Modifikacija površine grafen-oksidnih elektroda molekulama anilina

Filip, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:585848

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Filip

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, rujan 2016

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Filip

MODIFIKACIJA POVRŠINE GRAFEN-OKSIDNIH ELEKTRODA MOLEKULAMA ANILINA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv.prof.dr.sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Dr. sc. Suzana Sopčić

ZAGREB, rujan 2016

Zahvaljujem se mentoru, dr. sc. Zoranu Mandiću na velikoj pomoći, savjetima, objašnjenjima i razumijevanju tijekom cjelokupnog rada. Bilo je zadovoljstvo raditi s Vama.

Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Denisu Sačeru na pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada, na ugodnom društvu i vrijednim savjetima.

Zahvaljujem mojoj obitelji i prijateljima na potpori, ljubavi i razumijevanju.

Sažetak

U ovom radu pripremljene su i ispitane dvije elektrode od grafenovog oksida. Na zlatom prevučene kvarcne elektrode procesom "spin coatinga" nanesen je grafenov oksid, a zatim je provedena modifikacija površine grafen-oksidnih elektroda molekulama anilina s ciljem dobivanja elektroda s boljim kapacitivnim ponašanjem i boljom vodljivošću za potencijalnu primjenu u superkondenzatorima. Elektrode se razlikuju prema načinu vezanja anilina na funkcionalne skupine grafenovog oksida, a u to svrhu pripremljene su dvije otopine anilina u 1 M H_2SO_4 i u 1 M NaOH. Ispitivanja modificiranih grafen-oksidnih elektroda provedena su metodom cikličke voltametrije i pomoću elektrokemijske kvarc-kristalne nanovage.

Ispitivanja su pokazala da se puno veća količina anilina vezala iz 1 M H_2SO_4 (elektroda 1) u odnosu na 1 M NaOH (elektroda 2), a to je najbolje vidljivo u izgledu cikličkih voltamograma. U slučaju elektrode 1 već su u prvim ciklusima vidljivi strujni vrhovi na potencijalima od 0,2 V te 0,4 V, dok takav trend izostaje kod elektrode 2. Tek kod ispitivanja elektrode 2 pri različitim brzinama promjene potencijala dolazi do pojave strujnih vrhova na potencijalu od 0,4 V što je rezultat oksidacije male količine vezanog anilina. Strujni vrh koji se javlja na potencijalu od oko 0,2 V karakterističan je za prijelaz između leukoemeraldinskog i emeraldinskog oblika polianilina, iz tog razloga elektroda 1 pokazuje dobru vodljivost električne struje, dobra elektrokemijska svojstva te obećavajuće rezultate za primjenu u superkondenzatorima.

Ključne riječi: grafenov oksid, anilin, modifikacija, superkondenzatori

Abstract

In this paper two graphene oxide electrodes were prepared and tested. Graphene oxide was applied on gold coated quartz electrodes through ″spin coating″ process and afterwards the modification of the surface of graphene oxide electrodes with molecules of aniline was conducted with a goal of preparing electrodes with greater capacitance behaviour and greater conductivity for potentional application in supercapacitors. Two types of electrodes were prepared, one from aniline solutions in 1 M H_2SO_4 and another in 1 M NaOH. The examinations of the modified graphene oxide electrodes were conducted by cyclic voltammetry method and by means of electrochemical quartz chrystal nanobalance.

The tests have shown that much greater amount of aniline was bound from 1 M H_2SO_4 (electrode 1) in comparison to 1 M NaOH (electrode 2), which is best apparent from the shape of cyclic voltammograms. In the case of the electrode 1, already in the first cycle the redox peaks at potentials of 0,2 V and 0,4 V can be seen, while they are absent in the case of the electrode 2. However, while testing the electrode 2 at differenent scan rates the redox peak at potentials about 0,4 V appeared which is the result of the oxidation of the small amount of bound aniline. The redox peak that appears at the potential of about 0,2 V is specific for the transition between the leucoemeraldine and emeraldine forms of polyaniline and for that reason the electrode shows good conductivity, good electrochemical features and promising results for the application in supercapacitors.

Key words: graphene oxide, aniline, modification, supercapacitors

Sadržaj:

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
   2.1. Grafen 2
   2.2. Grafenov oksid 4
   2.3. Anilin/Polianilin 6
   2.4. Superkondenzatori 10
   2.5. METODE ISPITIVANJA 13
      2.5.1. Ciklička voltametrija 13
      2.5.2. EQCN – Elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga 17
3. EKSPERIMENTALNI DIO 18
   3.1. Materijali i kemikalije 18
   3.2. Priprava elektroda od grafenovog oksida 18
   3.3. Postupak vezivanja anilina na GO 19
   3.4. Provedba eksperimenta 19
4. REZULTATI 21
   4.1. Testiranje Au/GO elektroda s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4. 23
   4.2. Testiranje Au/GO elektroda s anilinom nanesenim iz 1 M NaOH. 27
5. RASPRAVA 31
6. ZAKLJUČCI 39
7. SIMBOLI 40
8. LITERATURA 41

1. UVOD

Superkondenzatori predstavljaju obećavajuće izvore energije i iz toga razloga su posljednjih godina privukli veliku pažnju. Porast zagađenja, neodrživa tehnologija fosilnih goriva, te nagli porast prenosivih elektronskih uređaja uvjetovali su da razvoj visoko djelotvornih superkondenzatora postane vrlo važan čimbenik održivog razvoja čovječanstva. Do sada su razvijeni superkondenzatori koji dosežu kapacitete i do nekoliko tisuća farada, no pitanje koje i dalje najviše zaokupljuje znanstvenike diljem svijeta je pohrana energije.

Električki vodljivi polimeri, oksidi plemenitih metala, ugljikovi materijali s velikom specifičnom površinom čine grupu materijala s najvećom perspektivom izrade elektroda primjenjivih u superkondenzatorima. Izrada elektroda samo od električki vodljivih polimera nije dala zadovoljavajuća svojstva i dugotrajnost, stoga se pristupilo izradi kompozitnih elektroda [1]. Mnoga su istraživanja posvećena razvoju kompozita na temelju grafena i vodljivih polimera [2]. Grafen se zbog svojih izvanrednih svojstava smatra materijalom budućnosti i primjenjuje se u raznim područjima tehnologije i znanosti. Proučavanjem tog materijala došlo se do saznanja i o odličnim svojstvima grafenova oksida. Grafenov oksid nastaje raslojavanjem grafitovog oksida i čini pretposljednji korak pri proizvodnji grafena. Iako mu je vodljivost smanjena u odnosu na grafen, zbog vezanih kisikovih funkcionalnih skupina mogućnosti njegove modifikacije s drugim materijalima su brojne.

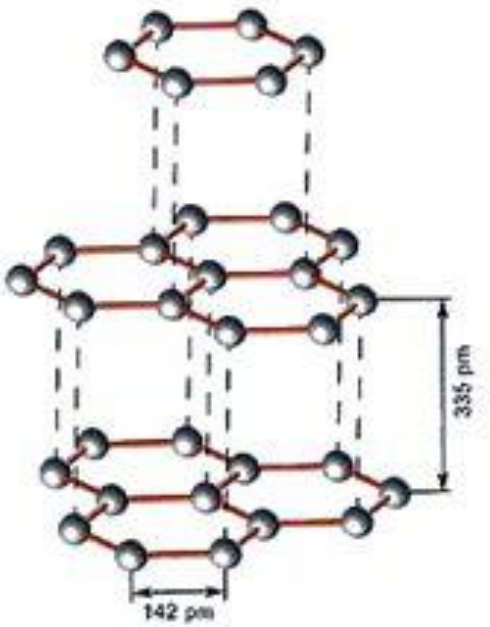
Cilj ovog rada bio je vezanje molekula anilina na površinu grafenovog oksida pri različitim vrijednostima pH, te zatim uz pomoć cikličke voltametrije prevesti anilin u vodljivi polimer, polianilin. Vezanje anilina spriječilo bi aglomeraciju grafenovog oksida koja nastaje uslijed velike specifične površine samog grafenovog oksida. Nastali polianilin povećao bi specifičnu energiju superkondenzatora izrađenih od ovih kompozitnih materijala, a grafenov oksid bi osigurao poroznost elektrode potrebnu za bolju izmjenu iona.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Grafen

2004. godine grupa fizičara na čelu sa Andre Geimom i Konstantinom Novoselovim mehaničkim cijepanjem izolirali su sloj grafena iz trodimenzionalnog grafita, što je označilo početak brojnih istraživanja vezanih za ovaj materijal [3].

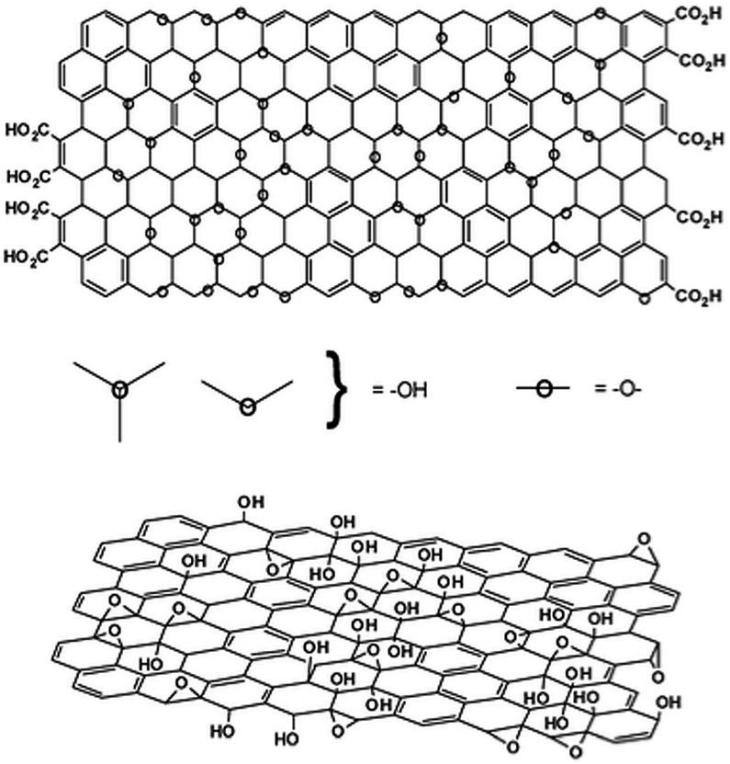
Grafit je stabilna alotropska modifikacija ugljika kod kojeg je svaki atom ugljika povezan sa tri susjedna ugljikova atoma čineći sp^2 hibridizaciju. Tri sp^2 hibridne orbitale leže u ravnini pod kutem od 120°, dok je okomito na ravninu smještena nehibridizirana p-orbitala sa slobodnim elektronom. Preklapanjem nehibridiziranih p-orbitala dolazi do nastanka slabih van der Waalsovih sila koje su uzrok lisnate strukture grafita, a postojanje slobodnih elektrona dovodi do stvaranja dvostrukih veza između ugljikovih atoma, tj. nastaje delokalizirana π-veza čime je osigurana rezonantna stabilnost grafitne strukture [4].



Slika 2.1.1. Struktura grafita

Grafen je aromatska makromolekula i čini monosloj grafita. Odlikuje ga dvodimenzionalna struktura i amfoterni karakter. Zahvaljujući amfoternom karakteru grafen se u kemijskim reakcijama može ponašati kao oksidans i kao reducens, te mu daje jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja u mnogim materijalima. Visoka električna vodljivost, mehanička čvrstoća, velika specifična površina samo su neka od svojstva koja ga čine jednim od najproučavanijih materijala posljednjeg desetljeća [5]. On je istovremeno najtanji i najjači poznati materijal. Oko 200 puta je jači od konstrukcijskog čelika, iznimno visoke gustoće, a rastezljivost mu ide i do 20%. Listovi debljine jednog C atoma posljedica su kombinacije σ i π-veza, odnosno sp^2 hibridizacije, iz tog razloga su prisutne vrlo jake interakcije između C atoma unutar slojeva [3]. Poznata su dva načina dobivanja grafena, a to su „bottom-up" i „top-down". „Top-down" pristup temelji se na izolaciji slojeva grafena iz grafita pomoću kemijske oksidacije i redukcije, te je prihvatljiviji za komercijalnu upotrebu ovog materijala. Ovakav način dobivanja grafena bitan je kod njegove primjene u kompozitima, biomaterijalima, premazima boja i kod skladištenja energije [6]. Oksidacijom grafita nastaje grafitov oksid koji se zatim raslojava na grafenov oksid, a redukcijom grafenovog oksida dolazi se do grafena. Osim kemijske oksidacije i redukcije grafit se može raslojiti korištenjem ultrazvučne metode ili mehaničkim miješanjem. Nedostatak ultrazvučne metode je što dolazi do oštećenja slojeva grafenovog oksida. „Bottom up" pristupom grafen se dobiva iz jednostavnijih molekula ugljika, kao što su metan i etanol i smatra se da je takav grafen iznimno visoke kvalitete, te je prihvatljiviji za upotrebu kod tankih vodljivih filmova u elektronici [7]. Grafen se može shvatiti kao osnovna strukturna jedinica različitih ugljikovih struktura, kao što su ugljikove nanocijevčice, fuleren i grafit. Primjenjuje se u optoelektronici, za izradu elektroda u superkondenzatorima, avio industriji, elektronici, itd. Nadalje, istraživači sa MIT-a smatraju kako grafen može povećati učinkovitost desalinizacije za dva ili tri reda veličine. Nanopropusnost grafena uvjetovana debljinom samo jednog C atoma propušta vodu, ali ne i soli i to bez ikakve primjene pritiska. Kako je velik postotak vode na našoj planeti neadekvatan za piće, postupak desalinizacije jedan je od važnijih problema, stoga grafen predstavlja veliki napredak po tom pitanju u toj tehnologiji.

2.2. Grafenov oksid



Slika 2.2.1. Lerf-Klinowski strukturni model grafen oksida

Na **slici 2.2.1.** prikazana je struktura grafenovog oksida koju su predložili istraživači Lerf i Klinowski [8]. Izlaganje grafita snažnim oksidacijskim uvjetima uzrokuje vezanje kisikovih funkcionalnih skupina poput karbonilne, karboksilne, epoksi i hidroksilne skupine na ugljikove atome čime se narušava aromatska struktura grafita i dolazi do stvaranja alifatskih područja (sp^3 hibridizacija). Jedan sloj ovakve strukture naziva se grafenov oksid. U grafenovom oksidu hidroksilne i epoksidne skupine nalaze se ispod i iznad ravnine sloja, a karboksilne su većinom vezane na krajevima sloja [8,9]. Prisutnost kisikovih funkcionalnih skupina uzrokuje topljivost grafenovog oksida u vodi i raznim polarnim organskim otapalima gdje dolazi do snažnih interakcija između vode i grafenovog oksida, odnosno stvaranja vodikovih veza. Grafenov oksid u većini slučajeva nastaje disperziranjem oksidiranog grafita u raznim otapalima i zatim raslojavanjem pomoću ultrazvuka do jednog ili nekoliko slojeva. Grafit koji se koristi u procesu oksidacije za proizvodnju grafitovog oksida je grafit u obliku pahuljica, a u prirodi se javlja kao čisti mineral.

Prirodno porijeklo ovog grafita olakšava njegovu oksidaciju zbog prisutnosti strukturnih defekata, ali ujedno dovodi do problema prilikom razumijevanja procesa oksidacije grafita, te je i danas taj proces velika nepoznanica.

Neka od oksidacijska sredstva koja se koriste u procesu oksidacije grafita su: H_2SO_4, HNO_3, $KClO_3$, KMO_4, itd. Kalijev klorat jedno je od najjačih oksidacijskih sredstava koje se koristi u eksplozivnim sredstvima, a u procesu oksidacije grafita uzrokuje stvaranje otrovnog klorovog dioksida (ClO_2). U reakciji s dušičnom kiselinom dolazi do oslobađanja plinova dušikova dioksida (NO_2) i didušikova tetraoksida (N_2O_4), te dolazi do stvaranja karboksilne i karbonilne skupine na ugljikovoj strukturi. Nadalje, oksidansi uzrokuju i ekspanziju grafita, odnosno povećanje udaljenosti između susjednih slojeva i do 3 puta.

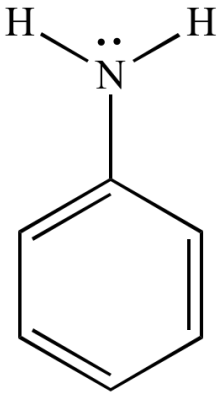
Toplinskim, kemijskim ili elektrokemijskim putem provodi se redukcija grafenovog oksida, a izbor metode ponajviše ovisi o željenim svojstvima produkta. Kemijska redukcija najčešći je oblik metode koja se koristi za uklanjanje kisikovih skupina, a reducensi koji se koriste u tu svrhu su: hidrazin (N_2H_4), litij-aluminijev hidrid ($LiAlH_4$), natrijev borhidrid ($NaBH_4$), itd. Hidrazin je dobar kao reducens jer ne reagira s vodom, ali s druge strane može doći do vezanja različitih dušikovih skupina na ugljikove atome i stvaranja C-N veza. Zna se da natrijev borhidrid najbolje uklanja karbonilne skupine, a teže epoksidne, hidroksilne i karboksilne, a njegove najveći nedostatak je hidroliza.

Kod toplinske metode redukcije dolazi do izlaganja grafenovog oksida visokim temperaturama i redukcijskim uvjetima, što uzrokuje uklanjanje vezanih skupina u obliku ugljikovih oksida (CO i CO_2) i vode. Nastajanje plinovitih oksida između slojeva dovodi do pojave visokog tlaka, a paralelno s tim dolazi i do raslojavanja.

U slučaju elektrokemijske metode redukcije, grafenov oksid se prevlači slojem metalnih nanočestica i stavlja se na staklo ili plastiku koji predstavljaju nosač. Takav grafenov oksid čini elektrodu na kojoj će se odvijati redukcija, a cijeli proces se može pratiti cikličkom voltametrijom. Ovom metoda dobiva se grafen visoke kvalitete, ali je neisplativo za industrijsku proizvodnju reduciranog grafenovog oksida [8].

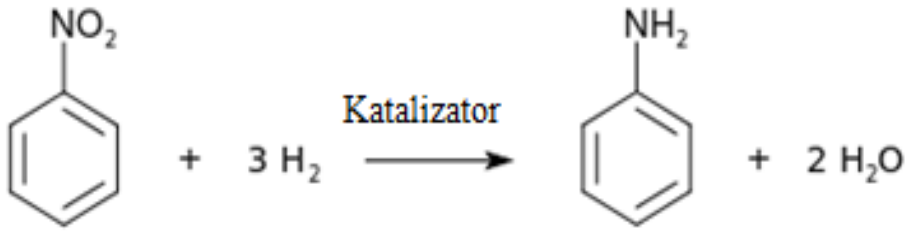
2.3. Anilin/Polianilin

Anilin, fenilamin ili aminobenzen je bezbojni, uljasti, otrovni organski spoj čija je kemijska formula $C_6H_5NH_2$. (**slika 2.3.1**.) Vrelište mu je na 184 °C, a talište na -6 °C, netopljiv je u vodi, lako je topljiv u alkoholu, eteru i kiselinama. Delokalizacija nesparenog elektronskog para dušikovog atoma duž benzenskog prstena uzrok je što ovaj spoj pokazuje manje bazična svojstva od alifatskih amina.



Slika 2.3.1. Prikaz molekule anilina

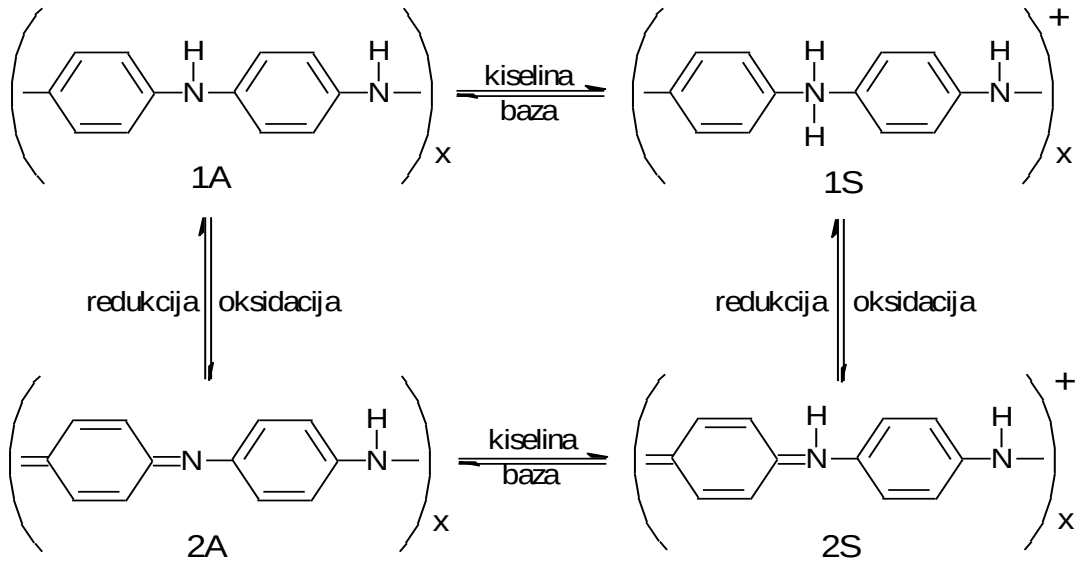
Industrijska proizvodnja anilina uključuje dva koraka od kojih je prvi nitriranje benzena sa smjesom dušične i sumporne kiseline pri čemu nastaje nitrobenzen. Zatim slijedi proces hidriranja u prisutnosti metalnih katalizatora prikazan sljedećom jednadžbom (**slika 2.3.2**.):



Slika 2.3.2. Reakcijska shema procesa hidriranja nitrobenzena

Laka dostupnost i niska cijena razlog su što se anilin primjenjuje u mnogim područjima kemije te je s toga i kemizam ovog spoja u velikoj mjeri proučen i bogat. Neke od reakcija u kojima se primjenjuje anilin su: aciliranje, alkiliranje, nitriranje, sulfoniranje, reakcije s bromom, itd. Važna je sirovina za proizvodnju sintetskih (aniliniskih) bojila, lijekova, sredstva za zaštitu boje [10].

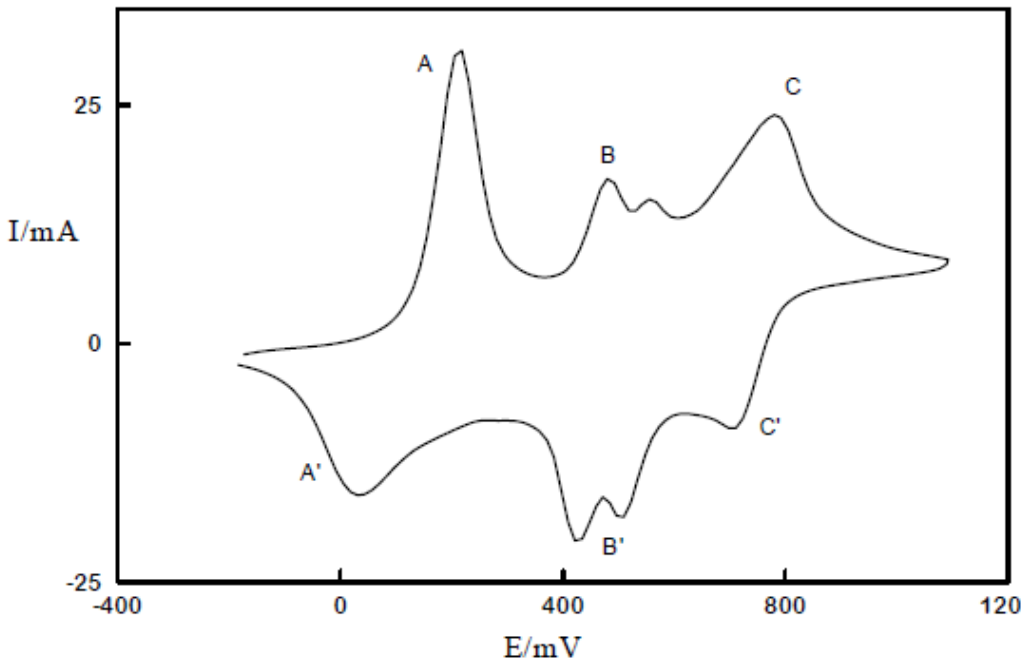
Polianilin je amorfna tvar, netopiva u mnogim organskim i vodenim otapalima, stabilna u okolišu te pokazuje visoku električnu vodljivost kad se nalazi u dopiranom stanju. Izrazito je proučavana tvar jer predstavlja spoj karakteristika metala (vodljivost) i organskih polimera (jednostavna i jeftina sinteza, redoks aktivnost). Pripada skupini materijala koji se nazivaju električni vodljivi polimeri [11].



Slika 2.3.3. Četiri osnovne jedinke polianilina koje se međusobno mogu prevesti jedna u drugu elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom

Jedinke koje izgrađuju molekulu polianilina prikazane su na **slici 2.3.3.** 1A jedinka predstavlja reducirani oblik osnovne jedinke i sadrži dvije benzenske jezgre, dok je 2A jedinka oksidirani oblik i sastoji se od jedne kinonske i jedne benzenske jezgre, a elektrokemijskom oksidacijom mogu prelaziti iz jednog oblika u drugi. Jedinke 1A i 2A u kiselom mediju mogu biti potpuno ili djelomično protonirane i stvarati soli 1S i 2S, koje također elektrokemijskom oksidacijom mogu mijenjati stanje. Polianilin ima tri osnovna oksidacijska stanja: leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin, od kojih je pernigranilin potpuno oksidirano, a leukoemeraldin potpuno reducirano stanje. Protonirani emeraldin predstavlja najstabilniji oblik polianilina, sastoji se od jedinki 1A i 2S, rezonantno je stabiliziran, a svi dušikovi atomi u polimeru, sve benzenske jezgre i sve C-N veze su istovjetne [11,12].

Ciklički voltamogram polianilina prikazan je na **slici 2.3.4.** Na voltamogramu su vidljiva tri para strujnih vrhova A/A´, B/B´ i C/C´. Par strujnih vrhova A/A´ predstavlja prijelaz između leukoemeraldinskog i emeraldinskog oblika, dok par C/C´ čini prijelaz između emeraldinskog i pernigranilinskog oblika polianilina. Par strujnih vrhova B/B` pripisuje se produktu hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije anilina, tj. oksidaciji i redukciji *para*-aminodifenilamina [13].



Slika 2.3.4. Ciklički voltamogram polianilina s karakterističnim parovima strujnih vrhova

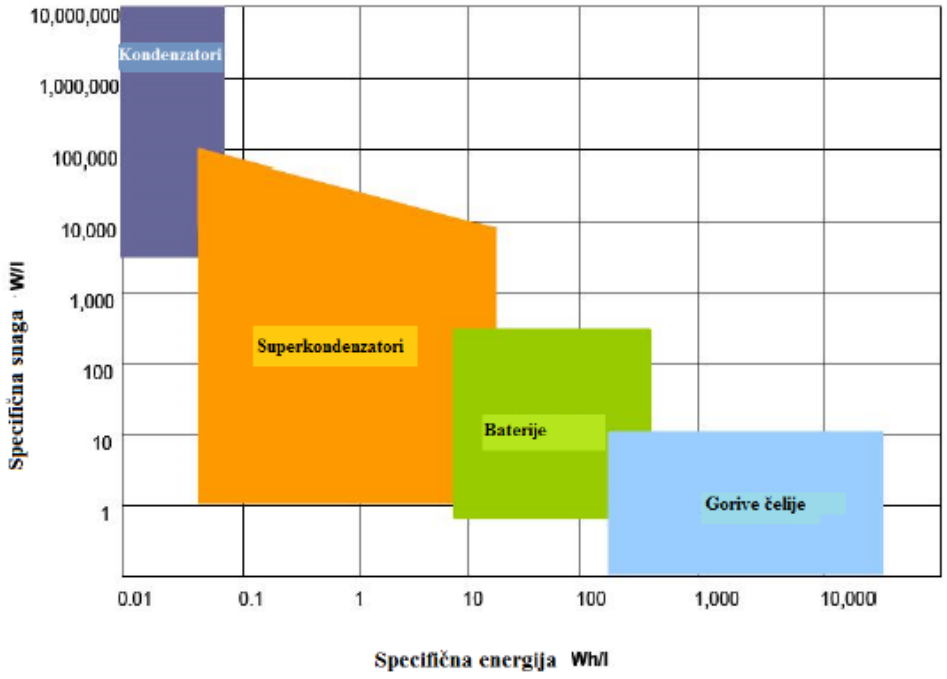
Metode sinteze polianilina dijele se na elektrokemijske i kemijske oksidacijske procese, a mogu se izvoditi u vodenom ili organskom mediju. Prilikom elektrokemijske polimerizacije neophodne su elektrode, elektrolit i monomer, a takav način polimerizacije omogućuje bolju kontrolu morfologije, provodljivosti i drugih osobina polianilina. Kemijska oksidacijska polimerizacija se najčešći izvodi na sobnoj temperaturi, a uključuje monomer i oksidacijsko sredstvo u odgovarajućem mediju. Oksidacijska sredstva koja se koriste su: amonijev persulfat, kalijev dikromat, kalijev permanganat, kalijev klorat, itd. Prednost kemijske sinteze u odnosu na elektrokemijsku je u jednostavnosti procesa i mogućnosti proizvodnje većih količina polianilina. Karakteristike sintetiziranog polianilina, kao i sam tok procesa polimerizacije ovise o prirodi oksidacijskog sredstva, njegove koncentracije, pH na početku reakcije, temperature, ukupnog vremena reakcije, primijenjene metode, itd. Jedan od najznačajnijih faktora je početni pH reakcijske smjese o kojemu ovisi protoniranje anilina. Ovisno o obliku u kojem se nalazi anilin i ovisno o reakcijskim uvjetima procesom oksidacije nastat će različiti produkti, poput polianilina, oligomera anilina, dimera anilina, itd [11,14,15].

Također su razvijene i mnoge metode za dobivanje nanostruktuiranih oblika polimera koje se mogu podijeliti na sinteze s predloškom i sinteze bez predloška. Sonokemijsku sintezu ubrajamo u sinteze bez predloška, a po svojim karakteristikama slična je kemijskoj sintezi. Pospješena je ultrazvučnim ozračivanjem koji sprječava aglomeraciju polianilina i omogućuje nastajanje finih nanostrukturiranih čestica. Nadalje, tu se još ubrajaju i međufazna polimerizacija kod koje se polimerizacija odvija na međufazi nemješljivih otapala, zatim radiolitička sinteza i reakcijska metoda brzog miješanja. Kod sinteze uz predložak koristi se polielektrolit za vezanje i selektivno razvrstavanje monomera anilina. Takav način sinteze pokazao se obećavajućim u smislu postizanja željene “glava-rep“ konformacije anilinskih supstrata. U slučaju enzimski katalizirane polimerizacije došlo se do značajnih napredaka kada su Samuelson i suradnici upotrijebili polielektrolit poli(stirernsulfonat) kao predložak u reakciji. Poli(stirensulfonat) usmjerava anilinske monomere prije polimerizacije s ciljem stvaranja “glava-rep“ strukture, zatim daje protuione za dopiranje sintetiziranog polianilina, te omogućuje topljivost produkta u vodi. U sintezu uz predložak još ubrajamo i polimerizaciju uz dodatak otopljenih polimernih lanaca u kojoj je kao predložak dodan polimerni lanac, a produkti sinteze su nanovlakna visoke vodljivosti [14].

2.4. Superkondenzatori

Uređaji čiji su kapaciteti reda veličine deset, stotinu, pa i tisuću farada, nazivaju se superkondenzatorima ili ultrakondenzatorima. Oni rješavaju nedostatke klasičnih kondenzatora i galvanskih članaka u pohrani specifične energije. Klasični kondenzatori pri niskoj gustoći energije mogu imat gustoću snage $>10^6$ W po dm^3, dok je za galvanske članke karakteristična mala snaga. Iz tog razloga, superkondenzatori poboljšavaju izvedbu konvencionalnih kondenzatora u smislu gustoće energije, a galvanskih članaka u smislu gustoće snage [16].

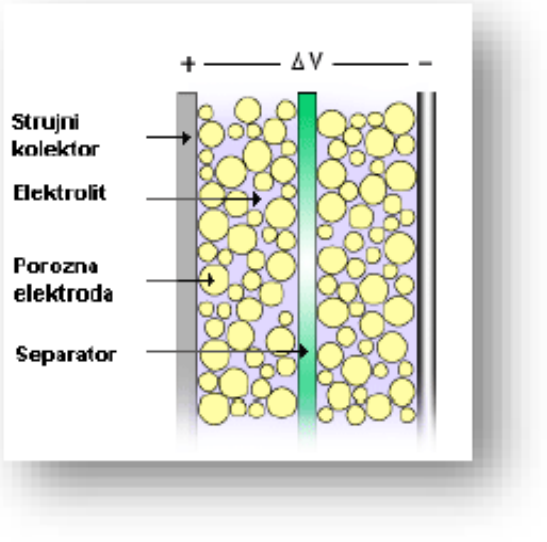
Iz tzv. Ragoneovog dijagrama prikazanog na **slici 2.4.1** najbolje se vidi pozicija superkondenzatora među uređajima za pohranu električne energije. Ragoneov dijagram pokazuje ovisnost specifične snage (W/kg) i specifične energije (Wh/kg odn. J/kg). Superkondenzatori u usporedbi s galvanskim člancima imaju dulju životnu dob, manju ovisnost o temperaturi, manju cijenu po jedinici kapaciteta, manji obujam i masu, veću jediničnu snagu te mogućnost da se bez posljedica izbijaju u kratkom vremenu [16,17].



Slika 2.4.1 Ragoneov dijagram raspodjele kondenzatora, superkondenzatora, baterija i gorivih članaka u pogledu specifične snage i energije

Princip rada superkondenzatora sličan je kao i kod klasičnih kondenzatora, no razvojem tehnologije omogućeno je da elektrode koje izgrađuju kondenzatore budu značajno većih površina i da ja razmak među njima manji, što je dovelo do povećanja kapaciteta i količine energije koju je moguće pohraniti u kondenzatoru pri jednakom iznosu napona. Najveći nedostatak superkondenzatora je u postizanju maksimalnog napona koji je općenito oko 3 V, a kod konvencionalnih kondenzatora on ide i do stotinjak volti. Povezivanjem superkondenzatora u seriju rješava se ovaj problem i postižu se naponi željene vrijednosti [18].

Osnovni dijelovi od kojih je izrađen superkondenzator su: elektrode, elektrolit i separator. (**slika 2.4.2**)



Slika 2.4.2 Pojednostavljena shema superkondenzatora

Elektrode su u većini slučajeva izgrađene od vodljivih polimera, metalnih oksida i raznih vrsta ugljika. Ugljične elektrode prikladne površine i geometrije pora načinjene od aktivnog ugljena ili ugljičnih vlakana koriste se u superkondenzatorima za visokoenergetsku primjenu.

Na metalnu podlog ugljični materijal se nanosi u obliku paste, a to dovodi do povećanja kontaktnog otpora, stoga se ugljični materijal kombinira s vodljivim dodatcima s ciljem smanjivanja kontaktnog otpora. Aktivni ugljen zbog dimenzija pora koje su manje od dimenzija

iona u otopina nije zahvalan materijal za primjenu u superkondonzatorima. Istraživanja u posljednje vrijeme usmjerena su pronalasku materijala s još većom aktivnom površinom. Poznato je da je djelatna površina običnog ugljičnog praška reda veličine do 100 m^2/g, a aktivnog, ovisno o tehnologije proizvodnje, od 1000 m^2/g do 2500 m^2/g. Aktivni materijal se izrađuje i u obliku vlakna, paste, pletiva ili tankog filma te mu se dodaje do 20 % veziva (celuloza, teflon, itd.) zbog bolje kompaktnosti elektrode. Metalni oksidi poput IrO_2 ili RuO_2 koristili su se kao elektrodni materijal u počecima razvoja superkondenzatora jer je visoka specifična snaga rezultirala visokim specifičnim energijama u kombinaciji s niskim električnim otporom. No, prevelika cijena metalnih oksida zajedno sa činjenicom da se mogu koristiti samo s vodenim elektrolitima potisnula je i ograničila njihovu primjenu [19,20].

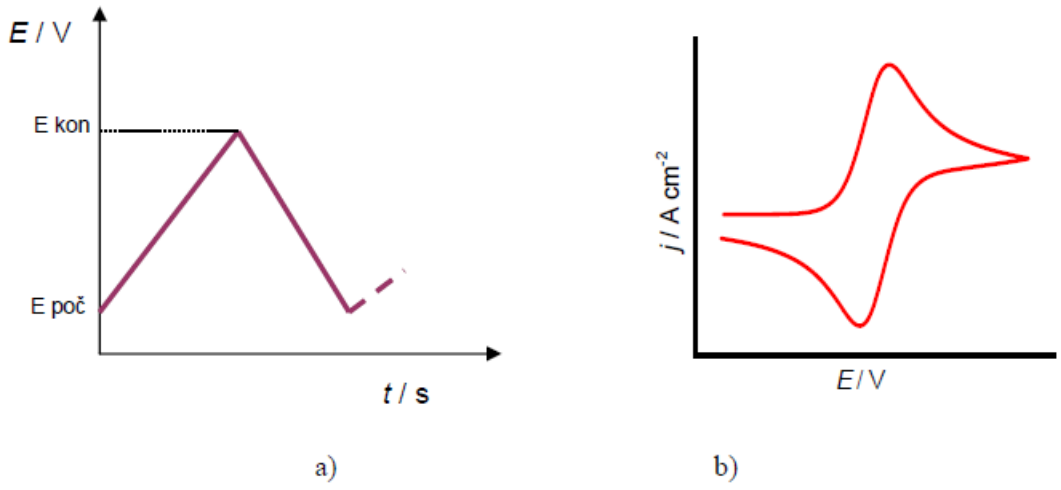
Za sprječavanje kratkog spoja koji može nastati između dviju suprotnih elektroda koristi se porozni separator kao razdjelnik. Separator bi trebao biti tanak, izrazito porozan, mehanički stabilan, a ponajviše ovisi o izboru elektrolita. U većini slučajeva načinjeni su od celuloze i ojačani polimernim vlaknima [20].

Elektrolit može biti vodeni ili organski, a o njemu ovisi nazivni napon kondenzatorske ćelije. Prednost organskih elektrolita je što omogućuju napon jedinične ćelije viši od 2 V, dok je nedostatak što oni imaju značajno veći specifični otpor. Najčešći vodeni elektroliti koji se koriste su koncentrirana otopina H_2SO_4 ili KOH. Odlikuje ih velika vodljivost, mali električni otpor, niska cijena, ali im je napon jedinične ćelije ograničen na 1 V, što dovodi do smanjena raspoložive energije u odnosu na organske elektrolite. S organskim elektrolitom i naponom 2,3 V postiže se prosječna jedinična energija od 18 Wh/kg djelatne mase, a s vodenim elektrolitom prosječna jedinična energija od 3,5 Wh/kg. Te vrijednosti su veće nego u konvencionalnim kondenzatorima, ali manje od onih u raznim galvanskim člancima [19,20].
Osnovni uvjeti za proizvodnju kvalitetnog superkondenzatora su: velika površina i elektronska vodljivost elektroda, visoka ionska vodljivost elektrolita i separatora, elektronska otpornost separatora te mala debljina separatora i elektroda. U slučaju kad je trošilu potrebno predati veliku snagu ili pohraniti energiju superkondenzatori predstavljaju odličan izvor energije. Koriste se i kao izvori energije za mikroprocesore ili integrirane krugove, u potrošačkoj elektronici koja zahtjeva velike impulse snage, industriji gdje se koriste u regulaciji kvalitete snage, pohrani električne energije u solarnim i vjetroelektranama ili kao rezervno napajanje elektroničkih uređaja [21].

2.5. METODE ISPITIVANJA

2.5.1. Ciklička voltametrija

Elektroanalitička tehnika mjerenja kod koje je signal pobude vremenski linearno promjenjiv potencijal, a signal odziva struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala naziva se ciklička voltametrija. Potencijal radne elektrode mijenja se u jednom smjeru od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala E_{kon}, a zatim u suprotnom smjeru do početne vrijednosti. (slika **2.5.1.1.**)



Slika 2.5.1.1. signal (a) pobude i (b) odziva u cikličkoj voltametriji

Mjerenje se može izvoditi u jednom ili više ciklusa, brzinama koje su najčešće u rasponu od 2 mV/s do 500 mV/s. Iz toga razloga ova metoda je pogodna za istraživanje kako sporih tako i vrlo brzih elektrodnih reakcija. Rezultat mjerenja je ciklički voltamogram koji pokazuje ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode [5].

Ovisnost potencijala o vremenu primjene signala dana je sljedećim izrazom:

$$E = E_{poč} - \upsilon t; \qquad (2.5.1.1)$$

Dok je povratna promjena potencijala opisana jednadžbom:

$$E = E_{\text{poč}} - \upsilon' t \qquad (2.5.1.2.)$$

Pri čemu je υ u većini slučajeva jednako υ'.

Kako tijekom izvođenja mjerenja dolazi do reakcija na granici elektroda/elektrolit te se javlja ohmski otpor otopine modificirana jednadžba glasi:

$$E = E_{poč} - \upsilon' t + R(i_f + i_c) \qquad (2.5.1.3.)$$

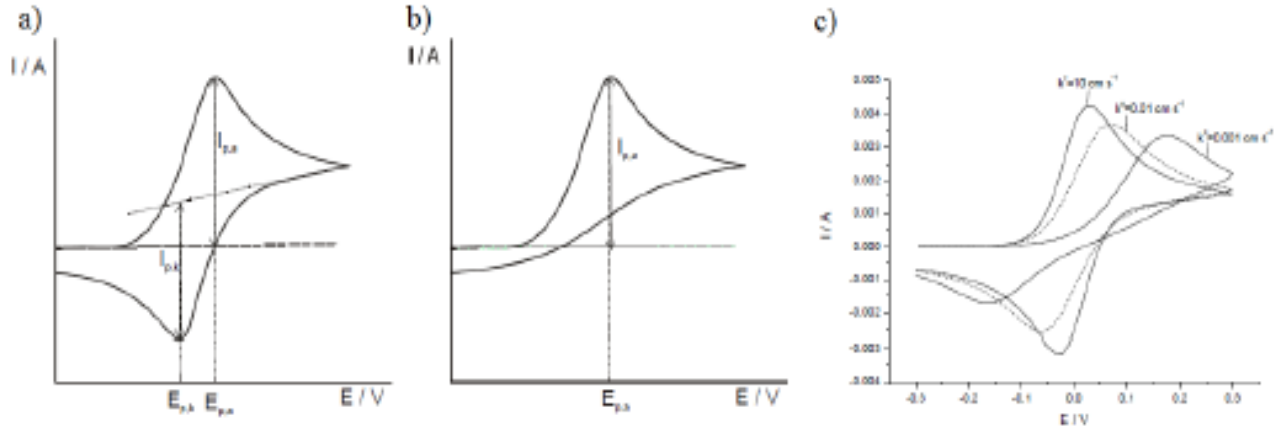
Pomoću cikličke voltametrije može se odrediti koncentracija analizirane tvari, difuzijski koeficijent, standardni redukcijski potencijal analita, mogu se proučavati adsorpcijski procesi na površinama elektroda, kinetika prijenosa elektrona te reverzibilnost procesa.

Ovisno o brzini prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

Ireverzibilni proces – proces difuzije puno brži u odnosu na prijenos naboja, stoga struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.

Kvazireverzibilan proces – povećanjem brzine dolazi do odstupanja od reverzibilnog ponašanja koje je bilo karakteristično kod malih brzina promjene potencijala.

Reverzibilan proces – difuzija izrazito sporija u odnosu na prijenos naboja, na površini elektrode uspostavlja se ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom.



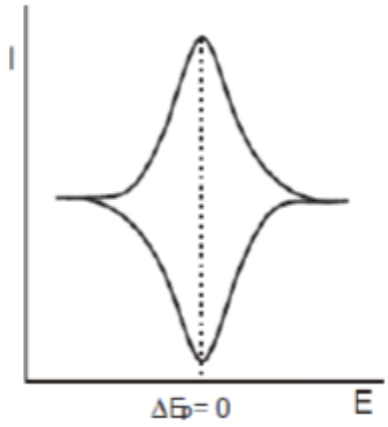
Slika 2.5.1.2. Voltamogrami za (a) reverzibilni proces, (b) ireverzibilni i (c) kvazireverzibilni proces

Reverzibilni, ireverzibilni i kvazireverzibilni procesi prikazani su na **slici 2.5.1.2**. Kod reverzibilnog procesa u procesu oksidacije mjerljiva struja javlja se kada na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje, a sve do onda kroz ćeliju je protjecala samo osnovna struja. Maksimum krivulje postiže se kod dovoljno velike pozitivne vrijednosti potencijala pri kojoj dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Zatim dolazi do pada vrijednosti struje jer se oksidacijom iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Nakon postignutog konačnog potencijala, E_{kon}, potencijal se počinje negativirati, mijenja smjer. Približavanjem formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustavu elektroaktivne vrste započinje proces redukcije oksidiranog oblika što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Javlja se katodna struja, a struje ćelije razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost, zatim dolazi do njezinog kontinuiranog pada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava.

Kod ireverzibilnog procesa u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava te se zbog toga u povratnom dijelu voltamograma ne registrira strujni vrh.

U kvazireverzibilnim procesima struja odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcija, a oblik strujnih vrhova i njihov međusobni razmak o koeficijentu prijelaza, brzini promjene potencijala, difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava, broju izmijenjenih elektrona te o konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode. Prijenos elektrona je otežan, ali u povratnom dijelu postoji strujni vrh [5].

Proučavanje adsorbiranih tvari na površinama elektroda, kao i karakterizaciju jednog i više molekularnih slojeva također je moguće provesti cikličkom voltametrijom. Tako dobiveni ciklički voltamogram predstavlja „površinski val“ i prikazan je na **slici 2.5.1.3.**



Slika 2.5.1.3. Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi

Visina strujnih vrhova ovisi linearno o brzini promjeni potencijala kod površinskih reakcija. Anodni i katodni dio voltamograma u idealnom slučaju imaju isti oblik, a to je karakteristično za brzi prijenos elektrona, gdje je $\Delta E_p=0$. Ukoliko je prijenos naboja spor u katodnoj ili anodnoj reakciji doći će do pomaka potencijala strujnih vrhova, što dovodi do $\Delta E_p>0$ [5].

2.5.2. EQCN – Elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga

Elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga osjetljiv je mjerni sustav koji može mjeriti promjene mase od 10^{-9} g na površini elektrode u realnom vremenu. Neovisna je o sili gravitacije te mjeri isključivo masu tvari koja je vezana na površinu elektrode.

Princip rada joj se temelji na obrnutom piezoelektričnom efektu koji se postiže primjenom izmjenične električne struje na elektrode između kojih se nalazi tanka pločica piezoelektričnog materijala. Najčešće je taj materijal kristal kvarca. Stabilno mehaničko titranje u kristalnoj rešetci kristala kvarca javlja se samo kod njegove prirodne rezonantne frekvencije. Rezonantna frekvencija može se odrediti ako je na kristal spojen povratni signal, a prilikom promjene mase na površini kvarc kristalne nanovage dolazi do promjene rezonantne frekvencije kristala kvarca. Rezonantna frekvencija kvarca obrnuto je proporcionalna njegovoj debljini, a što je ona veća, veća je i osjetljivost vage.
Pomoću Sauerbreyeve jednadžbe određuje se masa iz rezonantne frekvencije:

$$\Delta f = -\frac{C_f}{A}\Delta m \qquad (2.5.2.2.)$$

gdje je C_f osjetljivost vage, a A površina elektrode.

Osjetljivost vage ovisi o frekvenciji kristala kvarca prije promjene mase, f_0, gustoći kvarca ρ_q , modulu smicanja kristala kvarca, μ_q i površini kristala, A, a određuje se kalibracijom, odnosno depozicijom srebra ili nekog drugog materijala.

Elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga koristi se za proučavanje adsorpcije različitih tvari, elektrosorpcije, elektropolimerizacije, istraživanje zaštite od korozije, elektrokemijske depozicije, analitička i kinetička proučavanja elektrokemijskih procesa, itd [5].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Otopine su pripremljene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode. Korištene su sljedeće kemikalije:

- Sumporna kiselina (H_2SO_4) (Lachner)
- Natrijev hidroksid (NaOH) (Kemika)
- Etanol (CH_3CH_2OH) (Alkaloid Skopje)
- Metanol (CH_3OH) (Lachner)
- Anilin ($C_6H_5NH_2$) (Merck)

Grafenov oksid (GO) priređen je kemijskim putem u laboratoriju pomoću Hoffmanove metode. Hoffmanova metode osniva se na oksidaciji prirodnog grafita pri čemu nastaje grafitov oksid. Raslojavanjem grafitovog oksida u redestiliranoj vodi korištenjem ultrazvučne kupelji nastaju listići grafenova oksida [22].

3.2. Priprava elektroda od grafenovog oksida

GO se nanosio na kvarcne elektrode prevučene slojem zlata (Au elektrode) procesom „spin coatinga“.„Spin coating“ je proces koji se koristi za nanošenje tankih filmova materijala na ravne podloge. Prednost ove metode je što se na brz i jednostavan način mogu dobiti filmovi debljine od nekoliko mikrometara do nekoliko nanometara, te je iz tog razloga ova metoda široko primjenjivana u različitim industrijama i tehnološkim sektorima. Izvedbe procesa mogu biti različite, no temeljni princip je rotacija ravne podloge, u ovom slučaju Au elektrode na koju se nanosi otopina GO. GO se nanosio pomoću automatske pipete koja je bila fiksirana iznad centra Au elektrode. Centrifugalna sila koja pritom nastaje raspršuje GO na površini Au elektrode, a ovisno o primijenjenoj kutnoj brzini dobije se željena debljina filma. Debljina filma također ovisi i o viskoznosti i koncentraciji otopine i otapala.

3.3. Postupak vezivanja anilina na GO

Nakon što je nanesen GO na Au elektrodu pristupilo se postupku vezivanja anilina na Au/GO elektrodu. Vezivanje se provodilo uranjanjem priređenih Au/GO elektroda i njihovim držanjem kroz 24 sata u 0.1 M otopini anilina. U tu svrhu priređene su dvije otopine anilina. Jedna otopina je priređena u 1 M H_2SO_4 a druga u 1 M NaOH. Nakon toga elektrode su isprane metanolom kako bi se maknuo zaostali nevezani anilin. Zatim je slijedio period sušenja elektrode u trajanju od 24 sata. Elektrode se suše na zraku u temperaturnim uvjetima koji vladaju u laboratoriju.

3.4. Provedba eksperimenta

Ispitivanje svojstava pripremljenih anilinom modificiranih GO elektroda te elektropolimerizacija vezanog anilina se provodila metodama cikličke voltametrije uz simultano praćenje promjene mase na elektrodama pomoću elektrokemijske kvarc-kristalne nanovage (EQCN). Korišteni elektrolit je H_2SO_4 (c = 1 M).

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:
– početni potencijal: $E_{poč}$ = -0.2 V
– konačni potencijal: E_{kon} = 1 V
– brzina promjene potencijala tijekom elektropolimerizacije: v=50 mV·s^{-1}
– različite brzine promjene potencijala u rasponu od 50 mV·s^{-1}do 500 mV·s^{-1}

Osnovni dijelovi aparature su (**slika 3.4.1**):

– osobno računalo
– kvarc-kristalna nanovaga: SEIKO EG&G QCA 917
– program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
– potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
– elektrokemijska ćelija

Sva mjerenja su provedena u sljedećem tro-elektrodnom sustavu:

– referentna elektroda: Hg/Hg_2Cl_2, zasićena kalomel elektroda (ZKE)

– protuelektroda: Pt-lim površine, $A = 1\ cm^2$.

– radna elektroda: EQCN zlatna elektroda površine, $A = 1{,}22\ cm^2$ i osjetljivosti, $C_f = 5{,}66 \cdot 10^7\ Hz \cdot cm^2/g$.

Svi potencijali u ovom radu navedeni su prema ZKE.

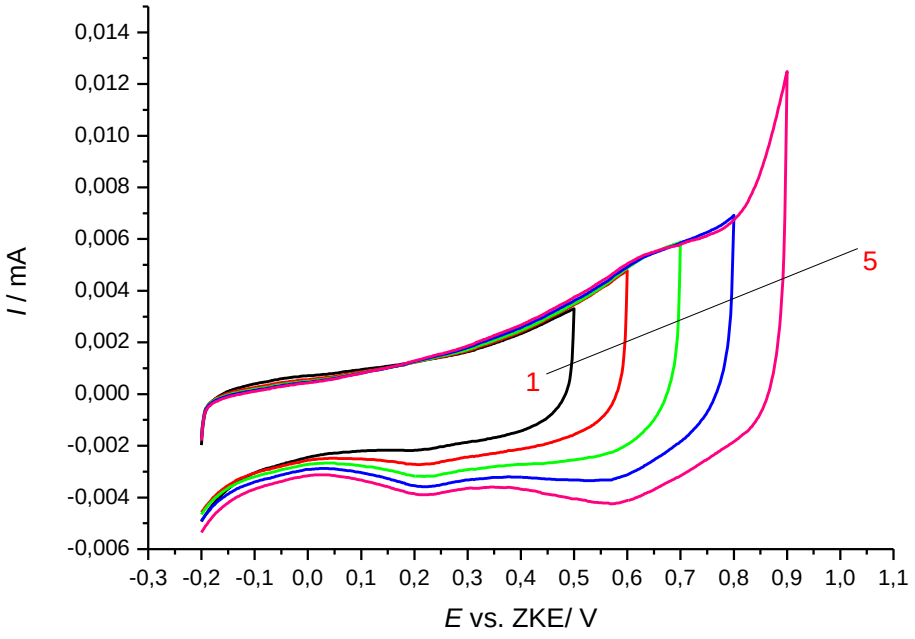


Slika 3.4.1. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

4. REZULTATI

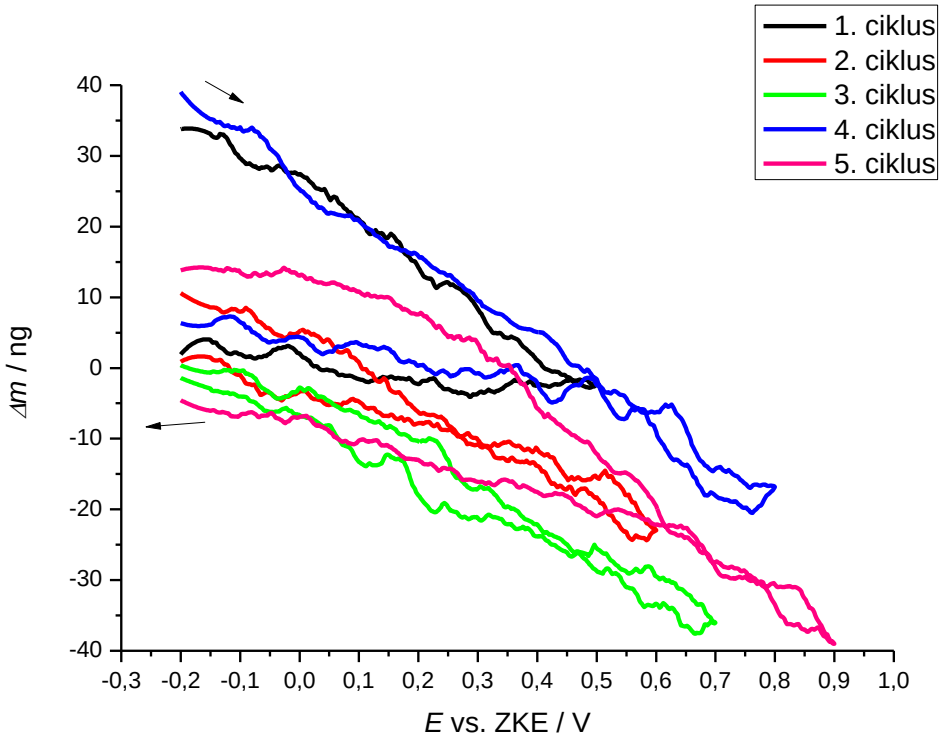
Rezultati dobiveni u ovom radu dani su kao ciklički voltamogrami Au/GO elektroda prije i poslije nanašanja anilina te kao promjena mase elektroda registriranih pomoću EQCN koja je simultano snimljena u različitom području potencijala za vrijeme provedbe cikličke voltametrije.

Prije testiranja svojstava Au/GO elektroda s nanesenim anilinom snimljeni su odzivi „čiste“ Au/GO elektrode i ciklički voltamogrami su dani na **slici 4.1.** Na snimljenim cikličkim voltamogramima ne javljaju se definirani strujni vrhovi u cijelom ispitivanom području potencijala. Tek kod potencijala viših od 0,8 V dolazi do naglog porasta struje.



Slika 4.1. Ciklički voltamogram Au/GO elektroda bez nanijetog anilina kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala i kod različitih konačnih potencijala. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s

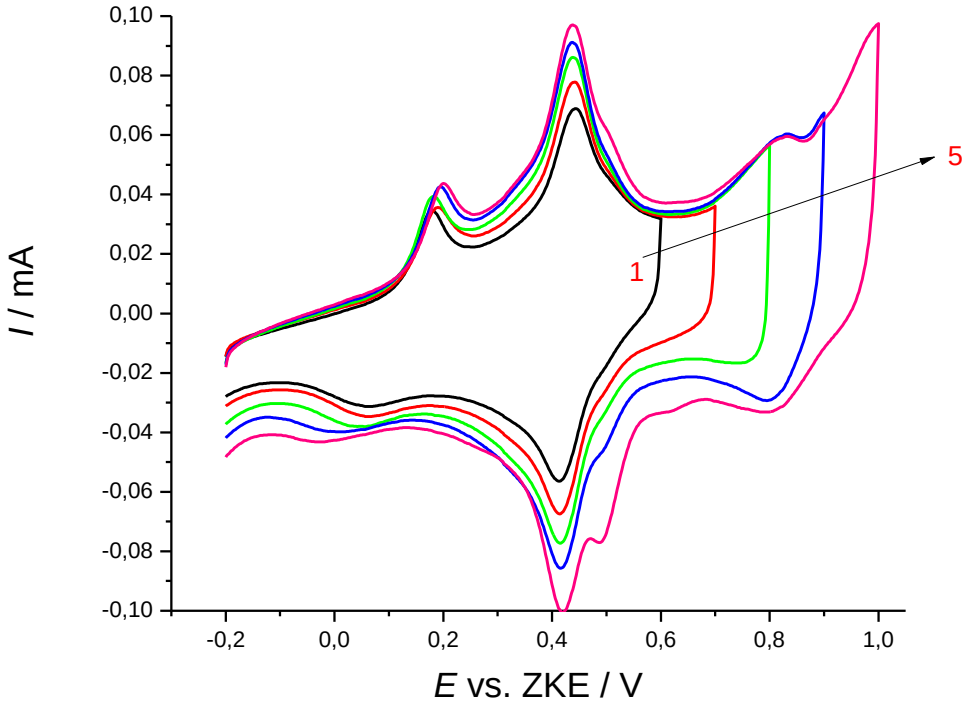
Na **slici 4.2.** prikazana je pripadajuća promjena mase ″čiste″ Au/GO elektrode kroz 5 sukcesivnih ciklusa promjene potencijala koji su prikazani na **slici 4.1.** Vidljivo je da sukcesivnim cikliranjem u navedenom području potencijala dolazi do pada mase tijekom oksidacije i raste mase tijekom redukcije te se takav trend ponavlja u svim ciklusima.



Slika 4.2. Promjena mase „čiste“ Au/GO elektrode kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s.

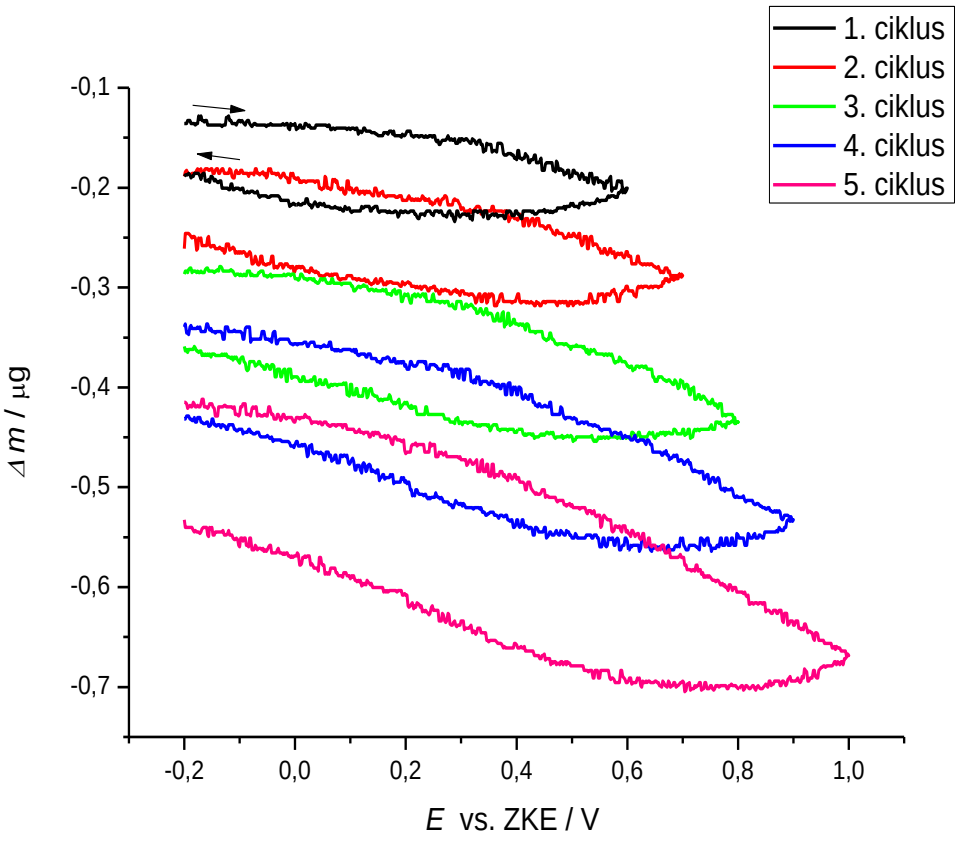
4.1. Testiranje Au/GO elektroda s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4.

Slika 4.1.1. prikazuje ciklički voltamogram pet uzastopnih promjena potencijala Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4. Na voltamogramima se vide oksidacijski strujni vrhovi na 0,2 V i na oko 0,4 V te odgovarajući redukcijski strujni vrhovi na potencijalima od 0,1 V i 0,4 V. Visine strujnih vrhova svakim sljedećim ciklusom poprimaju sve veće vrijednosti. U petom ciklusu dolazi do cijepanja redukcijskog strujnog vrha koji se javlja na oko 0,4 V.



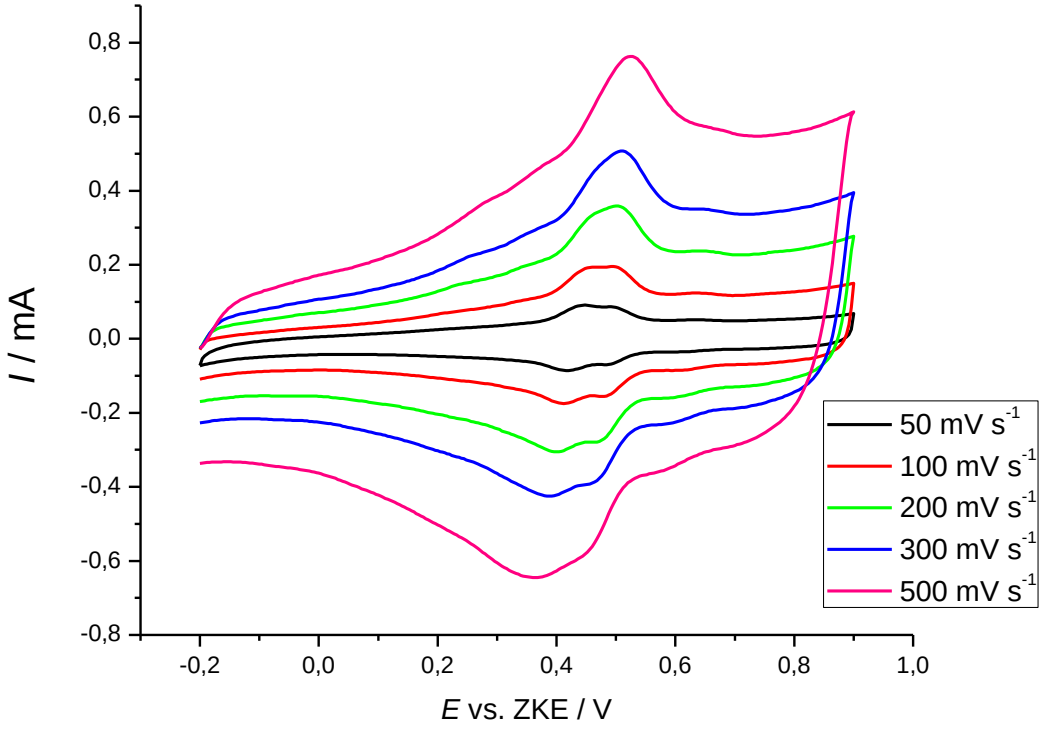
Slika 4.1.1. Ciklički voltamogram Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M H_2SO_4 kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala i kod različitih konačnih potencijala. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s.

Na **slici 4.1.2.** prikazana je pripadajuća promjena mase Au/GO elektrode s anilinom nanijetim iz 1 M H_2SO_4 kroz 5 sukcesivnih ciklusa promjene potencijala koji su prikazani na **slici 4.1.1.** Vidljivo je da sukcesivnim cikliranjem u navedenom području potencijala u pojedinačnim ciklusima dolazi do pada mase tijekom oksidacije i porasta mase tijekom redukcije te do ukupnog pada mase.



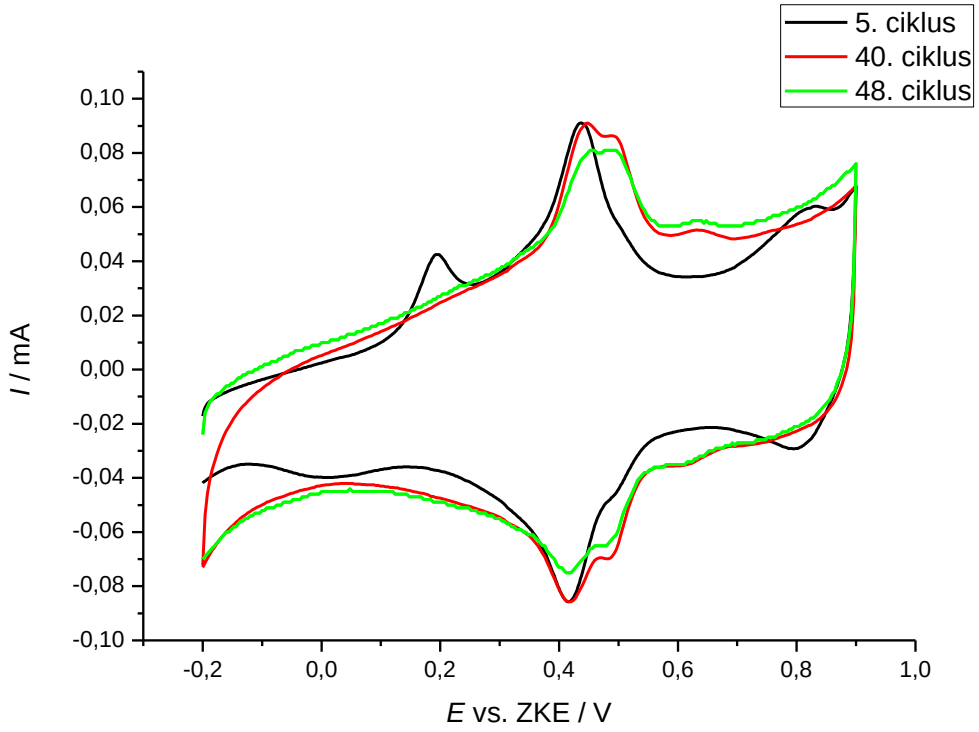
Slika 4.1.2. Promjena mase Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M H_2SO_4 kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s.

Zbog moguće primjene ovako pripremljene elektrode u superkondenzatorima provedeno je ispitivanje elektrode pri različitim brzinama promjene potencijala (**slika 4.1.3**). Brzine promjene potencijala bile su u rasponu od *v*=50-500 mV/s.. Može se uočiti porast strujnih vrhova i smanjenje reverzibilnosti s povećanjem brzine promjene potencijala.



Slika 4.1.3. Ciklički voltamogrami Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M H_2SO_4 kod raznih brzina promjene potencijala, *v*=50 – 500 mV/s

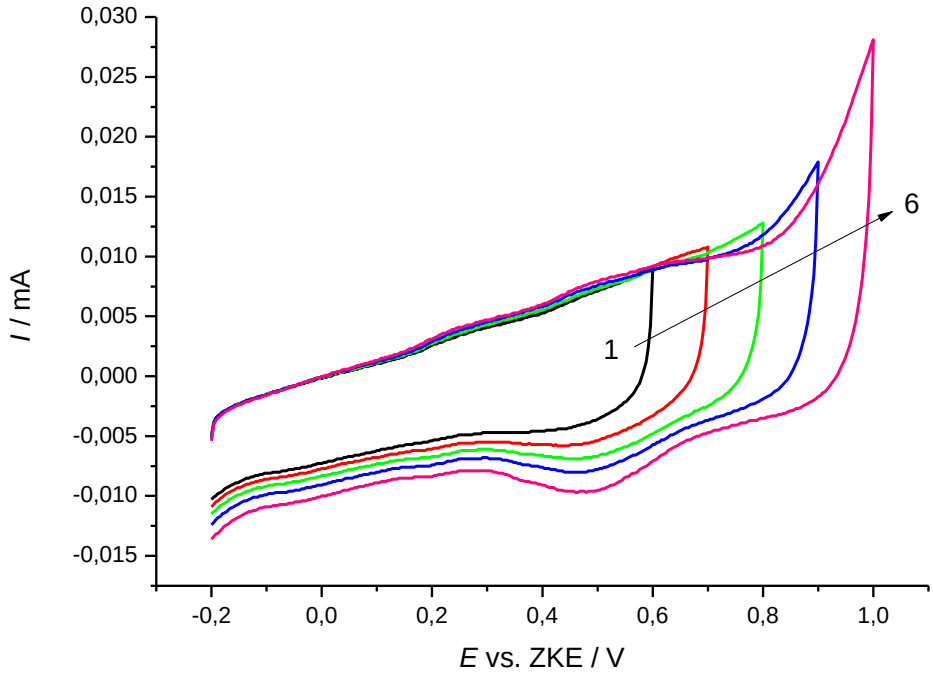
Na **slici 4.1.4.** prikazana je usporedba petog, četrdesetog i četrdeset osmog ciklusa ispitivanja ove elektrode. U petom ciklusu vidljiva su dva oksidacijska strujna vrha na 0,2 V te na oko 0,4 V. Daljnjim cikliranjem dolazi do promjena u izgledu cikličkog voltamograma, pri čemu dolazi do gubitka strujnog vrha na potencijalu od 0,2 V, a strujni vrh na oko 0,4 V se cijepa u dva dijela te se pojavljuje strujni vrh na oko 0,6 V. Anodni strujni vrh na 0,2 V u petom ciklusu ukazuje na spontani nastanak polianilina koji se daljnjom anodnom polarizacijom raspao. U četrdeset osmom ciklusu strujni vrhovi na oko 0,4 V poprimaju manje vrijednosti, a oni na 0,6 V veće vrijednosti.



Slika 4.1.4. Usporedba cikličkih voltamograma petog, četrdesetog i četrdeset osmog ciklusa ispitivanja Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M H_2SO_4. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s.

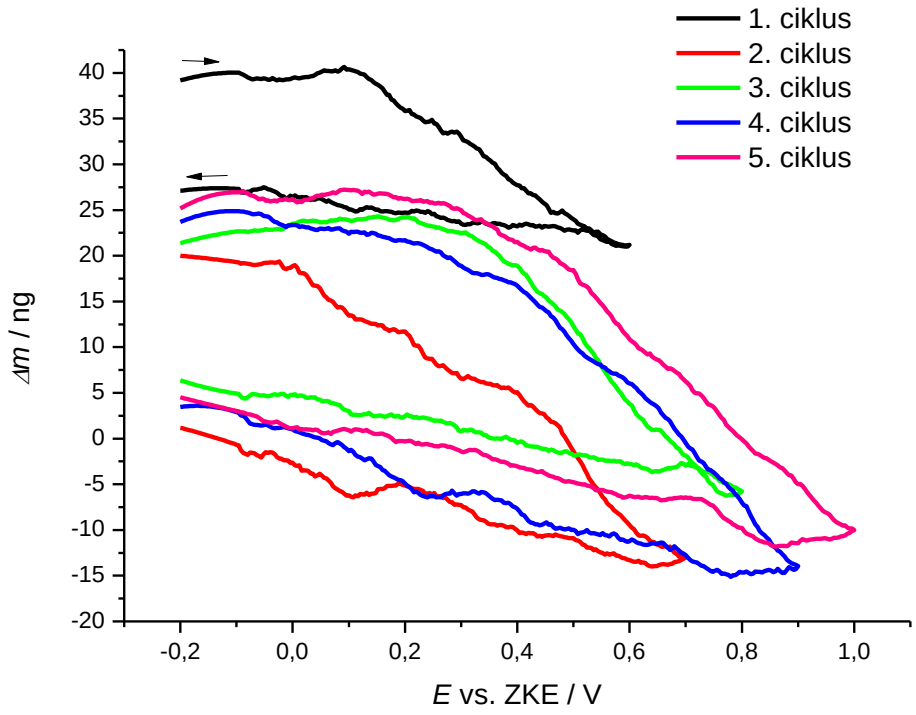
4.2. Testiranje Au/GO elektroda s anilinom nanesenim iz 1 M NaOH.

Na **slici 4.2.1**. prikazani su ciklički voltamogrami Au/GO elektroda s anilinom nanesenim iz 1 M NaOH kod različitih konačnih potencijala. Vidljivo je da nema definiranih strujnih vrhova u cijelom području potencijala, tek kod potencijala viših od 0,9 V dolazi do naglog porasta struje.



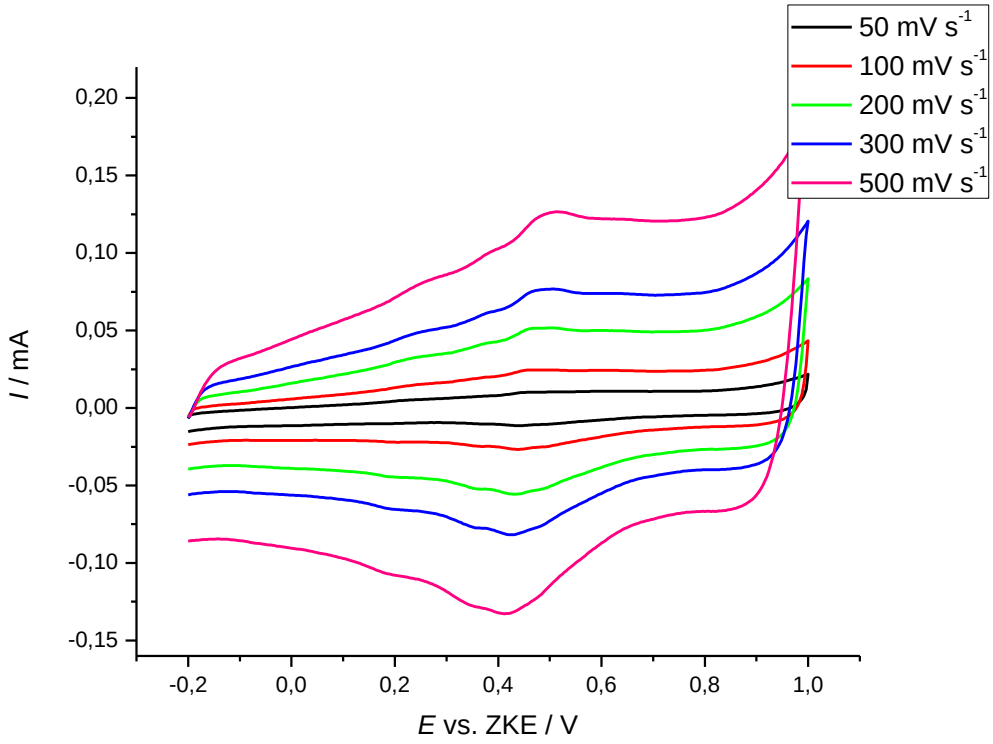
Slika 4.2.1. Ciklički voltamogram Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M NaOH kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala i kod različitih konačnih potencijala. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s.

Pripadajuća promjena mase Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M NaOH kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala prikazana je na **slici 4.2.2.** Primjećuje se pad mase za vrijeme oksidacije i rast mase za vrijeme redukcije u svim ciklusima ispitivanja elektrode.



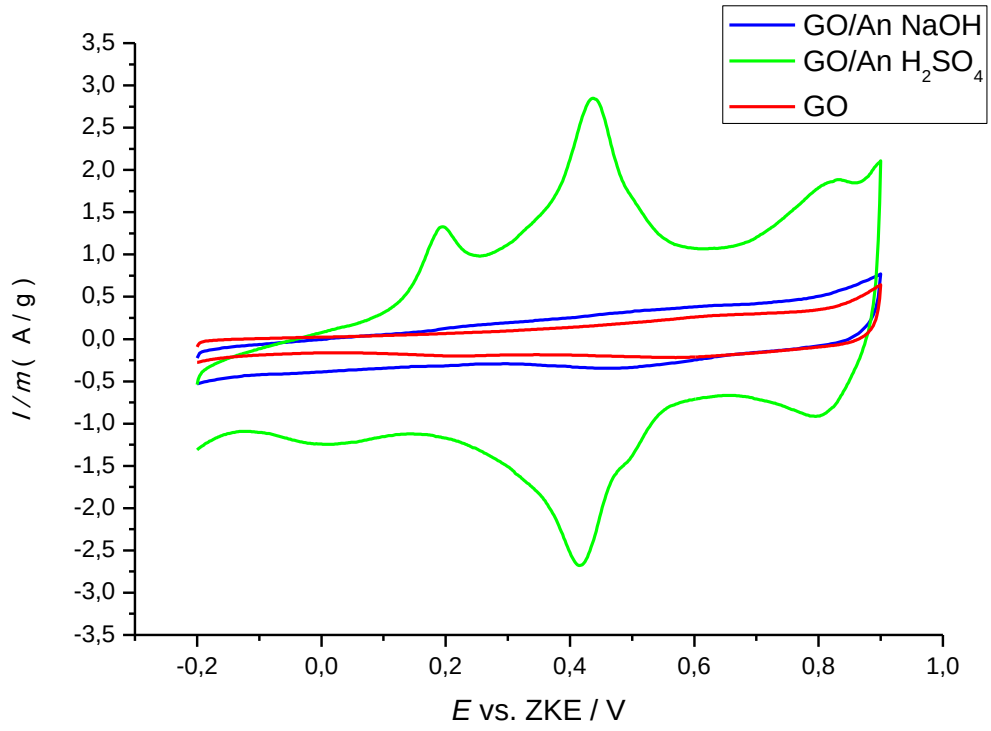
Slika 4.2.2. Promjena mase Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M NaOH kroz pet sukcesivnih ciklusa promjene potencijala. Brzina promjene potencijala: v=50 mV/s.

Nakon provedene elektropolimerizacije do 1 V pristupilo se testiranju elektrode kod raznih brzina promjene potencijala. Brzine promjene potencijala bile su u rasponu od *v*=50-500 mV/s te je ciklički voltamogram dan na **slici 4.2.3**. Uočljivo je da povećanjem brzine promjene potencijala dolazi do nastanka oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova na oko 0,4 V te povećanja njihove vrijednosti.



Slika 4.2.3. Ciklički voltamogrami Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M NaOH kod raznih brzina promjene potencijala, *v*=50 – 500 mV/s.

