



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

Grafít-oxid/vanadát nanoszál kompozitok szintézise és jellemzése

KÉSZÍTETTE:

Varga Tamás

Vegyész MSc szak

II. évfolyam

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Kónya Zoltán

Dr. Haspel Henrik

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1 Bevezetés és célkitűzés	3
2. Elméleti összefoglalás	4
2.1. Vanadát nanoszálak	4
2.2. Grafit-oxid	4
2.3. Vanadát nanokompozitok	5
2.4. A szuperkapacitások	8
3. Mérési módszerek	11
3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	11
3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadisperzív röntgenspektrometria (EDS)	12
3.3. Röntgendiffraktometria (XRD)	13
3.4. Raman spektroszkópia	14
3.5. Elektrokémiai vizsgálatok	14
3.5.1. Ciklikus voltammetria (CV)	14
3.5.2. Galvanosztatikus töltés/kisülés	15
3.5.3. Elektromos impedancia spektroszkópia (EIS)	16
4. Kísérleti rész.....	18
4.1. Felhasznált vegyszerek	18
4.2. Felhasznált eszközök	18
4.3. Grafit-oxid szintézise.....	19
4.4. Vanadát nanoszálak szintézise.....	19
4.5. Grafit-oxid/Vanadát nanoszál kompozitok szintézise	20
5. Eredmények és értékelésük	21
5.1. Grafit-oxid szintézise.....	21
5.2. Vanadát nanoszálak szintézise.....	22
5.3. Grafit-oxid/Vanadát nanoszál kompozitok szintézise	23
5.4. Elektrokémiai vizsgálatok	26
5.4.1. Ciklikus voltammetria.....	27
5.4.2. Galvanosztatikus töltés/kisülés	28
5.4.3. Elektromos impedanciaspektroszkópia.....	30
6. Összefoglalás.....	31
6. Köszönetnyilvánítás	32
7. Irodalomjegyzék.....	33

1. Bevezetés és célkitűzés

A vanádium-oxid alapú nanokompozitok vizsgálata, azok ígéretes elektrokémiai tulajdonságai miatt, napjainkban az érdeklődés előtérbe került. Ezen anyagok többek között lítium-ion akkumulátorok vagy szuperkondenzátorok elektródjaként használható fel [1,2]. A szuperkondenzátorok között töltéstárolás mechanizmusa szerint megkülönböztetünk felületi kettős réteg kondenzátorokat, pszeudokapacitásokat, illetve az előző két típus tulajdonságait egyszerre hasznosító hibrid típusú kapacitásokat. A szuperkapacitások fajlagos kapacitása több ezerszerese is lehet a hagyományos kondenzátorokénak, miközben ezt több száz töltés, illetve kisütés után is képesek minimális csökkenés mellett megőrizni.

Munkám során hidrotermális szintézissel állítottunk elő különböző grafit-oxid tartalmú grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozitokat. Megvizsgáltuk, hogy a grafit-oxid hozzáadása hogyan befolyásolja a vanadát nanoszálak elektrokémiai tulajdonságait. Az előállított kompozit morfológiáját, szerkezetét, valamint az egyes alkotók közötti kölcsönhatásokat transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia (TEM, SEM), Raman spektroszkópia, röntgendiffraktometria (XRD) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS) segítségével jellemeztük. Az elektrokémiai vizsgálatokhoz galvanosztatikus töltés-kisülés, ciklikus voltammetriás (CV) és elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás (EIS) méréseket végeztünk. Meghatároztuk a kompozitokból felépített kondenzátort jellemző paramétereket (fajlagos kapacitás, energiasűrűség, teljesítménysűrűség), illetve ezek változását a grafit-oxid tartalommal.

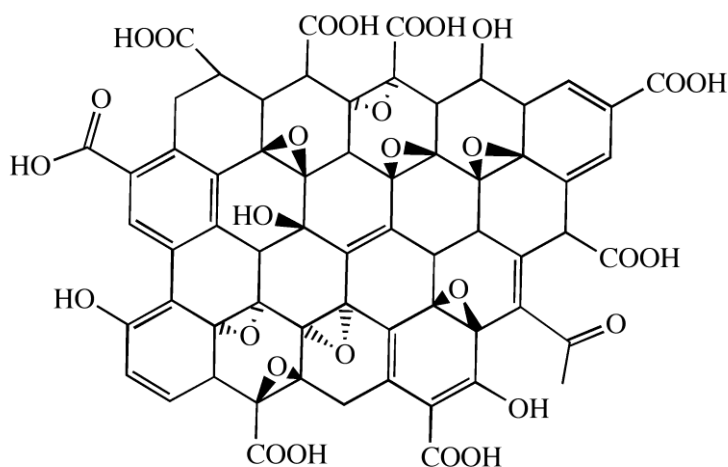
2. Elméleti összefoglalás

2.1. Vanadát nanoszálak

Az 1-D nanoszerkezetű átmeneti fém-oxidok szintézise a közelmúltban igen jelentős figyelmet kapott. Ezen anyagok egyedülálló tulajdonságokkal és újszerű alkalmazási lehetőségekkel rendelkeznek. A nanoszerkezetű vanádium-oxidokat (szálakat, csöveket, rudakat), valamint az ezekből készült kompozitokat általában katalizátorhordozóként, illetve elektrokémiai eszközökben használják. Többek között lítium-ion akkumulátorok elektródjaként, illetve szuperkapacitásokként is alkalmazhatók [2 , 3 , 4]. Az anyagok tulajdonságait elsősorban azok előállítási módja, kristályosságuk és felületük minősége szabja meg. Előállításuk általában hidrotermális úton vagy szol-gél szintézissel történik [5,6,7,8].

2.2. Grafit-oxid

A grafit-oxid (GO) a grafitrétegek erős oxidációja során keletkezik, a reakció során a felületen különböző funkciós csoportok alakulnak ki. Ezek összetétele elsősorban attól függ, hogy milyen oxidációs módszert alkalmazunk. Kimutatták, hogy a grafit-oxid elektronszerkezetében főleg az sp^2 hibridizációs állapot dominál. A TEM felvételek alapján megállapítható, hogy az előállításra leggyakrabban használt Hummers-módszerrel készített minták esetén az összekapcsolódó rétegek száma körülbelül egytől tízig terjed [9]. A spektroszkópiai mérések eredményeiből megállapítható, hogy az aromás gyűrűket tartalmazó grafit-rétegekhez karboxil-, epoxi- és hidroxil-csoportok kapcsolódnak. A $-COOH$ csoportok feltehetőleg csak a rétegek szélein helyezkednek el, ahogy azt az 1. ábra is szemlélteti.



1. ábra: A grafit-oxid szerkezete.

Az előbb felsorolt funkciós csoportoknak köszönhetően a grafit-oxid desztillált vízzel alkotott szuszpenziója gyengén savas kémhatású, a szuszpenzió stabilitása a pH növelésével nő. A deprotonált funkciós csoportok negatív töltésű felületi helyeket eredményeznek, amelyek miatt a rétegek bizonyos mértékben taszítani fogják egymást. A deprotonálódás mértéke a pH növelésével szintén nő [9].

2.3. Vanadát nanokompozitok

Az utóbbi években a szakirodalomban folyamatosan növekszik a vanadát nanokompozitok szintéziséről és vizsgálatáról szóló publikációk száma. A legfontosabb lehetséges felhasználási területnek az elektrokémiai energiatárolásban való alkalmazás tűnik.

2006-ban Zhang és munkatársai $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ és AgVO_3 1-D nanoszerkezetű anyagokat állítottak elő alacsony hőmérsékletű hidrotermális szintézissel. Ennek kiváló kisülési kapacitása volt, és alkalmasnak mutatkozott a pacemakerekhez hasonló működésű beültethető ICD-k akkumulátorában katódként való használatra [10]. Ugyanerre a célra szintén Zhang állított elő és vizsgált $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanoszerkezetet [11]. 2011-ben Idris állított elő LiV_3O_8 /szén nanolemezekből álló kompozitot, és annak lítiumion akkumulátorokban való katódként történő alkalmazhatóságát vizsgálta. A fajlagos kapacitás 100 töltés után is csak minimálisan csökkent [12]. Bonso és csoportja exfoliált grafit/ V_2O_5 nanocső kompozitokból készített szuperkapacitásként használható kompozitot, melynek fajlagos kapacitása vizes közegben 35 F/g, míg szerves közegben 226 F/g volt [2]. Shahid MoV_2O_8 nanoszálakat vizsgált, melyek fajlagos kapacitása 10 mV/s-os pásztázási sebességnél 56 F/g, míg 100mV/s-nál 24 F/g volt [13]. 2013-ban Deng szintetizált olyan grafén/ VO_2 nanokompozitot, amelynek 225 F/g-os fajlagos kapacitása 1000 töltés-kisülés után csupán az kezdeti érték 81%-ra csökkent. Az energiasűrűség 22,8 Wh/kg, míg a teljesítménysűrűség 425 W/kg volt [3]. 2014-ben Trang már egy olyan kompozitot állított elő, amely 500 F/g feletti fajlagos kapacitással rendelkezett, mely érték 1500 töltés és kisütés után is csak 450 F/g körüli értékig csökkent. Utóbbi kompozit a $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ nanoszál volt [14].

Az elektrokémiai mérések során a kompozitból általában kötőanyaggal és porózus szénnel együtt munkaelektrodot alakítanak ki, majd azt szerves vagy vizes közegben háromelektrodos rendszer részeként vizsgálják. Az 1. táblázatban összegyűjtöttünk néhány kompozitot, és feltüntettük a mérési paramétereket, valamint a munkaelektrod elkészítésének a módját.

1. táblázat: Különböző vanadát nanokompozitokon végzett elektrokémiai mérések, a mérési módszerek és körülmények.

