciteti.

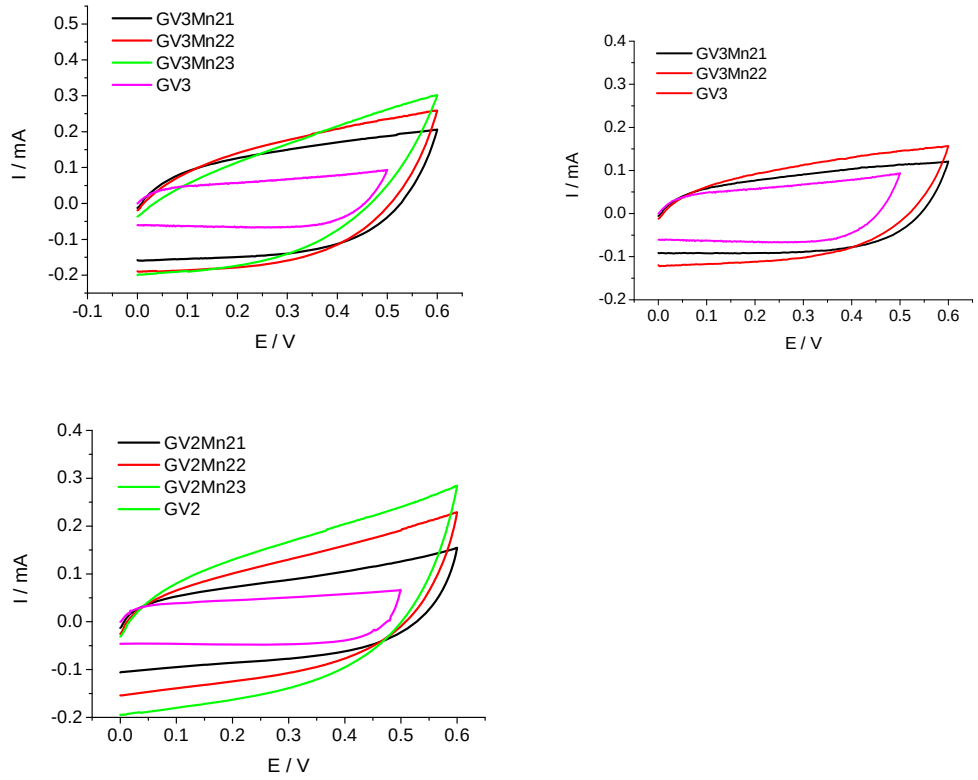
U slučaju kad je MnO_2 deponiran na podlogu modificiranu grafenom bez veziva dobiveni su manji specifični kapaciteti elektrode u odnosu na vrijednosti dobivene depozicijom na elektrodu modificiranu grafenom i vezivom (tablica 5.2.). Dobiveni rezultat je suprotan vrijednostima C_s dobivenim za razne elektrode modificirane grafenom sa i bez veziva kod kojih je zaključeno da elektrode bez veziva posjeduje veću poroznost. Ovakvo ponašanje moguće je objasniti jedino činjenicom da grafen bez veziva nije stabilan tijekom depozicije MnO_2. Zbog nestabilnosti može doći do raslojavanja elektrode čime se može povećati otpor grafena, a moguće je da zbog toga nastaje kompaktniji sloj MnO_2.

Ako se usporedi GBV2Mn21 i GBV2Mn31 uočava se da se tijekom 150 s deponira manje MnO_2 u usporedbi s 300 s (0,0284 u odnosu na 0,0425 mg), a s obzirom da je deponirano manje MnO_2 sloj je tanji te su dobivene veće su vrijednosti specifičnog kapaciteta (98,68 u odnosu na 71,05 F g^{-1}).