Usporedba cikličkih voltamograma „čiste" Au/GO elektrode, Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz H_2SO_4 te Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M NaOH dana je na **slici 4.3.** Vidljiva je značajna razlika u izgledu cikličkog voltamograma Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz H_2SO_4 u odnosu na ostale dvije elektrode.

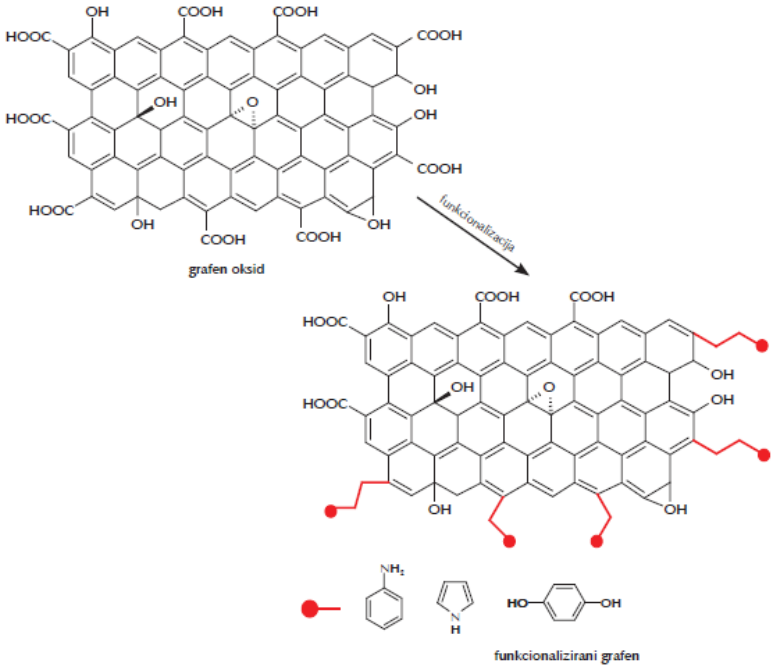


Slika 4.3. Usporedba cikličkih voltamograma Au/GO elektrode, Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz H2SO4 te Au/GO elektrode s nanesenim anilinom iz 1 M NaOH. Brzina promjene potencijala: *v*=50 mV/s

5. RASPRAVA

Materijali na bazi ugljika, u koje ubrajamo grafen i grafenov oksid zbog svoje velike specifične površine, toplinskih i mehaničkih svojstava koriste se za izradu elektroda koje se primjenjuju u superkondenzatorima. Superkondenzatori su uređaji za pohranu energije. Po svojim karakteristikama nalaze se između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka. Velike brzine punjenja i pražnjenja, dugi životni vijek, velika snaga, veće gustoće energije u odnosu na obične kondenzatore njihove su odlike. S druge strane, nedostaci koji se javljaju su; postizanje maksimalnog napona, koji je većinom do 3 V te mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s galvanskim člancima. Glavni dijelovi superkondenzatora su: elektrode, elektrolit te separator. Iz tog razloga odabir elektroda s dobrom kontrolom površine i strukture predstavlja jedan od najvećih izazova za izradu superkondenzatora s visokim kapacitetom i gustoćom energije [17].

Elektrode koje su izrađene od ugljikovih materijala skladište energije na temelju nabijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Takve superkondenzatore odlikuje velika snaga jer ne dolazi do redoks reakcija na elektrodama, stoga su i punjenje i pražnjenje brzo. Strukturu grafena čine konjugirani sp^2 ugljikovi atomi povezani u dvodimenzionalnu mrežu zbog čega grafen pokazuje visoku električnu vodljivost koja je izrazito važna za primjenu takvih materijala u uređajima za pohranu energije. Grafenov oksid zbog prisutnosti defekata u strukturi, pod čim se podrazumijeva da su na njega kovalentno vezane kisikove skupine pokazuje smanjenju električnu vodljivost. Naime, slobodni π-elektroni koji su zaslužni za vodljivost kod grafena su u slučaju grafenovog oksida zauzeti vezanim kisikovim skupinama te dolazi do sp^3 hibridizacije. Prisutnost funkcionalnih skupina uzrokuje visoku reaktivnost grafenovog oksida i mogućnost njegove modifikacije pomoću drugih spojeva (**slika 5.1**) [20,23].

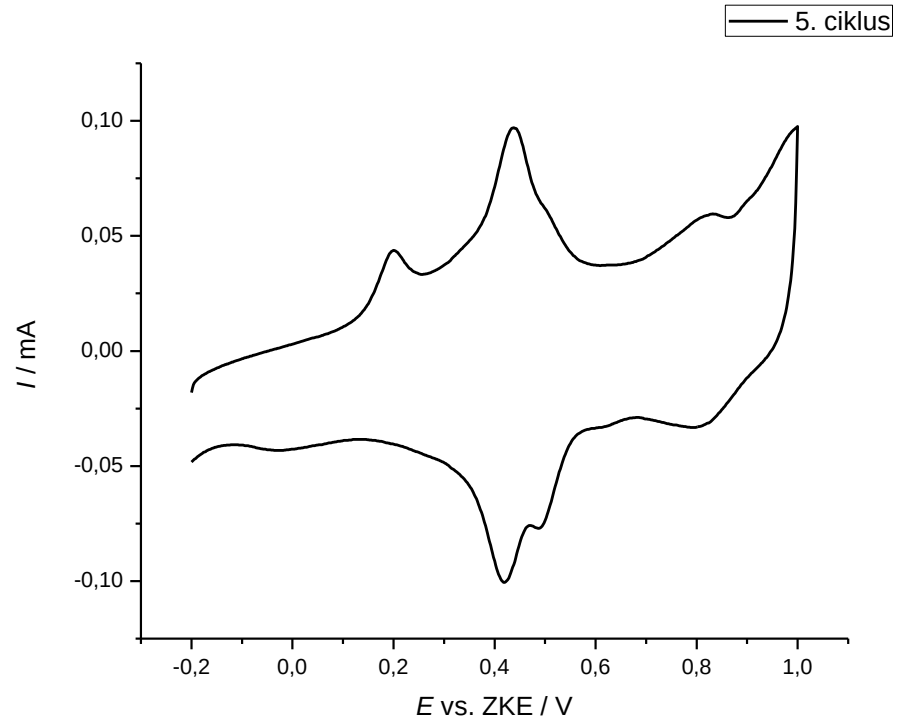


Slika 5.1 Shema modifikacije grafenovog oksida

Drugu skupinu materijala od kojih se mogu napraviti elektrode za primjenu u superkondenzatorima čine električni vodljivi polimeri kao što su polianilin, polipirol i poliacetilen [24]. Nabrojani polimeri su u osnovom stanju izolatori ili poluvodiči kod kojih širina zabranjene zone iznosi od 1 do 3eV. Da bi se preveli u električni vodljivi oblik mora se provesti proces oksidacije ili redukcije. Procesom oksidacije stvara se pozitivni naboj na polimeru, a elektroneutralnost je postignuta ugradnjom odgovarajućeg aniona. Za proces redukcije vrijedi isti princip, samo što se u tom slučaju stvara negativni naboj koji se neutralizira uz pomoć kationa. Anioni, odnosno kationi nazvani su dopantima, a sam proces dopiranje [25]. Zbog stabilnosti, jeftine i jednostavne sinteze, kapacitivnih karakteristika polianilin je široko primjenjivani vodljivi polimer. Većinom se sintetizira elektrokemijskom oksidacijom anilinskog monomera u kiselom mediju. Superkondenzatori čije su elektrode izrađene od vodljivih polimera pohranjuju naboj na temelju fenomena pseudokapacitivnosti, odnosno zbog redoks reakcija između različitih oksidacijskih stanja. Ovi superkondenzatori mogu pohraniti više energije u odnosu na dvoslojne superkondenzatore, no s vremenom gube kapacitivna svojstva zbog promjene u strukturi materijala nastalih uslijed redoks reakcija prilikom punjena i pražnjenja [24]

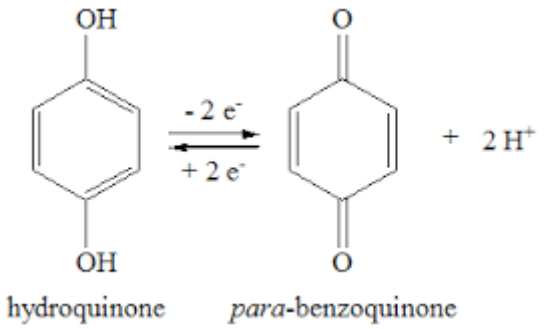
Iskoristiti prednosti i sakriti mane grafenovog oksida i polianilina s ciljem dobivanja materijala s većom mogućnosti pohrane naboja, boljom selektivnošću i osjetljivošću bio je zadatak ovog rada. Grafenov oksid bi povećao životni vijek polianilina tako što bi smanjio njegovo mehaničko opterećenje prilikom redoks reakcija između različitih stanja polianilina. Polianilin bi povećao specifični kapacitet, omogućio bolju disperziju grafenovog oksida u otopini čime bi se riješio problem agregacije, te osigurao bolju izmjena iona iz razloga visoke poroznosti elektrode osigurane razgranatošću polimerne strukture. Grafenov oksid i anilin se ovisno o uvjetima pH nalaze u različitim oblicima, stoga je i cilj ovog rada bio na temelju dobivenih rezultata donijeti zaključke o boljim uvjetima vezanja anilina za grafenov oksid.

Na **slici 5.2.** nalazi se ciklički voltamogram koji prikazuje peti ciklus ispitivanja elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4.



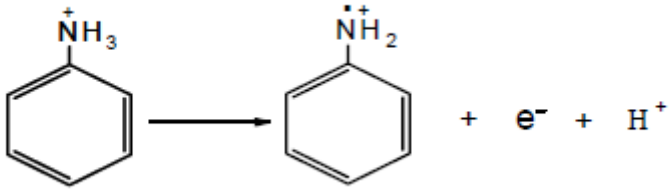
Slika 5.2. Ciklički voltamogram Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4

Vidljivo je da se već u prvim ciklusima javlja anodni strujni vrh na potencijalu od 0,2 V što ukazuje na spontani nastanak polianilina prilikom njegova vezanja za grafenov oksid. To je moguće ukoliko na grafenovom oksidu postoji skupina koja je izrazito jaki oksidans. Može se pretpostaviti da je to *para*-benzokinon, a proces redukcije i oksidacije odvija se prema jednadžbi (**slika 5.3**.):



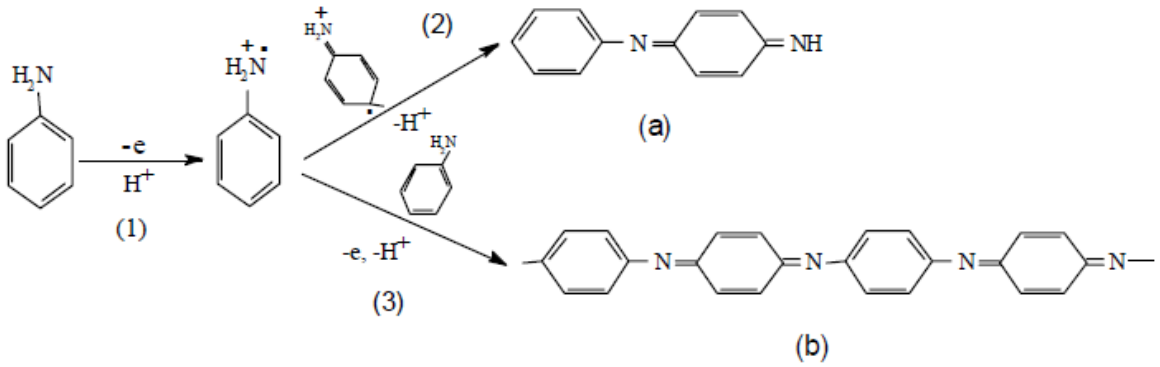
Slika 5.3. Proces redukcije i oksidacije *para*-benzokinona

U prvom koraku dolazi do oksidacije anilina uz izdvajanje protona i nastajanje radikal kationa prema jednadžbi (**slika 5.4.**):



Slika 5.4. Shema nastajanja radikal kationa

Nastali radikal kationi su veoma reaktivne vrste koje mogu međusobno reagirati dajući različite produkte. U većini slučajeva dva radikala reagiraju u poziciji glava-rep, a kao konačni produkt nastaje *para*-aminodifenilamin. Ukoliko radikal kationi napadnu neutralnu molekulu anilina nastaje dimerni radikal kation koji zatim može nastaviti rasti reakcijom sa novim radikalima ili molekulama anilina u otopini. (**Slika 5.5**.)



Slika 5.5. Reakcijska shema nastajanja produkta oksidacijom anilina u kiselom mediju

Ovakav pristup tumačenju je samo pretpostavka jer da bi se sa sigurnošću ustvrdilo koja je to skupina zaslužna za oksidaciju anilina potrebno je provest dodatne spektroskopske i mikroskopske analize, npr. FTIR, UV-Vis, NMR, SEM, AFM, itd.