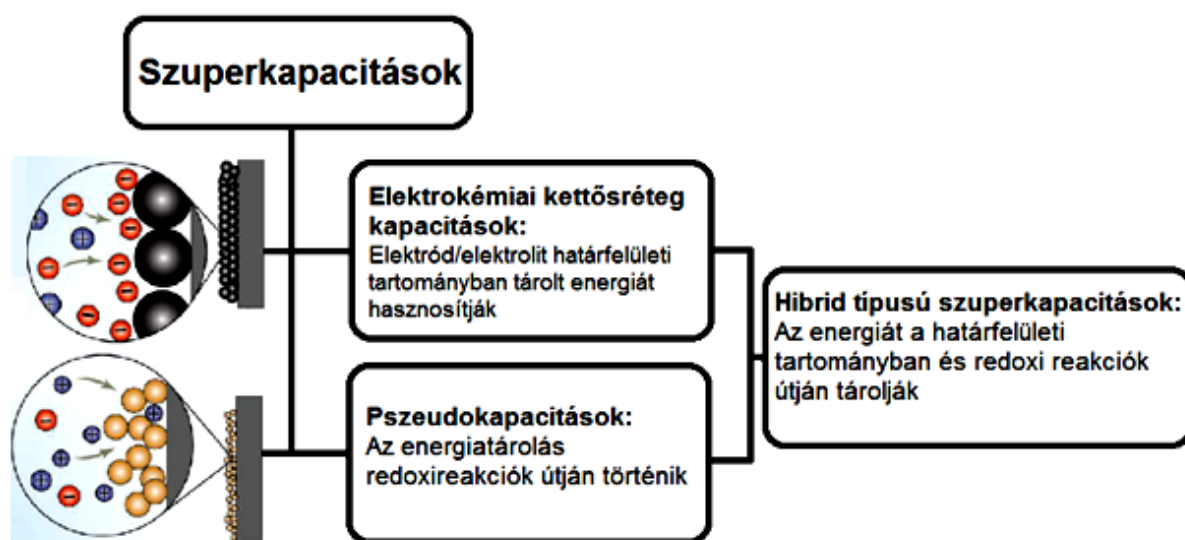
Minta	Munkaelektrod elkészítése	Mérési módszerek és paraméterek
Exfoliált grafit/V ₂ O ₅ nanocső kompozit [2].	A kompozitot acetonban keverték el Szuper P(10%) illetve poli(vinilidén-fluorid) (30%) hozzáadása mellett. Az előző anyag a vezető adalék, míg a PVdF a kötőanyag szerepét töltötte be. A keverékkel egy 1 cm ² -es grafitfóliát vontak be, melyet szárítás után munkaelektrodként használtak.	A ciklikus voltammetriás méréseknél vizes közegű mérés esetén 2M-s kálium-kloridot, szerves közegben 1M-s LiTFSI-t használtak. A mérés során vizes közegben 0,8 és -0,2 V között, míg szerves közegben -1,5 és 0,5 V között mérték. Az impedancia spektrumokat 0 V egyenáram, és 10 mV váltóáram mellett rögzítették 100 kHz és 1 MHz között.
Cu ₃ V ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O [11].	A kompozit aktív anyagát, a vezetőanyagot (acetilén fekete) és a kötőanyagot (poli(tetrafluoretén), PTFE) 8:1:1-es tömegarányban összekeverték, majd pasztillát készítettek belőle. A szárítás után 1 cm ² -es lemezt vágtak belőle, amelyet munkaelektrodként használtak.	Az elektrolitoldat 1 M LiPF₆-t tartalmazott, az oldószer pedig etilénkarbonát és dimetilkarbonát 1:1 térfogatarányú keveréke volt. A ciklikus voltammogramokat 5 mV/s –os pásztázási sebességgel vették fel 37°C-on. A méréseket 1,5 és 4 V között végezték. Az impedancia spektrumokat 10⁶ Hz és 0,1Hz között

		rögzítették nyitott rendszerben.
Grafén/VO ₂ kompozit [3].	Az elektródaktív anyagot, az acetilén feketét, illetve a poli(vinilidénfluorid) N-metil-ketopirrolidines oldatát 75:20:5 tömegarányban összekeverték. A kapott szuszpenziót nikkelhabra nyomták, majd megszáritották. Az aktív anyag tömege 3 mg volt.	A méréseket háromelektrodos rendszerben végezték, amelyben a munkaelektrod mellett platinafóliát használtak segédelektrodként és kalomel elektródot referenciaelektrodként. A méréseket 1 M K₂SO₄ oldatban végezték. Az impedancia spektrumot 100 kHz és 0,1 Hz között rögzítették 5 mV perturbációs potenciállal. A ciklikus voltammogramokat -0,2 és 0,8 V között vették fel.

2.4. A szuperkapacitások

A szuperkapacitások (más néven szuperkondenzátorok vagy ultrakondenzátorok) a kondenzátorok családjába tartozó energiatárolásra alkalmas eszközök. Nagy előnyük, hogy amellet, hogy energiasűrűségük nagyobb, mint a hagyományos kondenzátoroké, teljesítménysűrűségük meghaladja az akkumulátorokét is.

Az ultrakondenzátorok között a töltéstárolás mechanizmusa szerint három típust különböztetünk meg: a felületi kettősréteg kondenzátorokat, a pszeudokapacitásokat és az előző két típus keverékét adó hibrid típusú szuperkapacitásokat, ahogy azt a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra: Szuperkapacitások típusai.

Az első típus esetében az elektromos töltés tárolása az elektród és elektrolit közötti, mindössze néhány Ångström vastagságú felületi kettősrétegben történik. A rendszer nagy fajlagos felületének köszönhetően jelentős mennyiségű töltés tárolására van lehetőség ebben a formában. Ezeket a kondenzátorokat általában porózus szénből (pl.: carbon black) készítik, de állítottak már elő grafénből és szén nanocsőből készült szuperkondenzátorokat is. Fontos azonban, hogy megfelelő pórusméretű anyagot használjunk. A túl kicsi pórusú anyagok esetén az ionok mobilitása jelentős mértékben lecsökkenhet az anyag belsejében, illetve a nagyobb méretűek akár be sem jutnak a pórusokba.

A pszeudokapacitások esetében aktív anyagként átmeneti fém-oxidokat vagy vezető polimereket használnak. A töltés tárolása pedig Faraday-típusú reakciók vagy gyors és reverzibilis elektrontranszfer segítségével történik.

A szuperkondenzátorok elektrokémiai tulajdonságait ciklikus voltammetria, elektrokémiai impedanciaspektroszkópia és galvanosztátikus töltés/kisüléses módszer segítségével vizsgálják. Az elektrokémiai tulajdonságokat kvantitatíven több paraméterrel jellemezhetjük: a fajlagos kapacitással, az energiasűrűséggel, a teljesítménysűrűséggel és a fajlagos kapacitás kezdeti értékhez képesti százalékos csökkenésével adott számú töltés-kisütés ciklust követően. A fajlagos kapacitás mindhárom módszer eredményéből kiszámolható, a kapott eredmények kismértékben eltérhetnek egymástól [15].

A fajlagos kapacitás megadja, hogy egy adott rendszer egységnyi tömege mekkora töltésmennyiség tárolására képes. A különböző mérési módszerekből ez az érték különböző módon számolható, meghatározását a megfelelő mérési módszereknél tárgyaljuk.

Az E energiasűrűség, az egységnyi tömegben tárolható energiát szolgáltatja, értéke pedig a galvanosztátikus töltés/kisülési mérésekből az 1. egyenletből kiszámolható. Ezt az értéket Wh/kg egységben szokás megadni.

$$E = \frac{C \times \Delta U^2}{2 \times 3600} \quad (1)$$

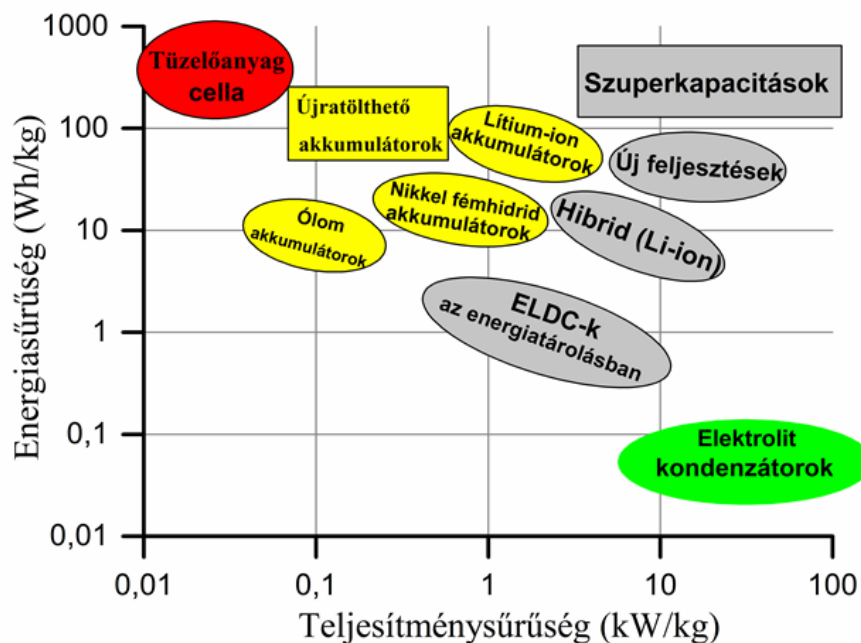
ahol C a fajlagos kapacitás, ΔU pedig a kiindulási és a végpotenciál közötti különbség. A hagyományos alumínium elektrolit kondenzátorok energiasűrűsége 0,01 és 0,3 Wh/kg közötti értéket vehet fel, míg az ólomakkumulátorok 30 és 40 Wh/kg, a lítium-ion akkumulátorok pedig 100 és 265 Wh/kg körüli energiasűrűséggel is rendelkezhetnek.

A P teljesítménysűrűség ismeretében információt kapunk arról, hogy a rendszer milyen gyorsan képes a tárolandó energiát felvenni, illetve leadni. Értékét W/kg-ban szokás megadni, kiszámításához pedig az energiasűrűséget osztjuk a galvanosztátikus töltés/kisüléses mérés során egy töltés alatt eltelt t idővel:

$$P = \frac{E}{t} \quad (2)$$

A szuperkapacitások teljesítménysűrűsége a hagyományos akkumulátorokénál akár 100-szor is nagyobb lehet, és a 15-20 kW/kg érték is elérhető.

A 3. ábrán látható úgynevezett Ragone-ábrázolásban az elektromos energiátárolásban használatos eszközök hasonlíthatók össze, bár eredetileg akkumulátorok összehasonlítására vezették be [16]. Az adott eszköz energiasűrűséget ábrázoljuk annak teljesítménysűrűsége függvényében kettős logaritmikus ábrázolásban.



3. ábra: Napjaink elektromos energiatárolóinak energiasűrűsége és teljesítménysűrűsége.

Az ordináta a fent elmondottak alapján kifejezi, hogy mennyi energiát képes az adott elektrokémiai koncepció szolgáltatni, míg az abszcissa megmutatja, hogy a rendelkezésre álló energiamennyiség milyen gyorsan nyerhető ki a használt eszközből.

3. Mérési módszerek

3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A nanoszerkezetű anyagok vizsgálatához nem elegendő optikai mikroszkópot alkalmazunk, mivel azok feloldóképessége a látható fény 400-760 nm hullámhosszú sugaraival való leképezés során maximum ~200 nm. Az ennél közelebb található részleteket tehát fénymikroszkópokkal már nem lehet feloldani.

A nagyítási korlátok úgy léphetők át, hogy fény anyag kölcsönhatás helyett elektron-anyag kölcsönhatást alkalmazunk a minták leképezésére. Erre a célra alkalmas eszközök az elektronmikroszkópok. Az alkalmazott felgyorsított elektronsugárnak az úgynevezett de Broglie-féle (λ) hullámhossza több nagyságrenddel kisebb, mint a fényé, ezáltal nagyobb felbontás érhető el:

$$\lambda = 0,1 \times \sqrt{\frac{150}{U}} \quad (3)$$

ahol U az alkalmazott gyorsítófeszültség. Ez a gyorsítófeszültség általában 60 és 200 kV között szokott változni. Egy 60 kV-os gyorsítófeszültséggel rendelkező elektronmikroszkóppal például 0,005 nm-es felbontás érhető el a de Broglie egyenlet szerint, ám ez az érték lényegesen nagyobb a különböző leképezési hibák miatt. Általában 0,1-0,2 nm-es felbontás érhető el, ami az optikai mikroszkópok felbontásánál még így is ezerszer kisebb.

