

KOVALENTNĚ FUNKCIONALIZOVANÉ GRAFENOVÉ DERIVÁTY JAKO AKTIVNÍ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY PRO SUPERKONDENZÁTORY

VERONIKA ŠEĐAJOVÁ^a, ARISTEIDIS BAKANDRITSOS^{a,b} a MICHAL OTYEPKA^{a,c}

^a Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Český institut výzkumu a pokročilých technologií (CATRIN), Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, ^b Centrum nanotechnologií, Centrum energetických a environmentálních technologií, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, ^c IT4Innovations, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika
michal.otyepka@upol.cz

Došlo 17.5.23, přijato 7.8.23.

Výzkum materiálů pro elektrody superkondenzátorů nabývá v posledních letech rychle na významu vzhledem k vysoké poptávce po přenosných zařízeních pro ukládání energie s dlouhou životností, vysokým výkonem a šetrností k životnímu prostředí. Grafenové deriváty či jejich hybridy a kompozity jsou velmi slibnými kandidáty na splnění těchto požadavků. Článek shrnuje pokrok ve vývoji derivátů grafenu se zaměřením na materiály odvozenými od fluorografenu. Tyto kovalentní deriváty grafenu tvoří progresivní třídu vysoce účinných materiálů s velmi dobře přizpůsobitelnými strukturami a fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Lze je navíc optimalizovat tak, aby splňovaly konkrétní požadavky na uchování náboje, a tím zlepšovaly vlastnosti nových součástek pro ukládání energie.

Klíčová slova: superkondenzátor, grafen, fluorografen, derivát, energie

Obsah

1. Úvod
2. Grafen
 - 2.1. Grafenové deriváty
 - 2.2. Fluorografen
3. Testování elektrodových materiálů pro superkondenzátory
4. Využití grafenových derivátů v superkondenzátorech
5. Závěr

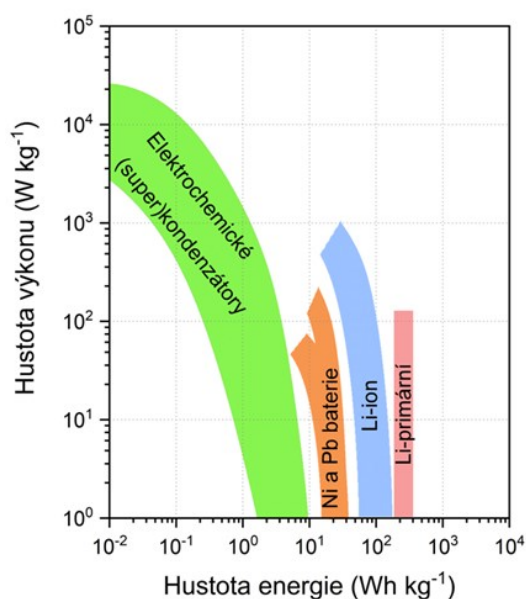
1. Úvod

Superkondenzátory (SK) jsou zařízení užívaná k ukládání elektrické energie a patří do rodiny elektrochemických kondenzátorů. Hlavním mechanismem, který se odehrává na rozhraní mezi elektrodovým materiálem a kapalným či pevným elektrolytem, je vytvoření rozdílu potenciálů selektivními adsorpčními procesy iontů, díky čemuž může součástka ukládat energii¹. Ionty se adsorbují během nabíjení na elektrodě a vytvářejí dvojvrstvu, která vyrovnává nahromadění elektrického náboje na příslušné elektrodě. Tento mechanismus ukládání energie nezahrnuje pomalou redoxní chemickou reakci jako v případě baterií, a proto se SK ve srovnání s bateriemi nabíjejí i vybíjejí velmi rychle^{2,3}. Díky tomu mohou také velmi rychle dodávat uloženou energii, čímž se SK řadí mezi zařízení s vysokým výkonem^{4,5} (viz elektrochemické (super)

kondenzátory, obr. 1). V posledních letech se pozornost věnuje také novým materiálům, které jsou schopny ukládat energii nejen v elektrické dvojvrstvě, jak je diskutováno výše, ale také ve formě redoxních (Faradaických) procesů. Tyto tzv. pseudokapacitní materiály rozmazávají ostrou hranici mezi dvojvrstevnými kondenzátory a bateriemi¹.