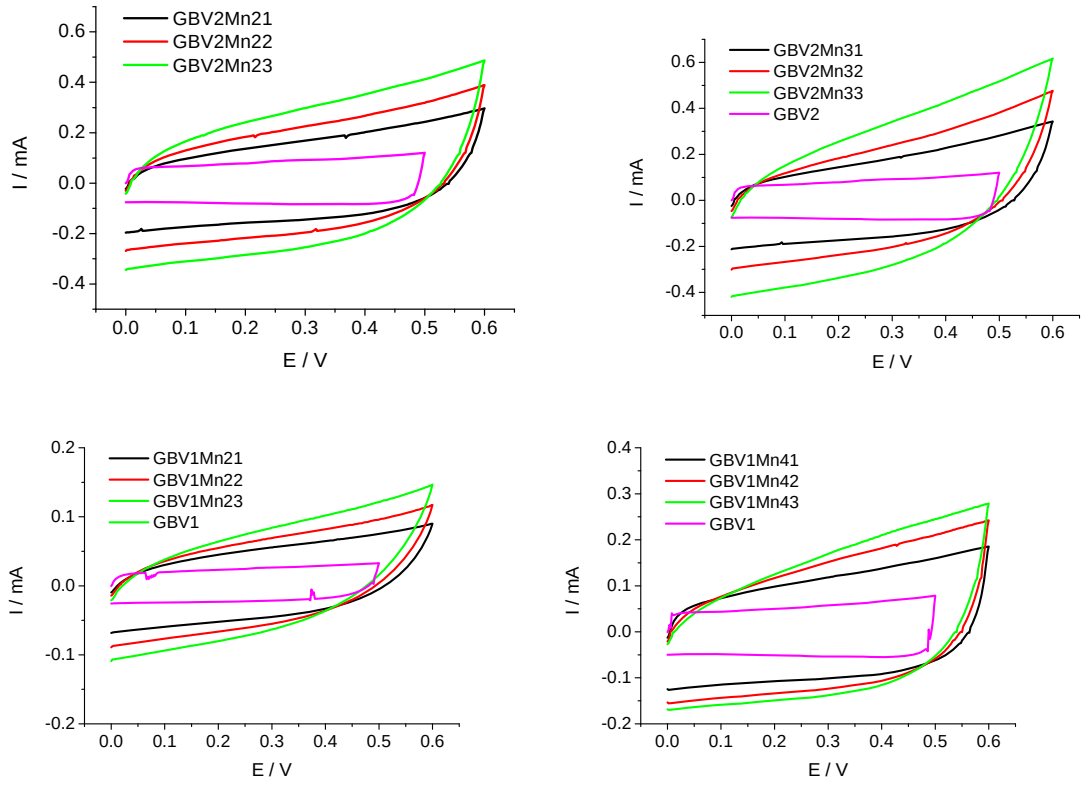
Tanji sloj grafena bez veziva GBV1 je pokazao manje specifične kapacitete, ima manju slobodnu površinu (slika 5.1.) pa je na njega deponirano manje MnO_2 nego na GBV2 tijekom 150 s kod 0,9 V (0,01 mg u odnosu na 0,0284 mg). Vrijednosti specifičnih kapaciteta MnO_2 deponiranog na GBV1 su slične kao i kod MnO_2 deponiranog na GBV2. Iz dobivenih ispitivanja može se zaključiti da specifični kapacitet manje varira kad je MnO_2 deponiran na podlogu modificiranu grafenom bez veziva. (98-71 F g^{-1}) dok je u slučaju korištenja veziva kapacitet varirao od (177-58 F g^{-1}).

Uzorak MnO_2 je deponiran na elektrodi modificiranoj grafenom tijekom tri uzastopna ciklusa u trajanju od 150 s ili 300 s. Uspoređujući dobivene odzive (slika 5.3. i slika 5.4.) može se zaključiti da količina nanesenog oksida raste sa svakim ciklusom. Kako raste količina MnO_2 ireverzibilnost odziva se povećava zbog otpora samog MnO_2. Irevirizbilnost odziva se

manifestira kao sve veće odstupanje cikličkog voltamograma od idealnog pravokutnog oblika [16].



Slika 5.3. Ciklički voltamogrami elektrode modificirane grafenom (GV3, GV2) i a) GV3Mn2, b) GV3Mn1 i c) GV2Mn2 elektroda nakon tri uzastopne depozicije MnO_2 od 150 s kod 0,9 V (a, c) i 0,8 V (b) u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4.



Slika 5.4. Ciklički voltamogrami elektrode modificirane grafenom (GBV2, GBV1) i a) GBV2Mn3, b) GBV1Mn2 i c) GBV1Mn4 elektroda nakon tri uzastopne depozicije MnO_2 od 150 s (a, c, d) i 300 s (b) kod 0,9 V u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4.

Na nemodificiranoj goloj elektrodi od staklastog ugljika nije bilo moguće provesti sintezu tijekom tri uzastopna ciklusa od 150 s ili 300 s. Razlog tome je slaba prionjivost oksida za podlogu. Stoga se dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta mogu usporediti jedino sa specifičnim kapacitetima dobivenim u literaturi za MnO_2 deponiran na Pt ili zlatu. Vrijednosti specifičnog kapaciteta dobivene na Pt za MnO_2 iznose oko 100 F g^{-1} [17] što znači da je upotrebom elektrode modificirane grafenom došlo do povećanja specifičnih kapaciteta MnO_2. Korištenjem ove elektrode bilo je moguće tri puta uzastopno deponirati MnO_2 tijekom 150 s ili 300 s što govori da je MnO_2 formiran na podlozi od grafena pokazuje bolju prionjivost na podlogu u odnosu kad se MnO_2 deponira bilo na zlato, Pt ili staklasti ugljik.