Az elektronnyalábok előállítására kétféle módszert szoktak alkalmazni: a termoemissziós, illetve a téremissziós módszert. Az elektronsugarat a kilépés után elektromágneses tekercsek segítségével fókuszálják és irányítják a minta megfelelő helyére azáltal, hogy változtatják a tekercsben átfolyó áram erősségét. Annak érdekében, hogy az elektronok minél kevesebb molekulával ütközzenek, és hogy a katód minél hosszabb élettartamú legyen, a mikroszkópon belül vákuumot hoznak létre. Transzmissziós elektronmikroszkópok esetében az elektronnyaláb áthalad a vékony mintán, majd a kinagyított kétdimenziós kép egy fluoreszcens ernyőre vagy egy CCD kamerára vetítve számítógépen tekinthető meg [17].

3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)

A pásztázó elektronmikroszkóppal való mérés során a mintát egy elektronsugárral pontról pontra pásztázzuk végig, majd az elektron-anyag kölcsönhatásból származó vagy a visszavert sugarakból információtartalmuk alapján egy digitális, 3D hatású képet kapunk, amely nagy mélységélességgel és felbontással rendelkezik. A nagy mélységélességnek köszönhetően olyan plasztikus képek nyerhetők, amelyekhez hasonló más technikákkal nem lehet elérni.

A mikroszkóp fontosabb elemei a torony, amelyben helyet foglal az elektronágyú és az optikai rendszer, a mintakamra, amelyben a mintaasztal és a detektorok találhatók. A mikroszkóp testén kívül különböző, a mikroszkóp működéséhez szükséges eszközök, berendezések kapnak helyet, mint például a hűtőberendezések, a vákuum fenntartásához szükséges eszköz, illetve egyéb gáztartályok.

Az elektronágyú biztosítja az elektronnyalábot. Az elektronsugarat az anód segítségével, elektromos térerősséggel gyorsítjuk tovább, így az az ágyúból az optikai rendszerbe kerül. Az elektronnyaláb keletkezése alapján ebben az esetben is téremissziós és termoemissziós katódokat különböztetünk meg. Az elektronágyú működéséhez a katód védelme érdekében vákuumot kell alkalmazni a mérések során.

A nyaláb átmérőjének a minta felületére történő lekicsinyítése lencserendszerrel történik, amely általában kondenzor és objektív lencséből áll. Az elektronsugár ezen lencsék áramának, így az elektronokra ható Lorentz-erő változtatásával manipulálható. Az elektronsugár átmérőjének csökkentése a kondenzorlencsével, míg a kép élesre állítása az objektív lencsével történik.

Az elektron-anyag kölcsönhatásból különböző információkat kaphatunk a mintáról. Ezek képkészítésre, illetve a minta összetételének meghatározására is felhasználhatók. Pásztázó elektronmikroszkópoknál gyakran használt elemanalitikai eljárás a sugár által a mintából kiváltott és annak atomjaira jellemző karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vizsgálata. A karakterisztikus röntgensugárzás primer ionizáció során keletkezik, mikor is egy belső elektronhéjról a sugárnyaláb által kilökött elektronok egy külső elektronhéjról pótlódnak. A két héj közötti energiakülönbség pedig röntgensugárzás formájában szabadul fel [18].

3.3. Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgensugarak felfedezése után tizenhét évvel Max von Laue vetette fel ötletét, hogy a sugarakat kristályrácsra át bocsátva azoknak diffrakciót kell szenvedniük, mivel a rácscsíkok távolsága összevethető a röntgensugarak hullámhosszával. Az elmélet bizonyítása óta a módszer fontos kísérleti technikává vált a szerkezetvizsgálatban.

A röntgensugárzás olyan elektromágneses sugárzás, melynek hullámhossza 10 nanométer és 100 pikométer közé esik. A diffrakciós vizsgálatokhoz csak a 0,1 nm-nél hosszabb, úgynevezett kemény sugarakat használják, mivel ezen sugarak hullámhossza összemérhető a rácscsíkok közötti távolsággal.

A diffrakció során a röntgensugarak a rácspontokon levő atomok elektronfelhőjével lépnek kölcsönhatásba, aminek hatására az elektronfelhők másodlagos sugárforrásként viselkedve szórják a sugarakat. A kölcsönhatás lehet rugalmas, illetve rugalmatlan. A mérések során csak azokat a sugarakat vizsgáljuk, melyek az ütközések során nem veszítenek energiájukból. A szóródó sugarak erősíthetők, gyengíthetők, illetve ki is olthatják egymást.

A korai értelmezésben a kristályt egymástól azonos távolságra levő tükörsíkok együttesének tekintették. Ebből a modellből könnyen meghatározhatták, hogy mekkora szöget kell bezárni a röntgensugaraknak a síkokkal, hogy erősítő interferenciát kapjanak. Erre a kérdésre a Bragg-egyenlet adja meg a választ:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

ahol $n\lambda$ a sugárzás során alkalmazott röntgensugárzás hullámhosszának egész számú többszöröse, d a síkok közötti távolság, θ pedig a reflexió szöge. Csak akkor kapunk erősítő interferenciát, ha az egyes rácscsíkokról kiinduló másodlagos sugarak közötti útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse.

Nem csak akkor kapunk intenzív diffrakciós képet, ha szabályos atom-, ion- vagy molekulahálót vizsgálunk, hanem minden, a hullámhossz nagyságrendjébe eső rendezett periodikus struktúra esetén. Például a grafit, a grafit-oxid vagy más réteges szerkezetű anyag esetén hosszú távú kétdimenziós rendezettség alakul ki a nanoméreteket tartományában. Az ilyen szerkezetű anyagoknál a rétegek közötti távolság periodikusan ismétlődik. A diffrakciós vonalak helyzetének és intenzitásának ismeretében lehetőségünk van arra, hogy a szilárd mintákat azonosítsuk [19].

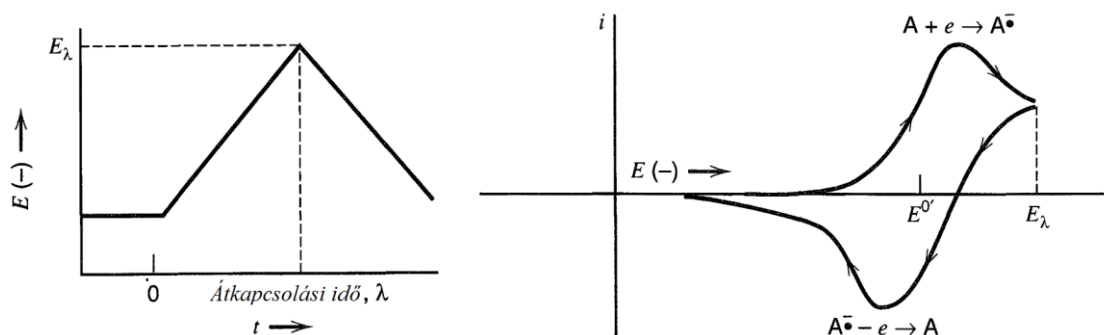
3.4. Raman spektroszkópia

A Raman spektroszkópia során szórt fotonok igen ki valószínűséggel bekövetkező rugalmatlan ütközés utáni energiáját vizsgálják. A kölcsönhatás után az eredetivel megegyező hullámhosszú ún. Rayleigh sugárzást, valamint az eredeténél kisebb, illetve nagyobb hullámhosszú fotonokat kapunk. A fotonok részecskékkel való ütközése során a részecskék magasabb energiaszintre kerülnek, a fotonok energiája pedig épp a két energiaszint különbségével fog csökkenni. A másik esetben az ütközés során a részecske alacsonyabb energiaszintre kerül, a két szint energiakülönbségét pedig a fotonnak adja át. A színeképek energiatengelyét ún. Raman-eltolódásban ábrázoljuk, amely definíció szerint a besugárzó a mínusz szórt hullámszám/frekvencia. Azaz pozitív, ha a Raman szórt fény energiája kisebb a besugárzóénál. Ezt az ágat Stokes-ágnak nevezzük és intenzitása mindig nagyobb, mint a magasabb energiájú oldalon lévő anti-Stokes-ág. Az általános kiválasztási szabály szerint akkor jöhet létre Raman szórás ha a molekula polarizálhatósága a folyamat során megváltozhat [19].

3.5. Elektrokémiai vizsgálatok

3.5.1. Ciklikus voltammetria (CV)

A ciklikus voltammetria során általában háromelektrods rendszert használunk, amely az aktív anyagot tartalmazó munkaelektrodból, referenciaelektrodból és egy segédelektrodból áll. Referenciaelektrodként általában kalomel elektródot vagy ezüst-ezüstklorid elektródot, míg segédelektrodként platinaelektrodot alkalmazunk. A mérés során időben lineárisan növeljük a potenciált, és mérjük az átfolyó áramot. Az alkalmazott potenciálablakot a vizsgálandó rendszer ismeretében választjuk meg. A végpotenciál elérésekor a polarizáció irányát megfordítjuk, és újra a kezdőpotenciál felé haladunk. Az áramerősség potenciál függvényében történő ábrázolásával kapjuk a ciklikus voltammogramot, amelyből többféle információ kinyerhető. Alkalmas redox rendszerek tanulmányozására, redoxi reakciók köztitermékeinek meghatározására, diffúziós együttható meghatározására, és esetünkben különösen fontos, hogy alkalmas a fajlagos kapacitás meghatározására is. A potenciál változását egy kísérlet során, illetve egy tipikus ciklikus voltammogramot a 4. ábra szemlélteti szemantikusan.



4. ábra: A potenciál változtatása egy ciklikus voltammetriás mérés során, és az eredményül kapott ciklikus voltammogram [20].

A növekvő potenciállal a katódos, míg csökkenő potenciállal az anódos áramot látjuk. A megfelelő görbékhez tartozó csúcsok az ún. anódos, illetve katódos csúcsok. A csúcsmaximumoknak megfelelő potenciálokon megy végbe az oxidáció, illetve a redukció.

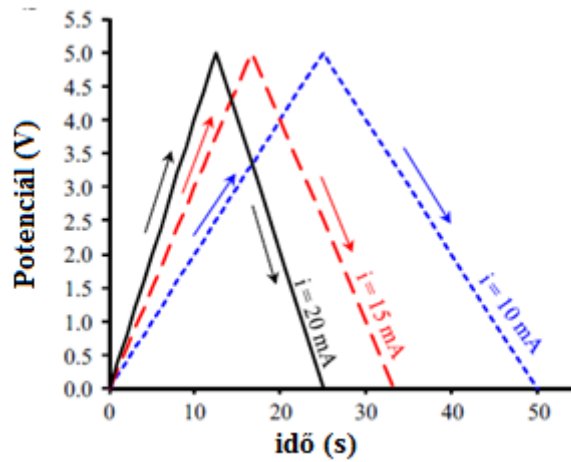
A felületi kettősréteg kapacitása meghatározható a két görbe által bezárt területből, az alábbi egyenlet szerint [20]:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2 \times (E_2 - E_1) \times \nu} \quad (5)$$

ahol E_2 és E_1 a potenciáltartomány két végpontja, $i(E)$ az áramsűrűség az adott potenciálon, míg ν pedig a potenciál változtatásának sebessége.

3.5.2. Galvanosztatisz töltés/kisülés

Az ún galvanosztatisz töltés/kisülési módszer során állandó áramerősség mellett vizsgáljuk a potenciál változását az idő függvényében. Ha a potenciál eléri az általunk beállított maximum értéket, az áram iránya megfordul és töltés helyett kisülés következik be. Eközben szintén mérjük a potenciált. Ha a potenciál elér egy adott minimum értéket, akkor a kisülésről ismét töltésre vált át a rendszer. Ez a folyamat akár több százszor vagy több ezerszer is ismétlődhet. A kapott $U(t)$ - t függvényből a kapacitás meghatározható az adott töltési vagy kisülési folyamatra nézve. Továbbá vizsgálható, hogy a töltés-kisülés ismétlése során milyen mértékben csökken a kapacitás a kiindulási állapothoz képest. A szuperkapacitások nagy előnye az akkumulátorokkal szemben, hogy több száz töltés-kisülés ciklus után is csak kis mértékben csökken energiatárolási képességük. Az 5. ábrán különböző áramerősség mellett mérhető töltési és kisülési mérések láthatók.



5. ábra: Galvanosztatikus töltés, illetve kisütés különböző áramerősségek mellett.

A kapacitás meghatározása az $U(t) - t$ grafikon alapján:

$$C = \frac{I}{\frac{\Delta V}{\Delta t}} \quad (6)$$

Mivel a szuperkapacitások felületének nagyságát nehéz meghatározni, ezért a fajlagos kapacitást az aktív anyag tömegére vonatkoztatva adják meg [20]:

$$C_{sp} = \frac{I}{m \frac{\Delta V}{\Delta t}} \quad (7)$$

3.5.3. Elektromos impedancia spektroszkópia (EIS)

Az impedancia fogalmát az elektromos hálózatok váltóáram- vagy feszültség perturbációra adott válaszána leírására vezették be. Lineáris rendszerek esetében az alkalmazott harmonikus $U(t)$ potenciál perturbáció hatására harmonikus $I(t)$ áramválaszt kapunk:

$$U = U_0 \sin \omega t, \quad (8)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (9)$$

ahol U_0 és I_0 a feszültség és áramerősség maximális amplitúdója, φ a feszültség és az áramerősség közötti fáziskülönbség és ω a gerjesztő harmonikus feszültség körfrekvenciája. Lineáris rendszerben alkalmazható az Ohm-törvény, és így a váltakozó áramú ellenállást, vagyis az impedanciát, a fenti összefüggések hányadosával definiálhatjuk:

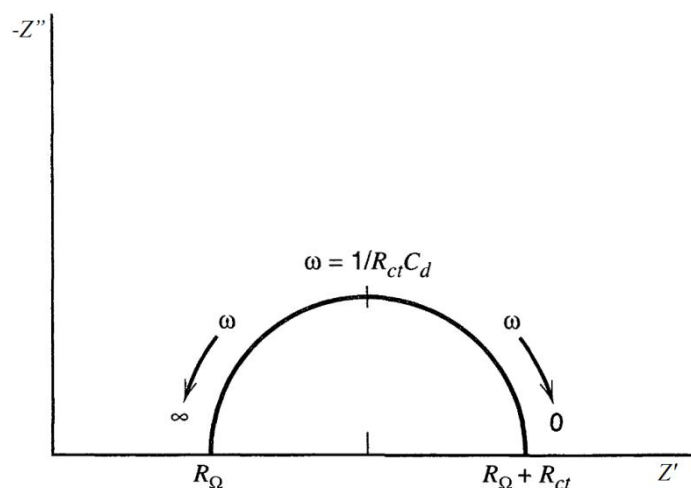
$$Z = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (10)$$

A számolások megkönnyítése érdekében definiálták az ún. komplex áramerősséget, komplex feszültséget és hányadosukat, a komplex impedanciát. Utóbbi az alábbi formában adható meg:

$$Z^* = Z' + iZ'', \quad (11)$$

ahol Z' és Z'' az impedancia valós, illetve képzetes része és i az imaginárius egység.

Az impedanciaadatok ábrázolását többféleképpen tehetjük meg. A Nyquist-diagram esetén az impedancia imaginárius részének ellentettjét ábrázoljuk a valós rész függvényében különböző ω körfrekvencia értékek mellett. A Bode-diagram esetén a $\log|Z|$ -t, valamint a ϕ fáziskülönbséget ábrázoljuk a frekvencia logaritmusának ($\log(\omega)$) függvényében. Továbbá, ábrázolhatjuk Z' és Z'' -t a $\log(\omega)$ függvényében. Az egyes ábrázolási módok ugyanazt az információt hordozzák, és ezért egyenértékűek. A 6. ábra egy impedancia spektrumot szemléltet Nyquist-ábrázolásban.



6. ábra: Nyquist-féle ábrázolási mód [20]. Az R_Ω az oldat-, míg R_{ct} a töltésátviteli ellenállás, C_d pedig az elektrokémiai kettősréteg kapacitása.

Esetünkben a kettős réteg kapacitásának meghatározása a cél, amit az egyik gyakran alkalmazott módszer szerint a Nyquist-féle ábrázolás segítségével határozhatunk meg a spektrum nagyfrekvenciás - az ábrán az ordináta metszéspontjához közelebb eső - részéből. Ekkor a $-Z''$ -t ábrázoljuk $1/\omega$ függvényében. Az így kapott egyenes meredekségének reciproka a keresett érték, és a kettősréteg-kapacitás impedanciája az alábbi formában adható meg:

$$Z_c = -i(\omega C_d)^{-1}, \quad (12)$$

ahol Z_c a kettősréteg-kapacitás impedanciája [20].

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált vegyszerek

A kísérleti munka során felhasznált vegyszerek, azok gyártója, valamint tisztaságuk a 2. táblázatban láthatók összegyűjtve.

2. táblázat: A kísérleti munka során használt vegyszerek.

Név	Gyártó	Tisztasága (%)
Kálium-permanganát	Reanal	100
Foszforsav	Molar	85
Kénsav	Molar	98
Sósav	Molar	36
Expandált grafit: EGPM-N	GK	99
Hidrogén-peroxid	Reanal	35
Ammónium metavanadát	Sigma Aldrich	99
Salétromsav	Molar	65
Káliumklorid	Molar	99
Nafion® NR 50	Sigma Aldrich	100
Szén nanocső	SZTE AKKT	-

A többfalú szén nanocsöveket az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken szintetizáltuk a katalitikus gőzleválasztás (CCVD) módszerével [21].

4.2. Felhasznált eszközök

A transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételeket egy FEI Tecnai G² 20 X-TWIN típusú készülékkel készítettük 200kV gyorsítófeszültséggel. A mintákat acetonban szuszpendáltuk, majd ebből néhány cseppet szénfilmmel borított rézrostélyra vittünk fel.

A SEM képek és az EDS spektrumok egy Hitachi S4700 pásztázó elektronmikroszkóppal készültek 10kV-os gyorsítófeszültséggel, másodlagos elektron képalkotási módban. A mintákat a képkészítésnél egy szén szalagra vittük fel, az EDS mérések során pedig szilícium mintatartóra cseppentettük fel etanolos szuszpenzió formájában. Az energiadiszperzív röntgenspektrumok felvétele egy Röntec QX2 spektrométert használatával történt 20 kV gyorsítófeszültség mellett.

A Raman spektrumokat egy Thermo Scientific DXR készülékkel vettük fel 532 nm hullámhosszú gerjesztő lézer használatával. A méréseket a kívánt jel/zaj arány (>1000) eléréséig folytattuk (max 2 perc).

A röntgendiffrakciós méréseket egy Rigaku Miniflex II készülékkel végeztük a Cu K α sugárzás hullámhosszán 3-60°-os 2 θ tartományban.

Az elektrokémiai vizsgálatok egy Gill AC kombinált galvanosztát-potenciosztát elektrokémiai rendszer használatával történtek. A ciklikus voltammetriás mérések során 700 mV-os kiindulási és -200 mV-os végpontenciált, valamint 5 mV/s-os pásztázási sebességet alkalmaztunk. A galvanosztátikus töltés-kisülés mérések során szintén -200 és 700 mV között mértünk 1,5 A állandó áramerősséget alkalmazva. Az impedanciaspektrumokat a 10⁴-0,1 Hz frekvenciatartományban rögzítettük 3 mV(RMS) perturbációs potenciál alkalmazásával.

4.3. Grafit-oxid szintézise

Az előállítás során először tömény kénsavból és foszforsavból 4:1 arányú elegyet készítettünk (800 ml), majd az elegybe 5,88 g expandált grafitot mértünk. Miután elkeveredett, lassan, kis adagokban hozzáadtunk 18 g kálium-permanganátot. Ezek után három napon keresztül mágneses keverő segítségével szobahőmérsékleten kevertettük. A színe a három nap során zöldes liláról lilás barnára váltott. A harmadik nap végén 35%-os hidrogén-peroxidot adtunk hozzá, amitől az oldat világossárga színű lett. A reakció lejátszódása után a keveréket ötszörösére hígítottuk ioncserélt vízzel, majd az így kapott szuszpenziót centrifugával 3200 fordulat/perc alkalmazásával szulfátmentesre mostuk. A centrifugálás végén kapott sárgásbarna, géles szerkezetű terméket 80°C-n szárítottuk, majd a szintézis sikerességéről transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiával, röntgendiffraktometriával és Raman spektroszkópiával bizonyosodtunk meg.

4.4. Vanadát nanoszálak szintézise

A vanadát nanoszálakat hidrotermális szintézissel állítottuk elő. Desztillált vízben melegítés közben 1,17 g ammónium-metavanadátot oldottunk fel, majd a pH beállításához 0,7 ml tömény salétromsavat adtunk a rendszerhez. Az oldat összterfoga 100 cm³ volt. Ezután az oldatot egy poli(tetrafluoretilén)-nel bélelt rozsdamentes acél autoklávban 24 órán keresztül 180°C-on hőkezeltük. Az autoklávból kivett anyagot desztillált vízzel közel semleges pH-ig mostuk. Ezek után a szilárd anyagot 80°C-on szárítottuk. A minta a szárítás előtt narancssárgás barna színű, szivacsos szerkezetű anyag volt, majd szárítás után barna

színű lett. A szintézis sikerességéről a grafit-oxidhoz hasonlóan TEM, SEM, XRD és Raman spektroszkópiás mérésekkel bizonyosodtunk meg.

4.5. Grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozitok szintézise

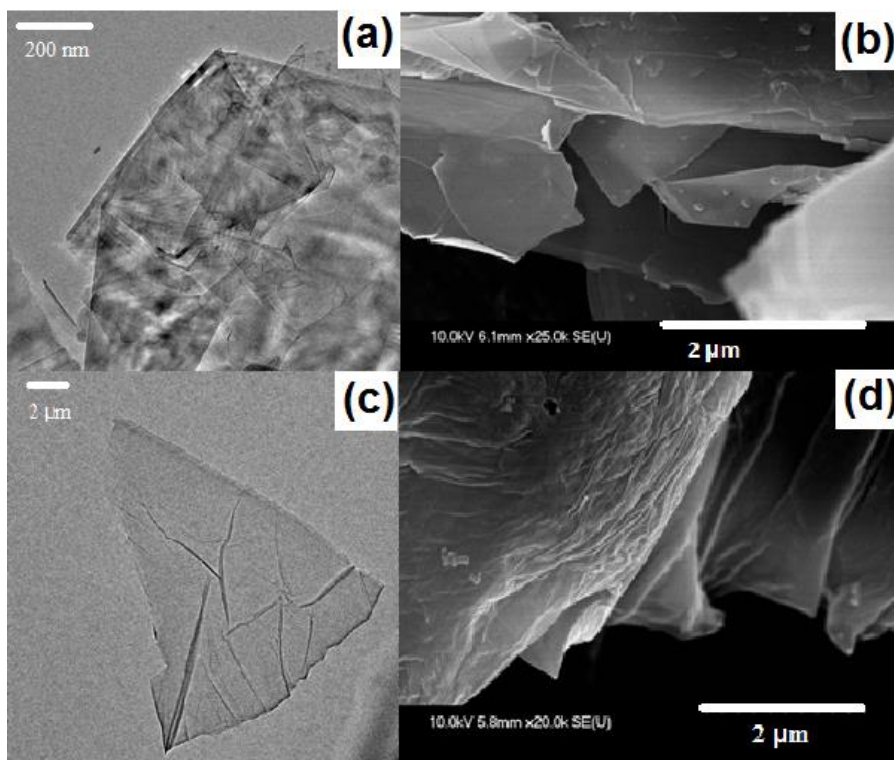
A kompozitot a grafit-oxidot nem tartalmazó nanoszálakkal azonos módon, hidrotermális szintézissel állítottuk elő. Az ammónium-metavanadát feloldása után számolt mennyiségű GO szuszpenziót adtunk a rendszerhez. Salétromsav hozzáadása után szintén 180°C-on 24 órán keresztül tartott a szintézis. A szintézisidő lejártá után a szilárd anyagot desztillált vízzel semleges pH-ig mostuk. A szintézis után sárgásbarna, szivacsos szerkezetű anyagot kaptunk. Térfogata kis mértékben nagyobb volt, mint a grafit-oxid mentes vanadát nanoszál esetén, illetve a szivacsos szerkezet és a színe is változott a hozzáadott grafit-oxid mennyiségének függvényében. A kompozitokat különböző grafit-oxid/vanadát nanoszál összetételben állítottuk elő. A mintáink 0,5%, 1% , 2,5%, 5%. és 7,5% GO-t tartalmaztak a vanádiumra vonatkoztatva.

A nanokompozitokat TEM, SEM, XRD és Raman spektroszkópiás mérésekkel jellemeztük, majd elektrokémiai vizsgálatoknak vetettük alá.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Grafit-oxid szintézise

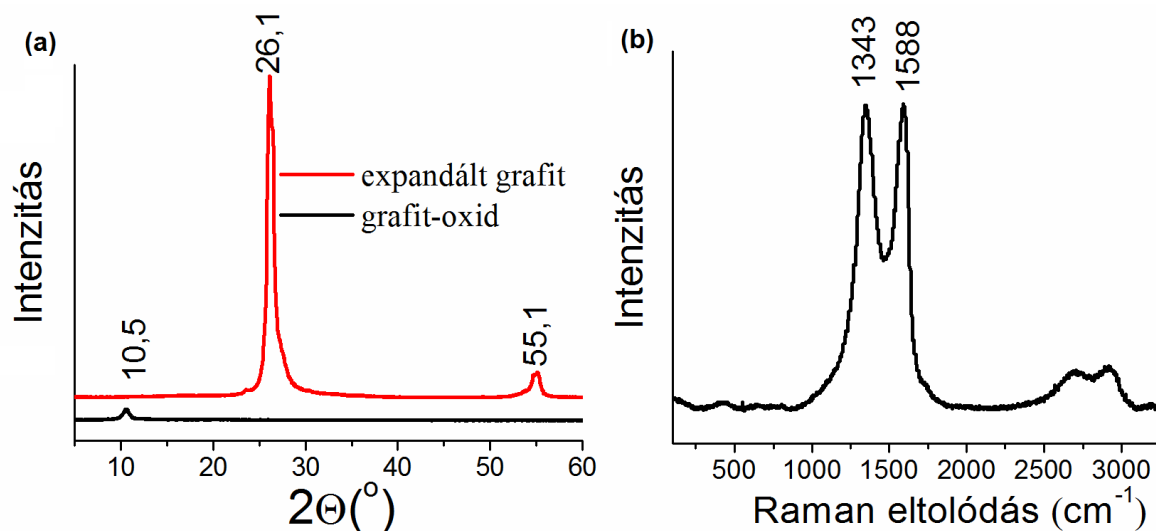
A 7. ábrán a kiindulási és a termékekről készült transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópos képeket láthatjuk.



7. ábra: Az exfoliált grafit (a) TEM és (b) SEM képei, illetve a grafit-oxid (c) TEM és (d) SEM képei.

A 7. (a) és 7. (b) ábrán az exfoliált grafitról készült képek láthatók, a 7. (c). és 7. (d) ábrán pedig az oxidáció utáni állapotot mutatja be. A keletkezett grafit-oxid oldalainak hossza több 10 mikrométer is lehet, és a rétegek száma egytől hatig terjed. Jól látható, hogy a lamellás szerkezet a reakció lejátszódása után is megmaradt.

A 8. (a) ábrán levő röntgendiffraktogramokon látható, hogy a reakció sikeres volt, a grafit-oxid mellett az oxidálatlan grafitból származó reflexió nem jelenik meg. A grafit esetén $26,1^\circ$ -nál és $55,1^\circ$ -nál észlelhető reflexió, addig a grafit-oxid esetében $10,5^\circ$ -nál található. Ez azzal magyarázható, hogy a grafitlemezek az oxidáció során keletkező funkcionális csoportok, illetve az ezeknek köszönhető hidrofilitás miatt interkalálódó vízmolekulák bizonyos mértékben eltávolítják egymástól a rétegeket, ami a reflexió eltolódását eredményezi.

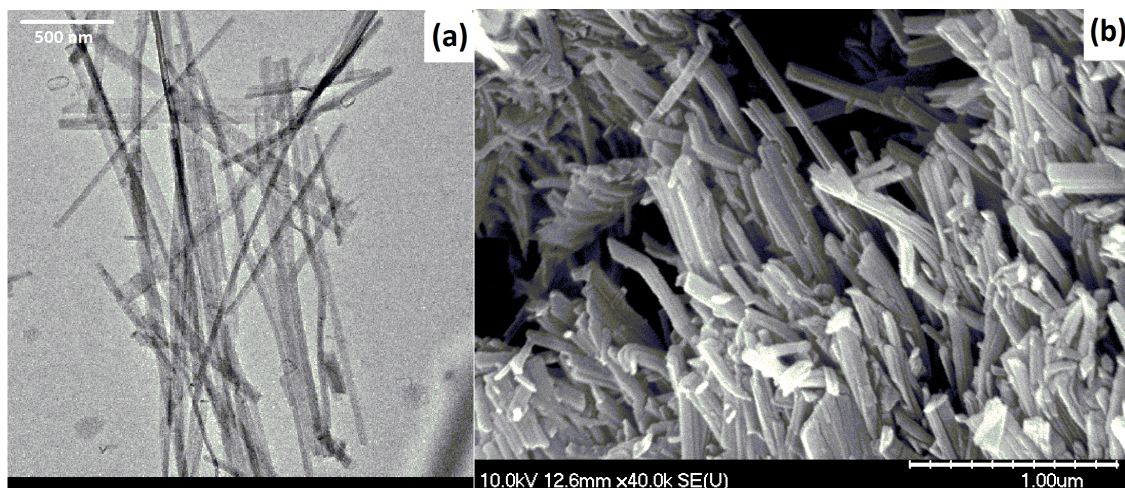


8. ábra: Expandált grafit és grafit-oxid (a) röntgendiffraktogramjai és a grafit-oxid (b) Raman spektruma.

A 8. (b) ábrán levő Raman spektrumon látható az sp^2 , illetve sp^3 állapotú szénatomokhoz tartozó csúcs 1588 , valamint 1343 cm^{-1} nél [22]. Ez később, a kompozitok Raman spektroszkópiás vizsgálatakor, a grafit-oxid tartalom kimutatásakor lesz fontos [23].

5.2. Vanadát nanoszálak szintézise

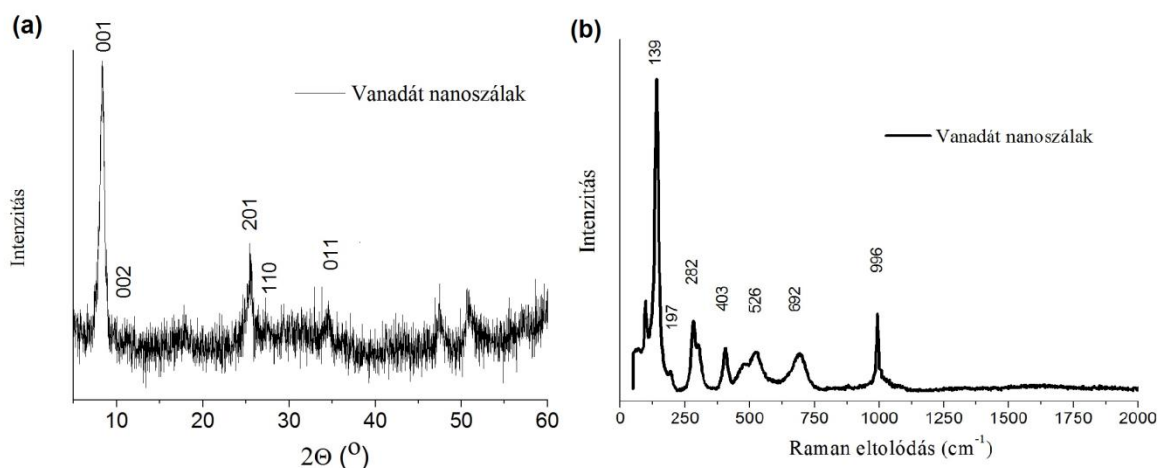
A vanadát nanoszálakról készült transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópos képek a 9. ábrán láthatók.



9. ábra: Vanadát nanoszálak (a) TEM és (b) SEM képei.

A szintézis során nagy hossz/átmérő arányú (aspect ratio), szálak szerkezetű anyag keletkezett. A szálak hossza 4-500 nm-től 2,5-3 μm -ig változik, átmérőjük a 30 és 50 nm közötti tartományban változik.

A 10. ábrán a vanadát nanoszálak röntgendiffraktogramja (a) és Raman spektruma (b) látható.



10. ábra: Vanadát nanoszálak (a) röntgendiffraktogramja és (b) Raman spektruma.