Díky výše popsaným procesům, které zajišťují ukládání náboje uvnitř SK, je mechanismus nabíjení a vybíjení téměř plně reverzibilní a SK vydrží až miliony nabíjecích/vybíjecích cyklů bez pozorovatelného poklesu množství energie, jež mohou akumulovat^{6,7}. Tyto výhody SK jsou kompenzovány i nedostatky, jako jsou např. nižší celkové množství uložené energie (hustota energie) ve srovnání s nabíjecími bateriemi (obr. 1) či rychlé samovybíjení⁸. Hustotu energie vedle elektrody ovlivňuje i použitý elektrolyt, který určuje operační potenciálové okno. V případě elektrolytů založených na vodných roztocích je to obvykle ~1 V, u iontových kapalin dosahuje až ~4 V (cit.⁹).

SK se v praxi používají například pro ochranu CMOS (z anglického Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) obvodů či v kombinaci s bateriemi při rekuperaci energie a zájem o ně rychle vzrůstá. Na trhu elektrických součástek si vydobily důležité postavení díky jejich odolnosti, bezpečnosti, nezávislosti na lithiu a rychlému nabíjení/vybíjení. Stále však existuje prostor pro jejich další zlepšení, zejména pro zvýšení množství uložené energie na jednotku hmotnosti (tedy gravimetrické hustoty energie) či objemu (volumetrické hustoty energie). Záro-



Obr. 1. Ragonův diagram srovnávající hustotu energie a hustotu výkonu v různých typech zařízení pro ukládání elektrické energie. Adaptováno z citací^{6,7}

veň je nutné zaručit, aby SK s vyšší hustotou energie neztratily vysoký výkon, který je pro ně typický a představuje jejich hlavní výhodu oproti bateriím, a byly cenově dostupné. Výzkum v oblasti SK se proto věnuje hledání nových elektrodových materiálů umožňujících současně zvyšování hustoty energie a výkonu. Vzhledem k tomu, že pohyblivost iontů a tvorba dvojvrstvy u většiny elektrodových materiálů zásadně ovlivňují množství uložené energie, využívají se materiály s velkým povrchem^{10,11}. Dalším důležitým parametrem je hmotnost konečného zařízení. Proto se cílí zejména na elektricky vodivé materiály složené z lehkých prvků, jako např. různé pěny na bázi uhlíku, aktivní uhlí a grafenové materiály. Navíc se tyto materiály i díky jejich velkým plochám povrchu výborně osvědčily jako elektrodové materiály pro SK^{12,13}.

2. Grafen

Grafen je dvouřadový nanoalotrop uhlíku tvořený pouze jednou (jednoatomovou) vrstvou grafitu. Atomy uhlíku grafenu v sp^2 hybridizaci tvoří polykondenzované hexagony připomínající včelí plástve, které díky delokalizovaným π elektronům vytvářejí vodivou síť¹⁴. Elektronový oblak nad a pod rovinou jader uhlíku je příčinou výjimečné elektrické vodivosti¹⁵, ale také chemické inertnosti grafenu¹⁶, kvůli stabilizaci jeho p_z orbitalů právě v delokalizovaném systému π elektronů. Naopak pevná kovalentní vazba atomů uhlíku ve vrstvě grafenu má za následek i mimořádné mechanické vlastnosti, jako je vysoký Youngův modul (1 TPa)¹⁷. Za zmínku stojí i optické

vlastnosti, např. vysoká transparentnost, která se postupně snižuje s počtem vrstev¹⁸, a nelineární chování pozorovatelné zejména v oblasti okolo 250 nm, což nabízí další možnost využití v řadě optických aplikací. Všechny tyto jedinečné vlastnosti grafenu jsou základem pro jeho různorodé využití v oblasti elektroniky, senzorů, bioaplikací či ochranných vrstev, což dokazuje rozsáhlé množství publikací, přehledových článků a produktů^{19–32}.

Specifické vlastnosti grafenu nicméně omezují jeho přímé použití v některých aplikacích. Patří mezi ně nulový zakázaný pás, obtížná disperzibilita ve většině polárních rozpouštědel, samoagregace a vysoká chemická inertnost. Pro rozšíření portfolia aplikací (např. pro ukládání el. energie, různé druhy senzorů, zobrazování v lidských tkáních či cílené dopravy léčiv) je vhodné grafen funkcionalizovat.