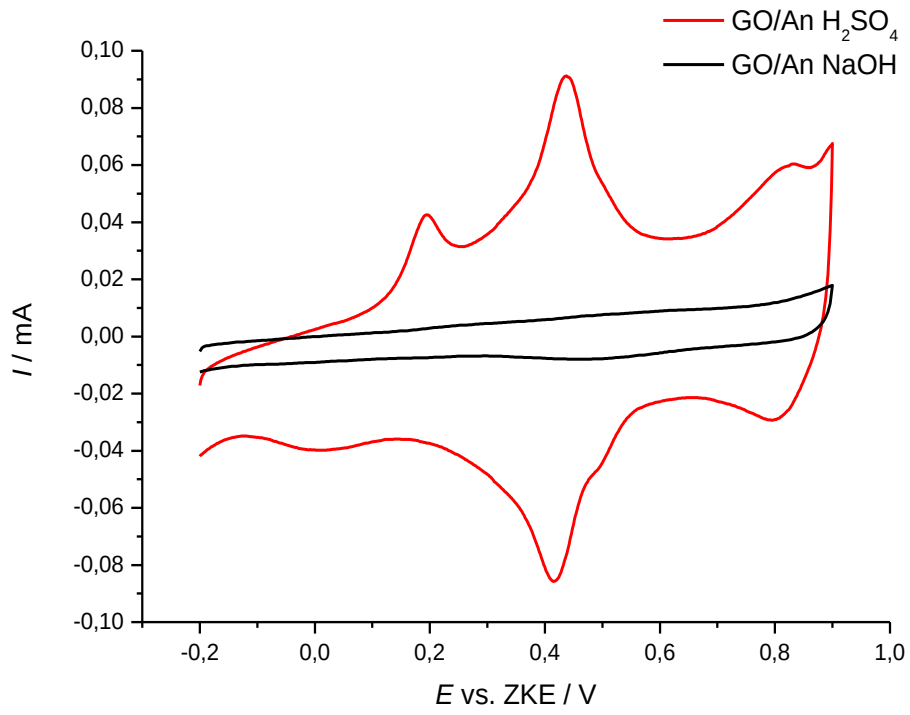
Nadalje, na **slici 5.2**. vidljiv je i oksidacijski i odgovarajući redukcijski strujni vrh na oko 0,4 V što ukazuje na reakcije oksidacije i redukcije *para*-aminodifenilamina, odnosno produkta hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije anilina. Oksidacijski i redukcijski vrhovi ukazuju na visok stupanj reverzibilnosti redoks reakcije nastalog produkta, što nije slučaj za polianilin nastao na potencijalu od 0,2 V. Odgovarajući redukcijski potencijal pomaknut je prema nižim vrijednostima potencijala, no takav izgled voltamograma je karakterističan za prijelaz između leukoemeraldinskog i emeraldinskog oblika polianilina.

Usporedbom petog, četrdesetog i četrdesetosmog ciklusa ispitivanje ove elektrode (**slika 4.1.4**.) zaključujemo da je anodnom polarizacijom došlo do raspada spontano nastalog polianilina, a produkti raspada javljaju se na potencijalu od oko 0,6 V. Također je vidljivo da strujni vrhovi na oko 0,4 V s porastom broja ciklusa padaju u odnosu na početne vrijednosti.

Rezultati promjene mase produkta na Au/GO elektrodi s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4 pokazuju da dolazi do neto pada mase tijekom ispitivanja elektrode. (**Slika 4.1.2.**) Tijekom procesa oksidacije, oduzimanjem e^-, dolazi do nastanka pozitivnog naboja na elektrodi te on ili privlači negativno nabijeno ione (OH^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-) prisutne u elektrolitu (H_2SO_4) ili otpušta pozitivne ione iz sloja. U ovom slučaju očito je da tijekom oksidacije dolazi do otpuštanja iona, najvjerojatnije hidratiziranih protona iz sloja. U suprotnom procesu, procesu redukcije, dolazi do negativiranja produkta te on privlači pozitivno nabijene ionske vrste iz otopine. Ulazak iona u slojeve produkta uzrokuje odvajanje slojeva jednih od drugih, te iz tog razloga EQCN nanovaga ne osjeća istu količinu produkta kao u prvom ciklusu što dovodi do ukupnog pada mase na elektrodi. Konstantan porast strujnih vrhova karakterističnih za dimere dokaz je da topljivost dimera nije uzrok ukupnog pada mase. Porast mase tijekom redukcije i porast struje znači da produkt kontinuirano nastaje na elektrodi te da se reakcija odvija na potencijalima koji odgovaraju potencijalima oksidacije anilina.

Testiranje navedene elektrode pri raznim brzinama promjene potencijala, v=50-500 mV/s (**slika 4.1.3.**) ukazuje da s povećanjem brzine dolazi do smanjenja reverzibilnosti reakcija nastalog produkta. Ovakva vrsta testiranja važna je s aspekta primjene elektrode u superkondenzatorima jer pokazuje da elektrokemijske reakcije imaju sporu kinetiku što bi moglo ograničiti primjenu ovih elektroda kod većih brzina punjenja i pražnjenja.

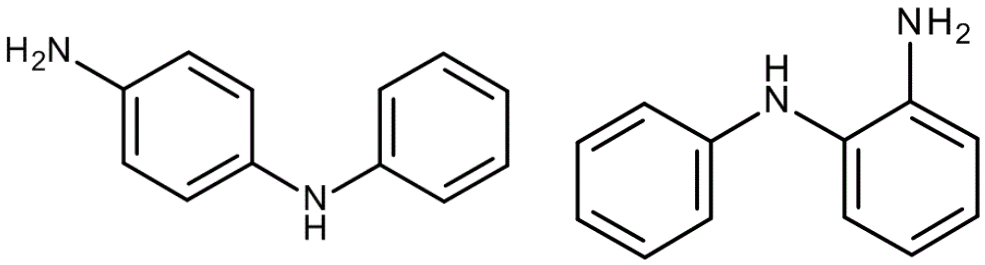
Usporedbom rezultata dobivenih Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz H_2SO_4 i Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M NaOH vide se značajne razlike u izgledu cikličkih voltamograma. (**Slika 5.6.)**



Slika 5.6. Usporedba cikličkih voltamograma Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4 i Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M NaOH

U slučaju elektrode 1 već se u prvim ciklusima javljaju jasno definirani strujni vrhovi pri potencijalima od 0,2 V i 0,4 V, dok u slučaju elektrode 2 ovakav trend izostaje. Tek nakon provedene elektropolimerizacije do 1 V prilikom testiranja elektrode 2 pri raznim brzinama promjene potencijala dolazi do pojave anodnih i odgovarajućih katodnih strujnih vrhova na potencijalu od oko 0,4 V. (**Slika 4.1.3.**) Povećanjem brzine promjene potencijala dolazi do porasta vrijednosti strujnih vrhova, ali i do smanjenja njihove reverzibilnosti.

Na temelju ovakvih rezultata dolazi se do zaključka da se puno više anilina vezalo za grafenov oksid iz sumporne kiseline u odnosu na natrijev hidroksid. Najvjerojatnije je kod elektrode 2 došlo do fizikalne adsorpcije anilina na grafenovom oksidu uslijed preklapanja nehibridiziranih p-orbitala anilina i grafenovog oksida. Zbog nedovoljno velike količine vezanog anilina potrebnog za nastanak polianilina u procesu elektropolimerizacije došlo je do glava-rep povezivanja monomernih jedinica anilina i nastanka dimera. Na **slici 5.7.** Prikazana su dva tipa dimera od kojih je *para*-aminodifenilamin dominantan i njemu se pripisuju oksidacijski i redukcijski strujni vrhovi na potencijalu od 0,4 V.



Slika 5.7. Dimeri anilina: 4-aminodifenilamin (lijevo) i 2-aminodifenilamin (desno)

Rezultati promjene mase Au/GO elektrode s anilinom nanesenim iz 1 M NaOH pokazuju da dolazi do pada mase za vrijeme oksidacije i porasta mase za vrijeme redukcije u svim ciklusima ispitivanja elektrode. (**slika 4.2.2.).** Ovo se može protumačiti na način da se za vrijeme redukcije uz sloj produkta nastalog na elektrodi nalazio pozitivni naboj koji je stabilizirao produkt te iz tog razloga dolazi do privlačenja i ugradnje negativno nabijenih iona (OH^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-) iz otopine (H_2SO_4) koji za vrijeme oksidacije izlaze iz sloja produkta.

Rezultati dobiveni u ovom radu vrlo su zanimljivi, posebno oni dobiveni s anilinom nanesenim iz 1 M H_2SO_4. Spontani nastanak polianilina, zatim nastanak dimera povećavaju vodljivost i kapacitet ovako pripremljenih elektroda te one imaju veliki potencijal za primjenu u superkondenzatorima.

6. ZAKLJUČCI

- Puno više anilina se vezalo za grafenov oksid iz sumporne kiseline u odnosu na natrijev hidroksid, to ukazuje na katalitičko djelovanje niskih vrijednosti pH u procesu vezanja anilina na grafenov oksid

- U slučaju elektrode kod koje je anilin vezan iz H_2SO_4 dolazi do spontanog nastanka polianilina uslijed postojanja jakog oksidacijskog sredstva na sloju grafenovog oksida, za koji se pretpostavlja da je *para*-benzokinon

- Produkt koji se javlja na potencijalu od 0,4 V odgovara oksidaciji i redukciji dimera, te podliježe reverzibilnoj reakciji tijekom voltametrijskih ispitivanja

- Dolazi do neto pada mase zbog ulaska iona iz otopine koji uzrokuju razmicanje slojeva te EQCN nanovaga ne mjeri istu količinu produkta kao u prvom ciklusu

- Potrebno je provesti daljnja istraživanja radi boljeg shvaćanja mehanizma reakcija produkata koji nastaju prilikom vezanja anilina i prilikom elektropolimerizacije s ciljem primjene ovakvih elektroda u superkondenzatorima.

7. SIMBOLI

A – površina elektrode, cm^2

c – koncentracija otopina i elektrolita, mol/dm^3, M

c_f – osjetljivost kristala kvarca (EQCN), $Hz*cm^2/g$

E – potencijal, V

E_{kon} – konačni potencijal, V

$E_{poč}$ – početni potencijal, V

I – jakost električne struje, mA

t – vrijeme promjene signala u cikličkoj voltametriji, s

υ – brzina promjene potencijala, mV/s

Δf – promjena frekvencije kristala kvarca, Hz

Δm – promjena mase, ng

ρ_q – gustoća kristala kvarca

μ_q – modul smicanja kristala kvarca

8. LITERATURA

1. Billingham, N.C., Calvert, P. D, Foot, P. J. S., Mohammed, F.; *Stability and degradation of some electrically conducting polymers,* Polymer degradation and stability 19 (1987) 323-341
2. Ke, Q., Wang, J.; *Graphene-based materials for supercapacitor electrodes*
3. Shesmani and Arab Fashapoyeh: *Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets,* Acta Chim. Slov., 60 (2013) 813-825
4. Filipović, I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, 19 (1995) 816-819
5. Sačer, D., Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2014)
6. Gadipelli, S., Guo, Z. X.. *Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation,* Progress in Materials Science 69 (2015) 1–60
7. Chua C.K., Pumera M., *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry*, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 291-312
8. D.R. Dreyer, Sungjin Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide,* Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 228-240
9. Liu, Y., Deng, R., Wang Z., Liu H.: *Carboxyl-Functionalized Graphene-oxide/Polyaniline Composite as a Promising Supercapacitor Material,* J. Mater. Chem., (2012) 1-8
10. Kahl, T., Schröder K-W., Lawrence, F.R., Marshal, W. J., Höke, H., Jäckh, R.; *Aniline*, Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007
11. Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., Teasdale, P. R.*; Conductive Electroactive Polymers – Intellignet Polymer Systems*, CRC press, Boca Raton, 2009
12. Mandić, Z., Kraljić-Roković, M., Pokupčić, T.; *Polyaniline as cathodic material for electrocemical energy sources: The role of morphology*, Electrochim. Acta 54 (2009) 2941-2950
13. Sapurina, I. Y. and Stejskal, J.*; Oxidation of aniline with Strong and Weak Oxidants*, Russian Journal of General Chemistry, 2 (2012) 265-275
14. Badhra, S., Khastgir, D., Singha, N.K., Lee, J. H.; *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 783-810
15. Wu, J., Zhou, D., Too, C.O., Wallace, G.G.; *Synthetic Metals* 155 (2005) 698-701

16. Burke, A.; *R&D considerations for the performanve and application of electrochemical capacitors,* Electrochmicia Acta 53 (2007) 1083-1091
17. Kötz, R., Carlen, M.; *Principles and applications of electrochemical capacitor*, Electrochimica acta 45 (2000) 2483-2498
18. Winter, M., Brodd, R. J.*; *What are batteries, fuel cells and Supercapacitors*?, Chem. Rev. 104 (2004) 4245-4269
19. Huggins, R. A.; *Supercapacitors and elektrochemical pulse sources*, Solid State 134 (2000)
20. Frackowiak, E., Beguin, F.; *Carbon Materials for the electrochemical storage of energy in capacitors,* Carbon 39 (2001) 937-950
21. Conway, B.E.; *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Tecnological Applications*, New York, 2006
22. Spajić, I., Završni rad, Fakultet kemijskog inženjrstva, Sveučilište u Zagrebu (2015)
23. Mandić, Z., Znanstveni projekt: Elektrokemijski kondenzatori visokog sadržaja energije i snage za primjenu u hibridnim električnim vozilima, Osvrti, Kem. Ind. 64 (2015) 567-569
24. Snook, G. A., Kao, P., Best, A. S.; *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes,* Journal of Power Sources, 196 (2011) 1-12
25. Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmell, S. H., *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomaterialia 10 (2014) 2341–2353

ŽIVOTOPIS:

Ime i prezime: Marija Filip

e-mail: marijafilip@live.com

Godina rođenja: 15. kolovoza 1993, Koprivnica, Hrvatska

Obrazovanje i osposobljavanje:

2012-2016

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij: Primijenjena kemija

2008-2012

Gimnazija dr. Ivana Kranjčeva u Đurđevcu (Smjer: opća gimnazija)