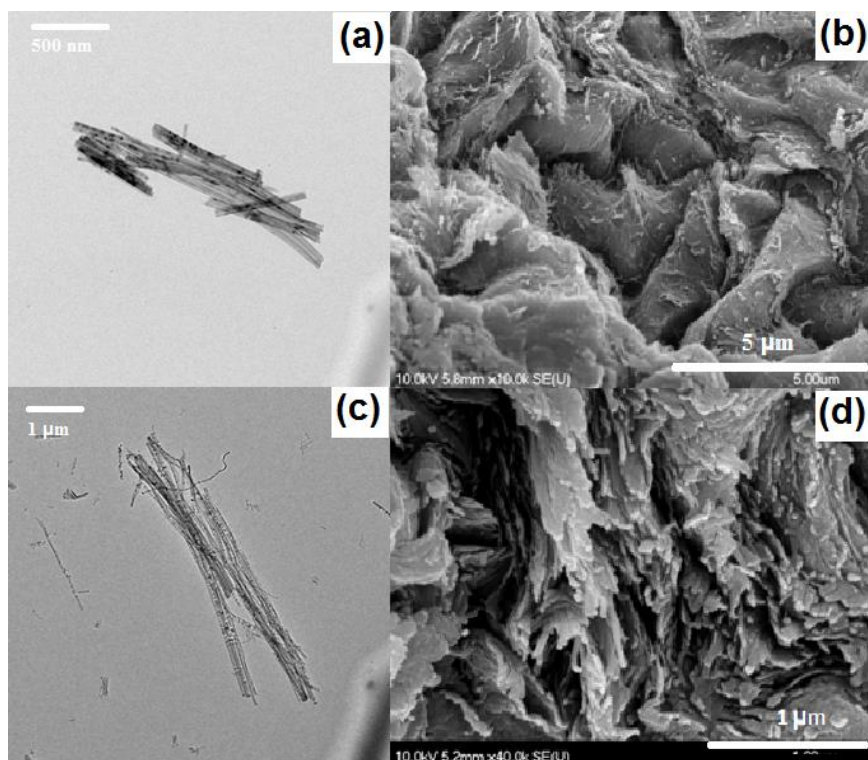
A 10. (a) ábra $2\theta = 8,3, 11,3, 25,5, 27,5$ és $34,5$ foknál található reflexiói a vanadát nanoszálak megfelelő Miller-indexű rácssíkjaihoz rendelhetők [24].

A 10. (b) ábrán látható Raman spektrumot vizsgálva a 139 cm^{-1} -nél levő csúcs a V-O-V kötés hajlító rezgéseire tartozik [25]. Az 526 cm^{-1} -nél és 692 cm^{-1} -nél található csúcsot a V-O-V kétszeresen koordinált oxigén és a $\text{V}_3\text{-O}$ háromszorosan koordinált oxigén hajlítórezgéseire hozták létre [26]. A 403 cm^{-1} -nél és 282 cm^{-1} -nél található Raman ívek az O-atom x és y irányú elmozdulásának felelnek meg. Az 197 cm^{-1} -nél levő csúcs az A_2 és B_{2g} módustól származik [27]. 996 cm^{-1} -nél pedig a V=O kötés azonos fázisú nyújtási rezgéséhez tartozó csúcs található [28].

5.3. Grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozitok szintézise

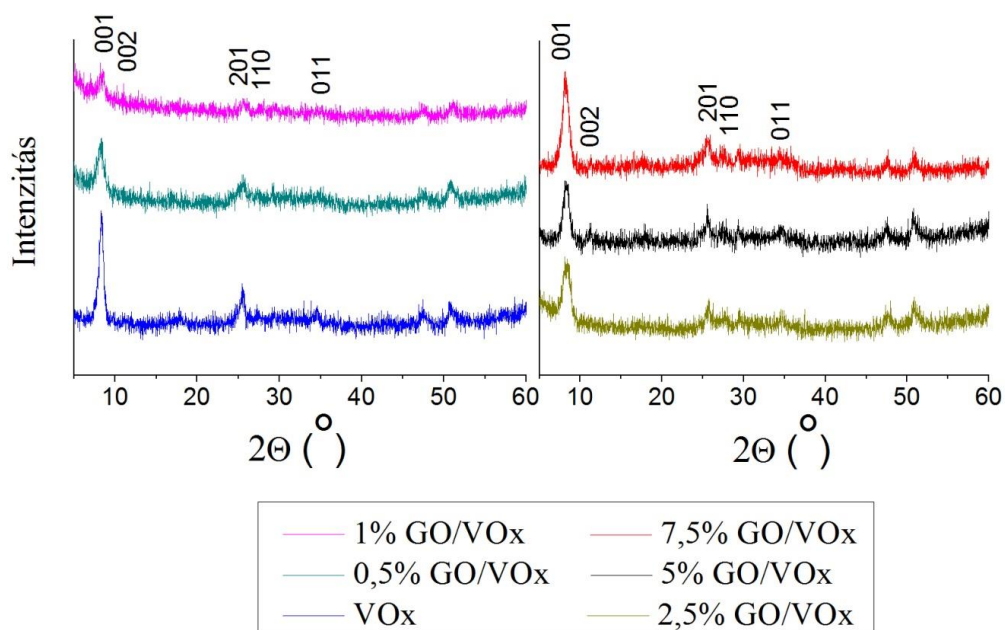
A 11. ábra grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozitok transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópos képeit mutatja. A felső sorban a legkisebb (0,5%), míg az alsó sorban a legnagyobb grafit-oxid tartalmú mintáról (7,5%) készült felvételek láthatók. Az elektronmikroszkópos vizsgálatokból megállapítható, hogy grafit oxid jelenlétében is szálak

vanádium-oxid szerkezet alakul ki. A szálak méretei nem változtak a GO-t nem tartalmazó szálakhoz képest.



11. ábra: A 0,5% grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozit (a) TEM és (b) (SEM), illetve a 7,5% grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozit (c) TEM és (d) (SEM) képe.

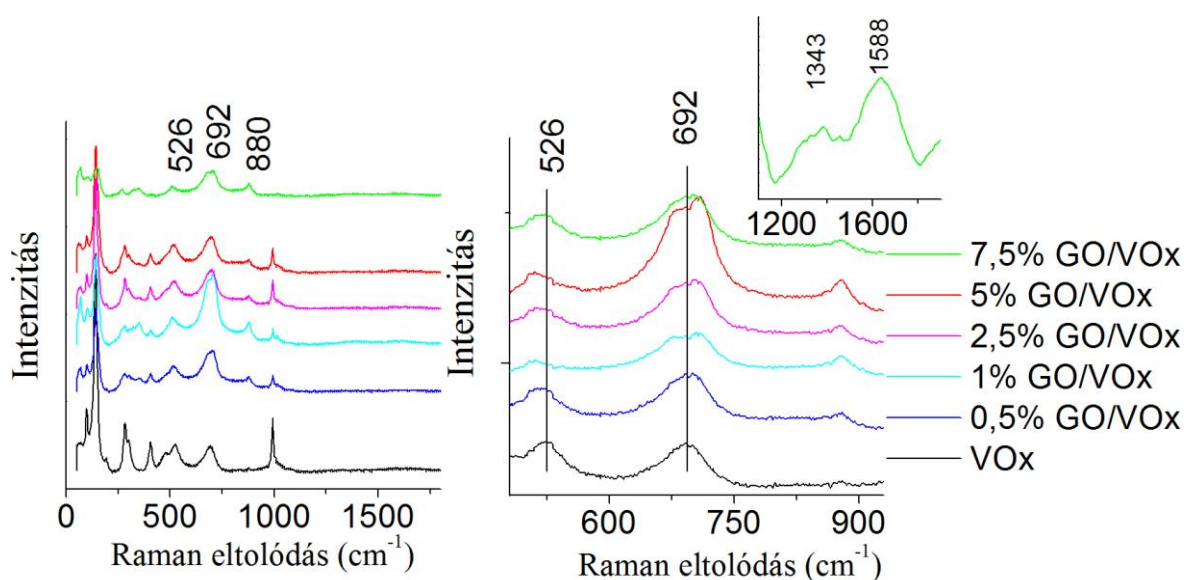
A 12. ábrán a grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozitok röntgendiffraktogramjai láthatók.



12. ábra: A vanadát nanoszál és a kompozitok röntgendiffraktogramjai

Megfigyelhetők a vanadát nanoszálak reflexiói, azonban a 8. ábrán bemutatott, a grafit-oxidra jellemző $2\theta = 10,5^\circ$ -nál lévő reflexió még a legnagyobb grafit-oxid tartalmú kompozitok esetén sem látható. Az azonosítást azonban a vanadát nanoszálak (002) Miller-indexű síkseregétől származó reflexió is akadályozza, amely a grafit-oxid reflexióhoz nagyon közeli Bragg-szögnél ($2\theta = 11,3^\circ$) jelentkezik.

Miután a kis mennyiségű grafit-oxidot sem az elektronmikroszkópos felvételeken, sem a röntgendiffraktogramokon nem lehetett kimutatni, további Raman spektroszkópiás és energiadiszperzív röntgenspektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk. A 13. ábra a kompozit mintasorozatról készült Raman spektrumokat mutatja.

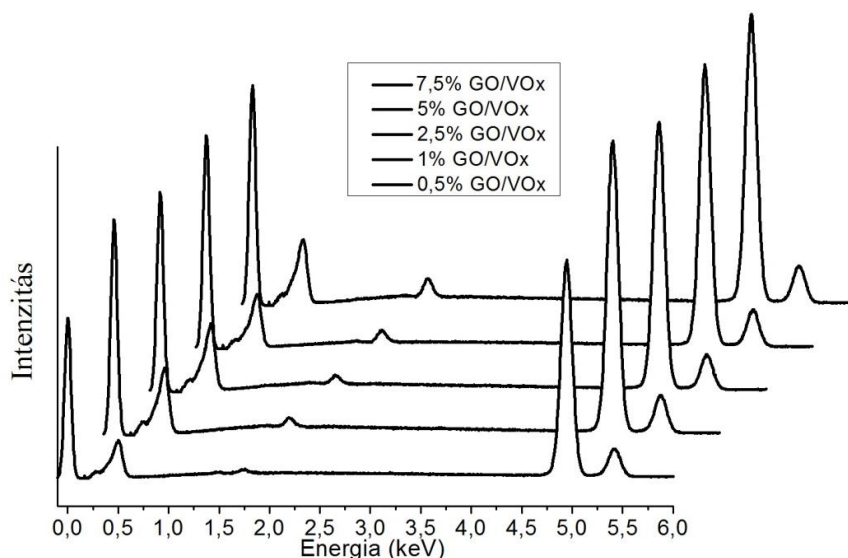


13. ábra: A vanadát nanoszál és a kompozitok Raman spektrumai.

Jól látható hogy az 526 cm^{-1} -nél levő V-O-V kétszeresen koordinált oxigén hajlító rezgésére jellemző csúcs, illetve a 692 cm^{-1} -nél levő $V_3\text{-O}$ háromszorosan koordinált oxigénre jellemző rezgések csúcsa a kompozitokban kis mértékben eltolódott. Ezen kívül megfigyelhető, hogy a 139 cm^{-1} -nél levő, szintén a V-O-V hajlítórezgésre jellemző csúcs intenzitása a grafit-oxid mennyiségének hozzáadásával csökken. Grafit-oxidra jellemző csúcsok jelentek meg az összes kompozit esetében 880 cm^{-1} -nél, illetve nagyobb grafit-oxid tartalomnál 1343 és 1588 cm^{-1} Raman eltolódásnál, ahogy azt a 13. (c) ábrán is láthatjuk a 7,5% os grafit-oxid tartalommal rendelkező minta esetén. Az eredményelből arra lehet

következtetni, hogy a grafit-oxid és a vanadát nanoszálak között erős kölcsönhatás alakul ki a kompozitokban. Ennek pontos természete a kutatás jelen állapotában még nem ismert.

A 14. ábrán a grafit-oxid/vanadát kompozitok energiadiszperzív röntgenspektrumai láthatók.



14. ábra: Grafit-oxid/Vanadát nanoszál kompozitok energiadiszperzív röntgenspektruma.

A röntgenspektrumokban minden mintában látható a szén jelenlétére utaló, 0,28 keV-nál lévő csúcs. A grafit-oxid kis mennyisége és az esetleges inhomogenitása miatt nem vontunk le kvantitatív következtetéseket, csak a szén jelenlétét igazoltuk az előállított nanokompozitokban.

5.4. Elektrokémiai vizsgálatok

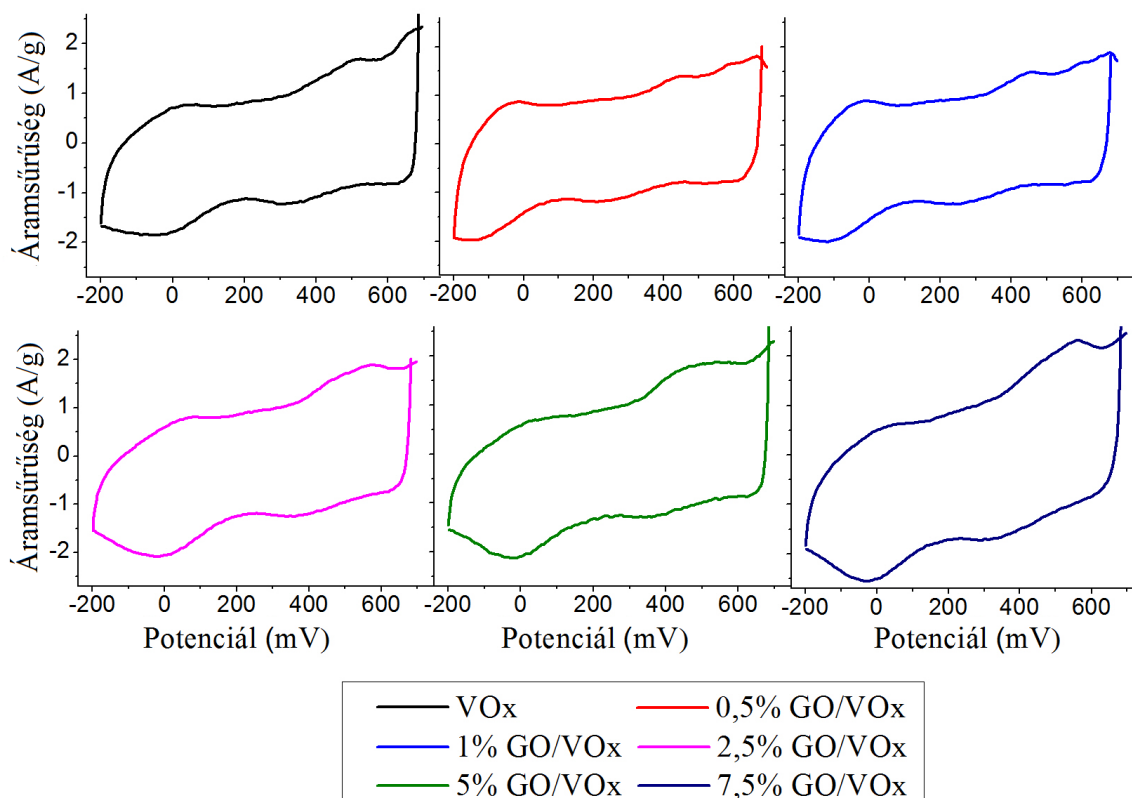
A mérések során háromelektrodos rendszert használtunk, amely egy platina segédelektrodát, egy ezüst-ezüstklorid referenciaelektrodát és egy munkaelektrodként funkcionáló platinaelektrodát tartalmazott. Utóbbi felületére vittük fel a mintát.

A munkaelektrod-készítés során a kompozitot és többfalú szén nanocsövet megfelelő koncentrációjú etanos nafionoldatban szonikáltunk úgy, hogy a kompozit:szén nanocső:nafion arány 8:1:1 legyen. Ezek után a szuszpenziót a platinalemez felületére cseppentettük, megszáritottuk, a platinalemez hátulját pedig szigetelőanyaggal vontuk be. A nafion kötőanyagként, a többfalú szén nanocső pedig az ilyen munkaelektrodokban használt porózus, elektromosan vezető töltőanyag szerepét tölti be.

Az elektród tömegét a felcseppentés előtt és a szárítás után lemértük, így megkaptuk a felületen lévő kompozit tömegét. A méréseket 1 M-s KCl oldatban hajtottuk végre. A ciklikus voltammetriás mérések során a kiindulási potenciál 700 mV, míg a végpotenciál -200 mV volt, és 300 mV/perc pásztázási sebességet használtunk. A galvanosztatisztikus töltés-kisülés mérésnél szintén -200 és 700 mV közötti potenciálon mértünk, az alkalmazott áramsűrűség 1A/g volt. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések során a 10^4 -0,1 Hz-es frekvenciatartományban mértünk 3 mV(RMS) perturbációs feszültség alkalmazásával.

5.4.1. Ciklikus voltammetria

A 15. ábra a vanadát nanoszálak és a különböző grafit-oxidtartalommal rendelkező kompozitok voltammogramjait mutatja.



15. ábra: A vanadát nanoszálak és a kompozitok ciklikus voltammogramjai.

Az ábrákon megjelenő csúcsokból arra következtetünk, hogy a mérés során redoxireakció játszódik le, vagyis hibrid típusú szuperkapacitásról beszélhetünk. A voltammogramokat vizsgálva látható, hogy azok területe a grafit-oxid mennyiségével változik. A voltammogramok területét kiszámítva, majd az 5. egyenletbe helyettesítve megkaptuk a mintáink fajlagos kapacitását. Az értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

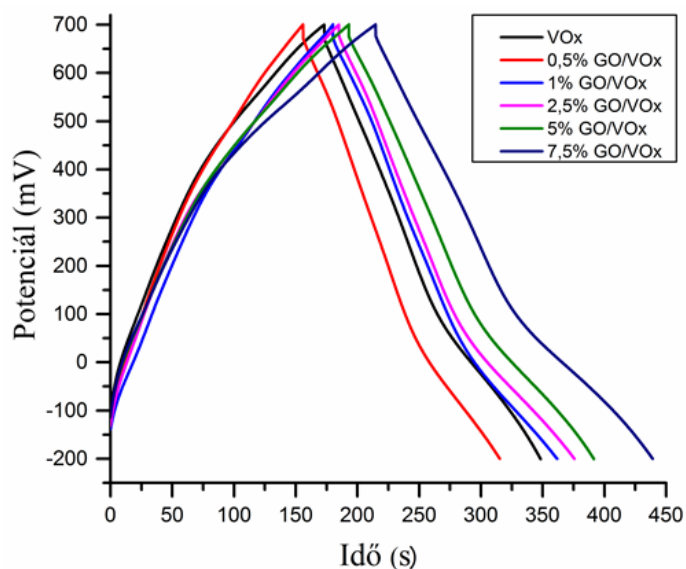
3. táblázat: A vanadát nanoszálak és a kompozitok fajlagos kapacitása.

Grafít-oxid tartalom (%)	Fajlagos kapacitás (F/g)
0	219,9
0,5	207,0
1	214,8
2,5	226,2
5	237,9
7,5	266,5

A ciklikus voltammetriából meghatározott fajlagos kapacitás változását a grafít-oxid tartalommal a 17. (a) ábrán hasonlítottuk össze a galvanosztatikus töltés/kisüléses módszerrel mért eredményekkel.

5.4.2. Galvanosztatikus töltés/kisütés

A 16. ábra a vanadát nanoszálak, és a különböző grafít-oxid tartalmú kompozitokból épített szuperkapacitás töltésekor és kisütésekor mérhető potenciálgörbéket mutatja.



16. ábra: A vanadát nanoszálak és a kompozitok galvanosztatikus töltése és kisütése az első ciklus során.

A galvanosztatikus töltés/kisütéses módszerrel szintén meghatároztuk az egyes mintákból épített kondenzátor fajlagos kapacitását a 6-7. egyenletek segítségével. A kapott értékek – a 3. táblázattal összhangban – szintén azt mutatják, hogy a fajlagos kapacitás a grafít-oxid tartalom növekedésével először csökken, majd monoton növekszik. Az első ciklust követően a

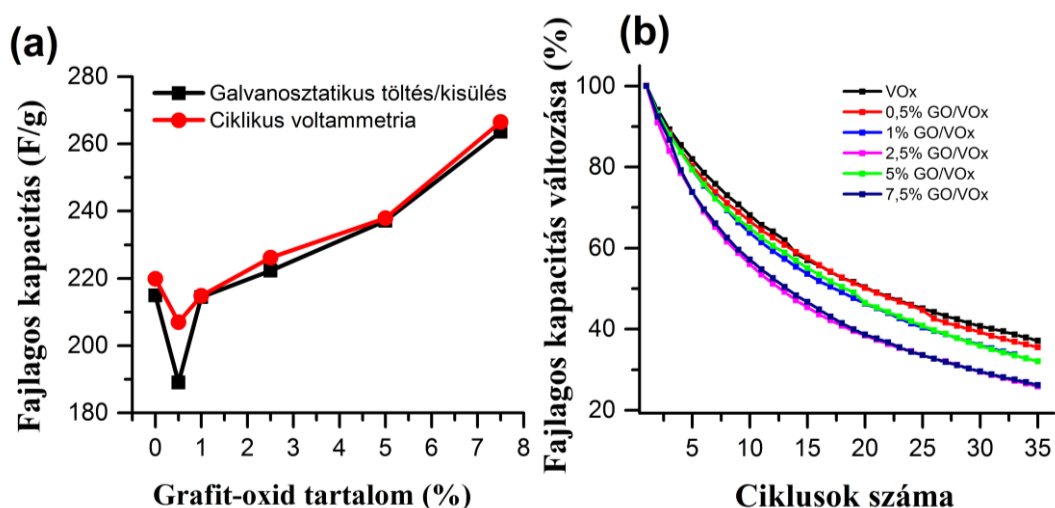
7., 1. és 2. egyenlet alapján számolt fajlagos kapacitás, energiasűrűség és teljesítménysűrűség értékeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat: A galvanosztatisztikus töltés/kisüléses módszerrel mért fajlagos kapacitás, energia és teljesítménysűrűség értékek.

Grafit-oxid tartalom (%)	Fajlagos kapacitás (F/g)	Energiasűrűség (Wh/kg)	Teljesítménysűrűség (W/kg)
0	214,9	19,3	401,8
0,5	189,0	17,9	412,4
1	214,5	21,0	419,9
2,5	222,3	21,4	417,5
5	237,1	21,8	407,2
7,5	263,7	24,3	407,2

A 17. (a) ábrán a két, egymástól független módszerrel meghatározott a fajlagos kapacitásokat ábrázoltuk, és hasonlítottuk össze. A két mérés során kapott eredmények jó egyezést mutatnak a teljes összetétel tartományban, és a 2.3 alfejezetben részletezett irodalmi adatokkal összemérhetők.

A 17. (b) ábrán a töltés-kisülés mérésekkel meghatározott fajlagos kapacitás változása látható a töltés-kisülési ciklusok ismétlésével.