2.1. Grafenové deriváty

Funkcionalizace grafenu způsobuje otevření zakázaného pásu, zlepšuje dispergovatelnost či snižuje samoagregaci grafenových vrstev²³. Funkcionalizace navíc představuje způsob, jak vtisknout materiálům na bázi grafenu požadované vlastnosti, jež nenabízí samotný grafen. Rozlišujeme dva způsoby funkcionalizace, a to funkcionalizaci nekovalentní a kovalentní²³, která vede k syntéze grafenových derivátů. Nevalentní modifikace způsobuje většinou jemné změny vlastností grafenu, např. posunutí Diracova bodu³³. Nicméně vzniklé nanokompozitní materiály nejsou stabilní a mohou se rozpadat na své původní složky. Kovalentní funkcionalizací naopak dochází k drastickému zásahu do vlastností grafenu, např. k významnému otevření zakázaného pásu, změnám v disperzibilitě, chemické stabilitě aj. (cit.²³). Tyto vlastnosti pak závisí na chemické povaze funkční skupiny a také na hustotě pokrytí grafenu funkčními skupinami. Díky intenzivnímu výzkumu v této oblasti byla navržena celá řada metod funkcionalizace grafenu vedoucích k derivátům s požadovanými vlastnostmi. Ty lze využít v širokém spektru aplikací^{21,22,28–30}.

Nejnámějším derivátem grafenu je grafen oxid, nestechiometrický derivát grafenu s různými funkčními skupinami obsahujícími kyslík. Hlavní nevýhodou grafenu oxidu je jeho velká chemická různorodost vyplývající z přítomnosti mnoha různých funkčních skupin, včetně peroxidů, karboxylových, hydroxylových a epoxidových skupin³⁴. Navíc se zastoupení jednotlivých skupin liší podle metody přípravy. Grafen oxid a jeho následné deriváty jsou navíc nevodivé materiály, jelikož mnoho různých funkčních skupin již podstatně narušuje hexagonální síť sp^2 uhlíku a elektronový oblak^{35,36}. Vzhledem k nízké vodivosti není grafen oxid vhodným materiálem pro ukládání energie.

Deriváty grafenu, které jsou přímo syntetizované ze samotného grafenu či grafitu, mají obvykle velký povrch a díky nízkému stupni funkcionalizace také značnou vodivost, což je předurčuje pro využití v aplikacích pro ukládání energie. Teoretická kapacita grafenu činí až 550 F g^{-1}

(cit.³⁷). Většina článků využívajících čistý grafen/redukovaný oxid grafenu však tak vysokou hodnotu neudává, pravděpodobně kvůli opětovnému skládání listů a nízké smáčivosti elektrolytem. Proto je funkcionalizace grafenu jak v rovině vrstvy (dopování heteroatomy), tak mimo rovinu (funkční skupiny) velmi výhodná pro zvýšení plochy povrchu dostupné pro kontakt s elektrolyty. Případně zavedení redoxně aktivních molekul může díky faradaickému přenosu náboje (a tím způsobenému pseudokapacitnímu příspěvku) navíc zvýšit výkon v aplikacích pro ukládání energie.