U slučaju depozicije iz $MnCl_2$ otopine elektroda modificirana grafenom je imala veliki specifični kapacitet te je stoga deponirano duplo više MnO_2, a vrijednost specifičnog kapaciteta je ostala slična kao i kod ostalih slojeva grafena bez veziva (90,35 F g-1).

Provedeno je i ispitivanje sloja MnO_2 otopini $MnSO_4$ ili $MnCl_2$. Cilj ovog eksperimenta je bio utvrditi utjecaj veličine kationa na dobiveni elektrokemijski odziv odnosno vrijednosti specifičnog kapaciteta. Nešto veći specifični kapaciteti dobiveni su u otopini Mn^{2+} iona. To se može objasniti manjim promjerom Mn^{2+} kationa zbog čega je njegova interkalacija u sloj tijekom redoks reakcije (jednadžba 5.1.) olakšana te su dobiveni veći specifični kapaciteti [14].

6. ZAKLJUČAK

Ispitivanja provedena u ovom radu su pokazala da je moguće provesti redukciju grafena kod 80°C i pri pH=10 iz otopine grafen oksida. Dobiveni grafen je nanesen na elektrodu od staklastog ugljika te su provedena elektrokemijska ispitivanja priređenog uzorka pri čemu se došlo do zaključka:

-Elektrodu od staklastog ugljika je moguće modificirati grafenom uz korištenje veziva, ali i bez korištenja veziva

-Veće vrijednosti specifičnih kapaciteta su dobivene za elektrode modificirane grafenom kod kojih nije korišteno vezivo

Na elektrode modificirane grafenom deponiran je MnO_2 pri čemu je utvrđeno:

-Na elektrodama modificiranim grafenom moguće je provesti depoziciju MnO_2

-Priređene kompozitne elektrode pokazuju veće specifične kapacitete u odnosu na elektrode dobivene taloženjem MnO_2 na metalnoj elektrodi koja nije modificirana grafenom. Na podlogama modificiranim grafenom moguće je deponirati veću količinu MnO_2 u odnosu na elektrode koje nisu modificirane grafenom.

-Veće vrijednosti specifičnih kapaciteta MnO_2 su dobivene kad je MnO_2 deponiran na modificiranim elektrodama kod kojih je korišteno vezivo što može biti posljedica bolje stabilnosti elektroda priređenih s vezivom

-Pokazalo se da promjer kationa ima značajan utjecaj na kapacitivna svojstva MnO_2 elektrode. Tako su veće vrijednosti specifičnih kapaciteta zabilježene kod elektroda ispitanih u otopini gdje su prisutni Mn^{2+} ioni u odnosu na vrijednosti zabilježene u otopini u kojoj su prisutni Na^{+} ioni što se objašnjava kao posljedica manjih dimenzija Mn^{2+}.

7. LITERATURA

1. D. Sačer, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2014.

2. Supercapacitor, (2015) nabavljeno iz http://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor

3. D. Belanger, T. Brousse, J.W. Long, Manganese Oxides: Battery Materials make the leap to Electrochemical Capacitors, The Electrochemical Society Interface, 2008

4. D. Li, R. B. Kaner, Graphene-Based Materials, Materials Science, 2009.

5. J. Katić, H. Ćurković. Ž Petrović, M. K. Roković, Praktikum iz kemijsko-tehnoloških vježbi, FKIT, Zagreb 2008.

6. S. Pei, H. M. Cheng, Carbon **50** (2012) 3210-3228

7. C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, J. F. Sánchez-Royo, M. G. Gómez, Nanoscale **4** (2012) 3977-3982.

8-N. Seselj, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2016

9-P. Ujčić, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2011.

10. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, Chem. Mater. 16 (2004) 3184

11. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, D. Belanger, Journal of electrochemical Society 153 (2006) A2171-A2180

12. H. Wang, C. Peng, F. Peng, H. Yao, J. Yang, Material Science and Engineering B 176 (2011) 1073-1078

13-Z. H. Dong, Y. L. Wei, W. Shi, G. A. Zhang, Material Chemistry and Physic 131 (2011) 529-534

14-Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, J. Liu, Nano Letters, American Chemical Society 10 (2010) 2727-2733

15-Y. Xiao, Q. Zhang, J. Yan, T. Wei, Z. Fan, F. Wei, Journal of the electroanalytical Chemistry 684 (2012) 32-37

16-Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, Carbon 49 (2011) 2917-2925

17. S. Sopčić, R. Peter b, M. Petravić, Z. Mandić, Journal of Power Sources 240 (2013) 252-257

8. ŽIVOTOPIS

Alen Lutvica rođen je 17.11.1991. u Puli, Hrvatska. Po završetku osnovne škole upisujem Srednju Školu Mate Balota, smjer Opća gimnazija. Upisujem se na Fakultet Kemijskog Inžinjerstva i Tehnologije, smjer Primijenjena Kemija 2010. godine. Godinje 2013. upisuje Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija.