

## UVOD NAOD

**Grafen** je dvodimenzionalni, nanostrukturirani monoatomni sloj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma posloženih u heksagonalnu strukturu. Zbog svojih iznimnih i jedinstvenih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava te velike specifične površine i kemijske stabilnosti može značajno poboljšati proces izmjene i pohrane energije. Za masovnu proizvodnju grafena jedan od pogodnijih postupaka je sinteza kemijskim putem uz grafit kao prekursor. U navedenom postupku se koriste jaka oksidacijska sredstva te redukcijska sredstva koja nisu ekološki prihvatljiva. Stoga raste potražnja za jeftinijim i za okoliš manje štetnim reducentima. [1]

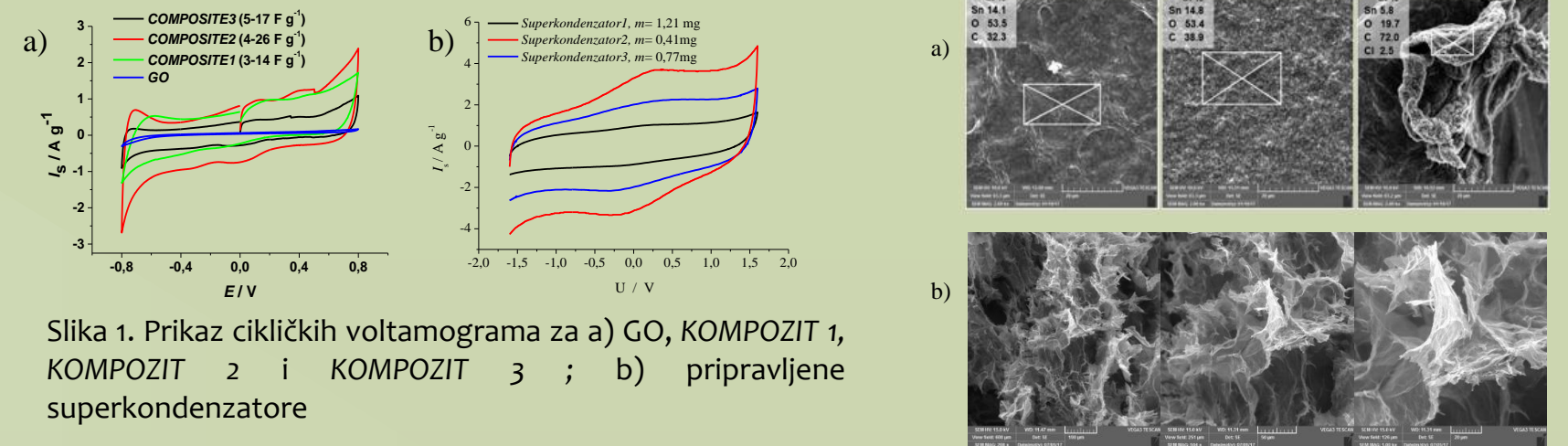
Svjetsko tržište superkondenzatora konstantno i naglo raste te je nužno unaprjeđivati izvedbu superkondenzatora. Materijali koji se koriste u izvedbi superkondenzatora su aktivni ugljik, vodljivi polimeri i metalni oksidi. U novije vrijeme sve više se proučavaju **kompozitni materijali grafen/metalni oksid ili grafen/vodljivi polimer**, a zanimljiv se pokazao i grafenski hidrogel. [2] **Grafenski hidrogel** ima dobro definiranu trodimenzionalnu poroznu strukturu i odličnu provodnost te spada u skupinu ugljikovih monolita. [3]

**Superkondenzatori** najveću primjenu nalaze u hibridnim električnim vozilima kao pomoćni izvor energije odnosno u situacijama kada je potrebna brza pohrana ili isporuka velike količine energije. [2]

Svrha ovog rada bila je priprema i karakterizacija kompozitnog materijala grafen (rGO)/ $SnO_2$  hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima i klasičnom hidrotermalnom sintezom. Kao polazne sirovine korišten je grafenov oksid i  $SnCl_2$  koji je ujedno služio kao reducent. Pri korištenju hidrotermalne sinteze upotrijebljeni su uvjeti koji su se pokazali najbolji tijekom mikrovalne sinteze te se pokušalo dobiti grafenske hidrogelove koji bi se direktno mogli upotrijebiti u izradi superkondenzatora. Tijekom hidrotermalne metode potpomognute mikrovalovima produkt je dobiven u obliku suspendiranih čestica dok je tijekom klasične hidrotermalne sinteze dobiven hidrogel.