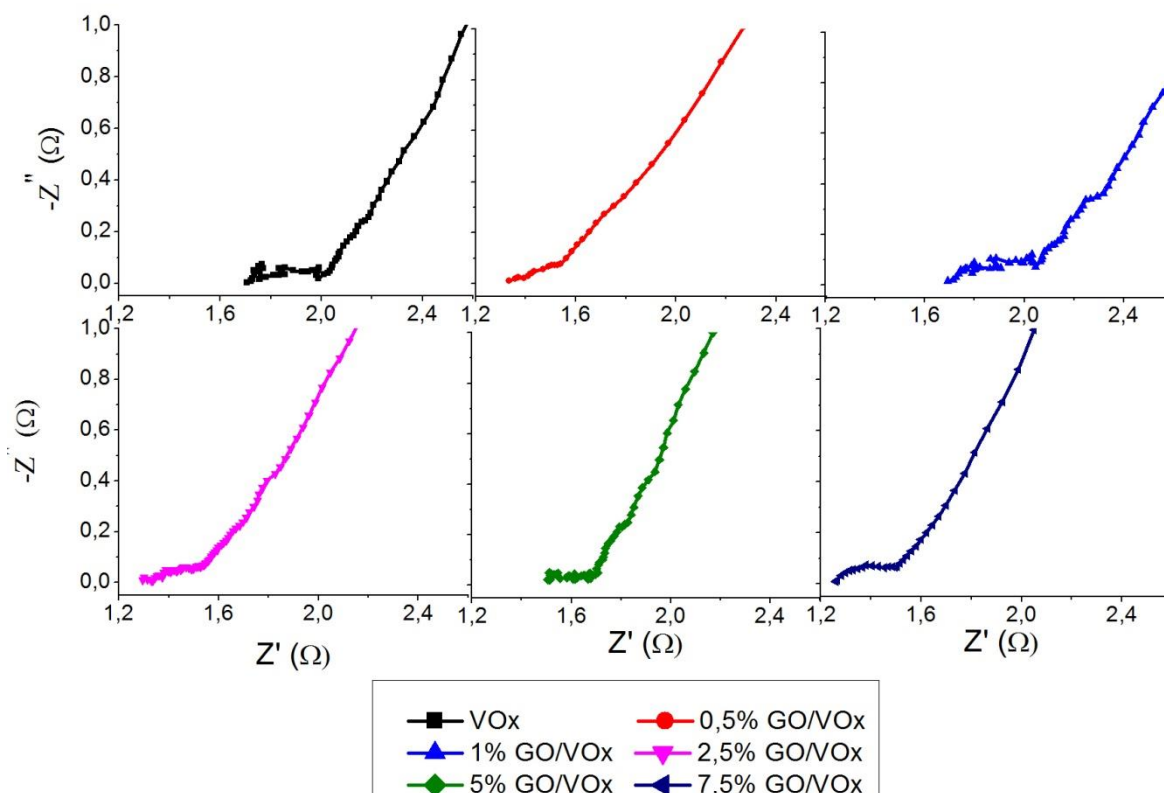


17. ábra: (a) A vanadát nanoszálak és a kompozitok fajlagos kapacitásának változása a grafit-oxid tartalom függvényében. A vonalak nem illesztések eredményei. (b) A fajlagos kapacitás változása a töltési-kisülési ciklusok számának függvényében.

Látható, hogy a töltési és kisütési ciklusok ismétlése során a vanadát nanoszálak esetén csökken a legkisebb mértékben a fajlagos kapacitás, a grafit-oxid tartalom negatívan befolyásolja a szuperkondenzátor kapacitásának fenntartását. Összefoglalva elmondható, hogy a számított értékek az irodalmi adatok közelében vannak, de az ismétlődő töltés, illetve kisülés során már az első néhány alkalommal is jelentős mértékben csökken a fajlagos kapacitás. Ennek oka, és így a pontos mechanizmusa egyelőre nem ismert.

5.4.3. Elektromos impedanciaspektroszkópia

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések eredményeit a 18. ábrán Nyquist-ábrázolásban szemléltetjük.



18. ábra: A vanadát nanoszálak és a kompozitok impedanciaspektrumai.

A mérések a kísérleti nehézségek nyomán erősen zajosak lettek. Ezért a nagyfrekvenciás tartományban levő félkörökből, azok túlságosan kis mérete és ennek köszönhetően pontatlansága miatt, a fajlagos kapacitás nem volt meghatározható. A töltésátviteli ellenállás a teljes összetétel-tartományban 0,2 és 0,4 Ω közötti értékeket vett fel.

6. Összefoglalás

Munkám során hidrotermális szintézissel állítottunk elő különböző grafit-oxid tartalmú grafit-oxid/vanadát nanoszál kompozitokat. Megvizsgáltuk, hogy a grafit-oxid hozzáadása hogyan befolyásolja a nanokompozitok elektrokémiai tulajdonságait. Az előállított anyagok morfológiáját, szerkezetét, valamint az egyes alkotók közötti kölcsönhatásokat transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia (TEM, SEM), Raman spektroszkópia, röntgendiffraktometria (XRD) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS) segítségével jellemeztük.

Elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a szintézis során sikerült vanadát nanoszálakat előállítani, melyek mérete a grafit-oxid hozzáadásával nem változott. A szén jelenléte a röntgenspektrumokban egyértelműen kimutatható volt, míg a Raman spektrumok vizsgálata során grafit-oxidra jellemző csúcsok jelentek meg. A vanadát nanoszálak spektrumának egyes csúcsai eltolódásából megállapítottuk, hogy a nanokompozitot alkotó anyagok között kölcsönhatás épül ki a szintézis során.

Az elektrokémiai vizsgálatokhoz galvanosztaticus töltés-kisülés, ciklikus voltammetriás (CV), valamint elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás (EIS) méréseket végeztünk. Meghatároztuk a kompozitokból felépített kondenzátor fajlagos kapacitását, energia- és teljesítménysűrűségét, illetve ezen paraméterek változását a grafit oxid tartalommal. A ciklikus voltammetriás és elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések során háromelektrodos rendszert használtunk és vizes közegben dolgoztunk.

Megállapítottuk, hogy esetünkben hibrid típusú szuperkapacitásról beszélhetünk. A voltammogramok vizsgálata alapján meghatároztuk a minták fajlagos kapacitását és megállapítottuk, hogy grafit-oxid hozzáadásával javíthatjuk a vanadát nanoszálak kapacitív tulajdonságait. A galvanosztaticus töltés/kisütéses módszerrel azonban megállapítottuk, hogy a grafit-oxid hozzáadásának hatására a többszöri töltés/kisütés után a fajlagos kapacitás nagyobb mértékben csökken, mint a kiindulási vanadát nanoszálak esetében. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések során nyert spektrumok esetén a nagyfrekvenciás résznél levő félkörív kis mérete miatt nem határoztuk meg a fajlagos kapacitást. A ciklikus voltammetriás és a galvanosztaticus töltés/kisütéses módszerből számolt fajlagos kapacitás értékek azonban jó egyezést mutattak, és a növekvő grafit-oxid tartalommal monoton nőttek. A kapott értékek jól egyeznek korábbi irodalmi adatokkal.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken készíthettem el a tudományos diákköri dolgozatom.

Szeretném megköszönni témavezetőimnek Dr. Kónya Zoltánnak és Dr. Haspel Henriknek a munkám során nyújtott rengeteg segítséget és tanácsokat. Köszönet illeti még Dr. Szűcs Árpádot és Endrődi Balázst az elektrokémiai mérésekben nyújtott segítségükért.

8. Irodalomjegyzék

-
- 1 S. Liang, J. Zhou, G. Fang, C. Zhang, J. Wu, Y. Tang, A. Pan, ELECTROCHIM. ACTA 130 (2014) 119–126.
 - 2 J. S. Bonso, A. Rahy, S. D. Perera, N. Nour, O. Seitz, Y. J. Chabalb, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, D. J. Yang, J. POWER SOURCES 203 (2012) 227–232.
 - 3 L. Denga, G. Zhanga, L. Kanga, Z. Leia, C. Liua, Z.-H. Liua, ELECTROCHIM. ACTA 112 (2013) 448–457.
 - 4 S. Yang, Y. Gong, Z. Liu, L. Zhan, D. P. Hashim, L. Ma, R. Vajtai, P. M. Ajayan, NANO LETT. 13 (2013) 1596–1601.
 - 5 Y. Wu, L. Tao, Z. Dong, Z. Wang, Z. Hu, MATER. RES. BULL. 40 (2005) 315–321.
 - 6 F. Krumeich, H. -J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, J. AM. CHEM. SOC. 121 (1999) 8324–8331.
 - 7 H. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gauckler, R. Nesper, ADV. MATER. 12 (2000) 231–234.
 - 8 M. Niederberger, H. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper, CHEM. MATER. 12 (2000) 1995–2000.
 - 9 D. Pacile, J.C. Meyer, A. Fraile Rodriguez, M. Papagno, C. Gomez-Navarro, R.S. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, C. Carbone, U. Kaiser, CARBON 49 (2011) 966–972.
 - 10 S. Zhang, W. Li, C. Li, J. Chen, J. PHYS. CHEM. B 110 (2006) 24855–24863.
 - 11 S. Zhang, L. Ci, H. Liu, J. PHYS. CHEM. C 113 (2009) 8624–8629
 - 12 N. H. Idris, M.M. Rahman, J. Z. Wanga, Z.-X. Chen, H. Liu, COMPOS SCI TECHNOL 71 (2011) 343–349.
 - 13 M. Shahid, J. Liu, Z. Ali, I. Shakir, M. Farooq Warsi, J. POWER SOURCES 230 (2013) 277–281.
 - 14 N. T. H. Trang, N. Lingappan, I. Shakir, D. J. Kang, J. POWER SOURCES 251 (2014) 237–242.

-
- 15 Inzelt György, Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- 16 T. Christen, M. W. Carlen, J. POWER SOURCES 91 (2000) 210–216.
- 17 R. György: A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai, BME egyetemi jegyzet (1994)
- 18 P. Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai ELTE Eötvös Kiadó Kft. (1995).
- 19 P.W Atkins, Fizikai kémia II. Nemzeti Tankönyvkiadó (2002) 781.
- 20 A. J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc., (2000).
- 21 J.-F Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J.B. Nagy, CHEM. PHYS. LETT. 317 (2000) 83–89.
- 22 D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, ACS NANO 4 (2010) 4806–4814.
- 23 NM. Huang, HN. Lim, CH. Chia, MA. Yarmo, MR. Muhamad, INT J NANOMED 6 (2011) 3443-3448.
- 24 V. Mohan, B. Hu, W. Qiu, W. Chen, J. APPL. ELECTROCHEM. 39 (2009) 2001-2006.
- 25 G.-M. Wu, A.-R. Wang, M.-X. Zhang, H.-Y. Yang, B. Zhou, J. Shen, J. SOL-GEL SCI. TECHNOL. 46 (2008) 79-85.
- 26 B. Yan, L. Liao, Y. You, X. Xu, Z. Zheng, Z. Shen, J. Ma, L. Tong, T. Yu, ADV. MATER. 21 (2009) 2436-2440.
- 27 R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, C. Navone, M. Smirnov, CHEM. MATER. 20 (2008) 1916-1923.
- 28 W. Fang, J. PHYS. CHEM. C 112 (2008) 11552-11555.