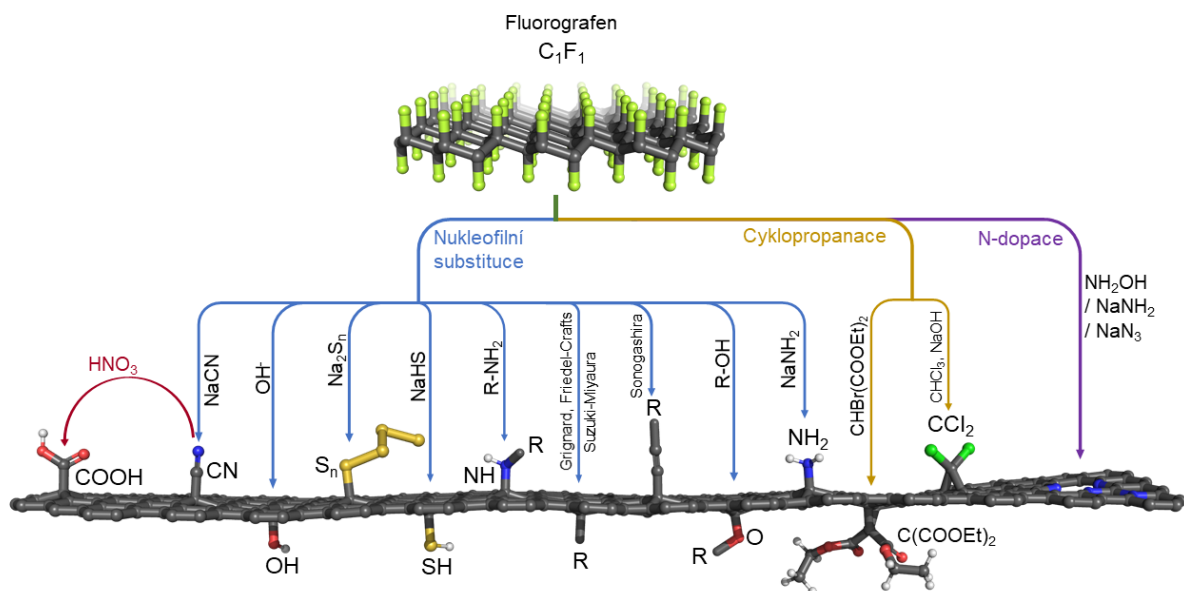
2.2. Fluorografen

Rozvoj chemie fluorografenu je alternativním přístupem k syntéze grafenových derivátů, který obchází nevýhody přímé funkcionalizace grafenu či grafen oxidu. Fluorografen (FG), někdy trochu nešťastně nazývaný „2D-teflon“, je stechiometrický derivát grafenu, ve kterém je na každý sp^3 atom uhlíku v hexagonální struktuře podobné grafenu navázán atom fluoru^{38,39}. Různé syntetické přístupy poskytují odlišná složení C_xF_y (poměry $x:y$), a tedy i stupeň funkcionalizace, jenž ovlivňuje i výsledné vlastnosti⁴⁰. Výhodou FG je snadná dostupnost jeho prekurzoru, grafitu fluoridu, který se komerčně používá jako lubrikant⁴¹ či materiál pro primární lithiové baterie⁴². Jelikož přítomnost sp^3 atomů uhlíku s navázaným atomem fluoru narušuje π -konjugovaný systém sp^2 uhlíků grafenu, je FG považován za jeden z nejtenčích známých izolantů s nedávno teoreticky vypočteným elektronickým zakázaným pásem 7,1 eV a experimentálně ověřeným (pomocí

metody difúzní-reflektance, DRIFT) optickým zakázaným pásem o šířce 5,7 eV (cit.⁴³).

FG, stejně jako grafen, je vysoce hydrofobní⁴⁴, což komplikuje jeho přímé zpracování v polárních rozpouštědlech, zejména ve vodě. Může být ovšem dispergován v některých organických rozpouštědlech, s vysokým povrchovým napětím⁴⁵, z nichž ale některá podporují spontánní defluorinaci FG za pokojové teploty, např. DMF^{46–48}. I když je FG perfluorovaný uhlovdík a takové sloučeniny jsou obvykle považovány za chemicky velmi inertní, jeho atomy fluoru jsou připojené k terciárním atomům uhlíku, což způsobuje jeho překvapivou reaktivitu. Pevnost C–F vazby, která je považována za jednu z nejpevnějších jednoduchých vazeb, je navíc ve fluorovaných grafenech značně závislá na okolním uspořádání⁴⁹. Reaktivitu FG dále zvyšuje přítomnost defektů, jež jsou velmi náchylné k nukleofilnímu ataku^{50–52}. FG tedy podléhá širokému spektru reakcí, a to i za běžných laboratorních podmínek. Tento originální a říditelný způsob syntéz poskytuje dobře definované deriváty grafenu s nízkým množstvím zbytkového fluoru a vysokým stupněm funkcionalizace (běžně 10–20 %). Výsledné deriváty grafenu obsahují jak vodivou sp^2 konjugovanou síť, tak i sp^3 hybridizované uhlíky nesoucí funkční skupiny, které vytiskávají vzniklým derivátům specifické vlastnosti. Chemie FG tak nabízí jedinečnou cestu k novým grafenovým derivátům^{46,51,53,54} a široké spektrum reakcí (obr. 2).