Uvid u morfologiju i strukturu dobivenih kompozitnih materijala te njihova karakterizacija napravljena je korištenjem brojnih metoda: **cikličke voltametrije (CV)**, **elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)**, **pretražne elektronske mikroskopije (SEM)**, **fotoelektronske spektroskopije rendgenskih zraka (XPS)**, **FTIR spektroskopije i rendgenske difrakcije (XRD)**. [4]

## REZULTATI KESKOVIVU



Slika 1. Prikaz cikličkih voltamograma za a) GO, KOMPOZIT 1, KOMPOZIT 2 i KOMPOZIT 3; b) pripravljene superkondenzatore

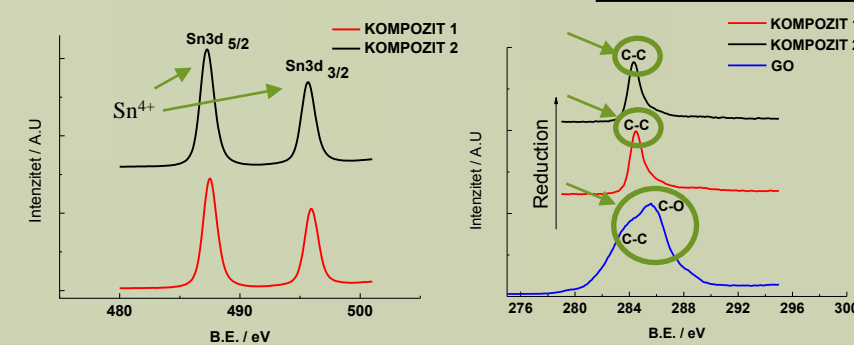
Slika 2. Prikaz SEM/EDS analiza za a) KOMPOZIT 1, KOMPOZIT 2 i KOMPOZIT 3 i b) KOMPOZIT 22 pri različitim povećanjima

Tablica 3. Prikaz vrijednosti specifičnog kapaciteta za dobivene kompozite rGO/ $SnO_2$

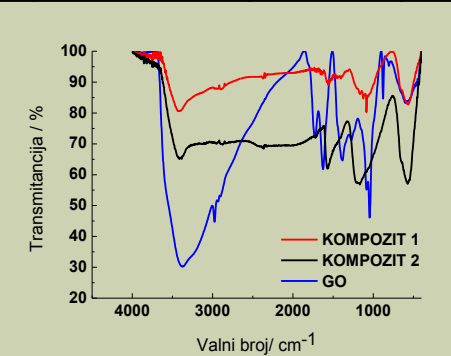
	m(uzorak)/mg	$C_s / Fg^{-1}$
KOMPOZIT 1	0,10	16,58
	0,15	9,50
	0,28	5,84
KOMPOZIT 2	0,03	91,94
	0,15	23,10
	0,09	17,77
KOMPOZIT 3	0,03	92,84
	0,23	8,67
	0,28	3,51

Tablica 4. Prikaz vrijednosti specifičnog kapaciteta i specifične energije za pripravljene superkondenzatore

Uzorak	1000. ciklusa punjenja i pražnjenja	m(uzorak)/mg	$C_s / Fg^{-1}$	$W_s / Wsg^{-1}$
Superkondenzator 1	prije	1,21	16,58	21,22
	nakon	1,21	19,37	24,79
Superkondenzator 2	prije	0,77	34,42	44,06
	nakon	0,77	39,45	50,50
Superkondenzator 3	prije	0,41	54,80	70,14
	nakon	0,41	55,92	71,58



Slika 3. Prikaz XPS analize uzoraka a) GO, KOMPOZIT 1, KOMPOZIT 2



Slika 4. Prikaz FTIR spektara za a) GO, KOMPOZIT 1, KOMPOZIT 2

## EKSPERIMENTALNI DIO EKSPERIMENTALNI DIO

Tablica 1. Kemikalije korištene za sintezu kompozita rGO/ $SnO_2$  u mikrovalnom reaktoru

	GO	Otopina $SnCl_2 \cdot xH_2O$
KOMPOZIT 1	10,95 mg GO/3mL $H_2O$	1,13-5,64 mg/3mL apsolutni etanol
KOMPOZIT 2	10,95 mg GO/3mL $H_2O$	1,13-5,64 mg/3mL apsolutni etanol
KOMPOZIT 3	10,95 mg GO/3mL $H_2O$	0,167 mg $SnCl_2 \cdot xH_2O$ /3 mL HCl/etanol

Tablica 2. Kemikalije korištene za sintezu hidrogelova kompozita rGO/ $SnO_2$  u hidrotermalnom reaktoru

rGO/ $SnO_2$ kompoziti	GO $\gamma = 4$ mg/ml	$SnCl_2 \cdot xH_2O$	Hidroksipropil metil celuloza
KOMPOZIT 21 (SUPERKONDENZATOR 1)	10 ml	5,64 mg/10 ml aps.etanol	-
KOMPOZIT 22 (SUPERKONDENZATOR 3)	10 ml	1,13 mg/10 ml aps. etanol	-
KOMPOZIT 22 s Pt-mrežicom	10 ml	1,13 mg/10 ml aps. etanol	-
KOMPOZIT 23 (SUPERKONDENZATOR 2)	10 ml	1,13 mg/10 ml aps. etanol	0,013 mg



## ZAKLJUČAK ZAKLJUČAK

- ❖ Klasičnim hidrotermalnim postupkom i hidrotermalnim postupkom potpomognutom mikrovalovima moguće je provesti redukciju GO u rGO kao i istovremenu sintezu  $SnO_2$  čestica
- ❖ Hidrotermalnim postupkom moguće je dobiti grafenske hidrogelove. Prednost hidrogelova je ponajviše činjenica da uzorak nije potrebno sušiti prije ispitivanja već se direktno ugrađuje u superkondenzator.
- ❖ Provedbom metode cikličke voltametrije dokazano je da se odziv sastoji od pseudokapacitivnih svojstava  $SnO_2$  i kapacitivnih svojstva grafena.
- ❖ Vrijednosti specifičnog kapaciteta za KOMPOZIT 1, KOMPOZIT 2 i KOMPOZIT 3 kreću se u granicama od 3,51 do 92,84  $Fg^{-1}$ , dok vrijednosti  $C_s$  za Superkondenzator 1, Superkondenzator 2 i Superkondenzator 3 variraju 19,37 - 55,92  $Fg^{-1}$  odnosno vrijednosti specifičnih energija  $W_s = 17,03 - 54,17 W s g^{-1}$
- ❖ Najbolja kapacitivna svojstva pokazuje uzorak KOMPOZIT 2, a od hidrogelova Superkondenzator 3 (KOMPOZIT 22)
- ❖ Iz vrijednosti otpora samopražnjenja i unutarnjeg otpora superkondenzatora može se zaključiti da se svojstva superkondenzatora mijenjaju tijekom procesa punjenja/pražnjenja. Pri tome se vrijednosti unutarnjeg otpora smanjuju što pozitivno utječe na snagu superkondenzatora. Isto tako s povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja raste otpor samopražnjenja što također pozitivno utječe na svojstva superkondenzatora, najveći porast otpora samopražnjenja i najveći pad unutarnjeg otpora zabilježen je za Superkondenzator 2.
- ❖ Metodama SEM analize, FTIR spektroskopije, Rendgenskom difrakcijom i XPS pokazano je da je došlo do redukcije GO u grafen te da je tijekom sinteze nastao  $SnO_2$

## REFERENCE REFERENCE

- [1] Y. Yang, C. Han, B. Jiang, J. Iocozzia, C. He, D. Shi, T. Jiang, Z. Lin, Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage, *Materials Science and Engineering R* 102 (2016) 1-722
- [2] H. Vučić, Razvoj i određivanje svojstava elektrokemijskih superkondenzatora za primjenu u „pametnim mrežama“ i električnim vozilima, 1 (2011) 1 - 17
- [3] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: from reaction products to hydrogel properties, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1756-1768
- [4] M. Kralj, Priprava kompozita metalni oksid/grafen i njegova primjena u superkondenzatorima, Diplomski rad, 2017., FKIT

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila (IP-11-2013-8825)“ financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.  
Dio ovog rada je izrađen u sklopu hrvatsko-srpskog bilateralnog projekta „Superkondenzatori visoke snage temeljeni na grafen / pseudokapacitivnim materijalima“.