FG je vhodným prekurzorem pro syntézu širokého portfolia vodivých, cílených, tzv. na míru šitých funkcionalizovaných derivátů s kontrolovanými vlastnostmi a strukturou. Tyto deriváty tvoří novou rozsáhlou třídu



Obr. 2. Schéma portfolia reakcí FG pro přímou syntézu navržených derivátů grafenu. Adaptováno z cit.⁵⁰, zdroje literatury pro uvedené reakce lze najít v uvedené citaci

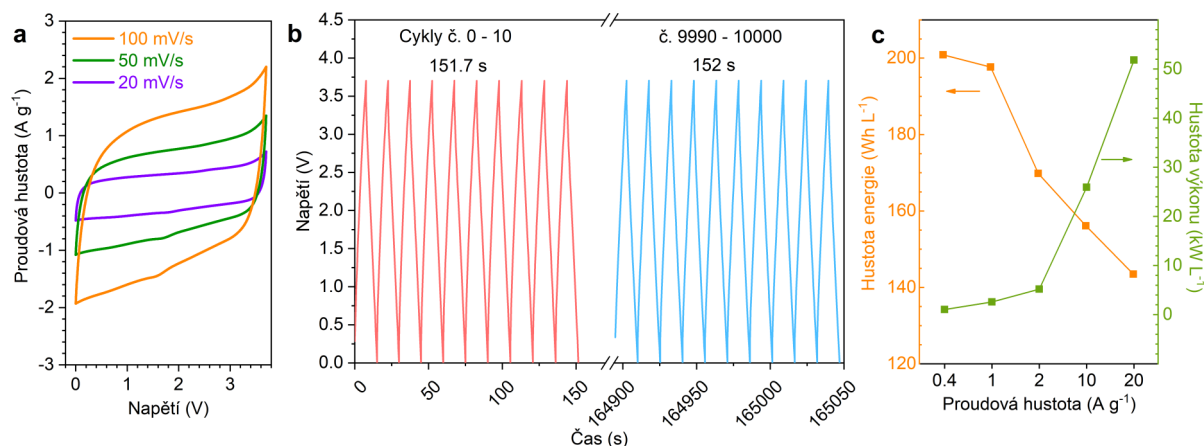
kovalentně modifikovaných materiálů na bázi grafenu a nabízejí velmi slibné vlastnosti pro využití v řadě aplikací od katalýzy⁵⁵ přes oblast čištění vod^{56,57}, bioaplikací⁵⁸, senzoričky^{59–61}, skladování vodíku⁶² až po skladování energie^{54,63}, o čemž především pojednává tato práce.

3. Testování elektrodových materiálů pro superkondenzátory

Při laboratorním testování SK se využívají dvě testovací uspořádání, tří- a dvouelektrodové. Tříelektrodový testovací systém se skládá z pracovní, referenční a pomocné elektrody. Zkoumaný materiál je většinou nanesen ve formě disperze, husté pasty, inkoustu, popř. je jinak vodivě připojen k pracovní elektrodě. Tříelektrodové uspořádání se používá pro prvotní testy či optimalizaci podmínek testování. Dvouelektrodový systém sestává ze dvou proudových sběračů s vodivě připojeným aktivním materiálem; elektrody jsou odděleny izolačním separátorem. Celý systém je ponořen do vodivého elektrolytu a těsně uzavřen. Dvouelektrodové uspořádání se podobá struktuře používané v komerčních součástkách, proto se takto změřené hodnoty výkonu považují za věrohodnější a směrodatnější než měření získaná z tříelektrodového uspořádání. Z dvouelektrodového uspořádání je také možné spolehlivě vypočítat hodnoty hustoty energie a výkonu, které jsou velmi důležité pro porovnání výkonu sledovaného materiálu s ostatními publikovanými výsledky. Hustota energie vyjadřuje přímo možné množství uložené energie na jednotku hmotnosti, objemu či plochy, zatímco hustota výkonu charakterizuje rychlost nabíjení a vybíjení. Hustota energie je obvyklou slabinou SK, zatímco vysoká hustota výkonu je jednou z jejich výhod, již je třeba zachovat. Současnou výzvou pro součástky ukládající energii je dosáhnout

vysoké hustoty energie baterií (atakující hodnoty i nad 500 Wh kg^{-1}) za vysoké hustoty výkonu, které jsou schopny poskytovat kondenzátory. Galvanostatické nabíjení / vybíjení (GCD) a cyklická voltametrie (CV) jsou hlavními experimentálními technikami, které se používají k elektrochemickému testování elektrodových materiálů. CV sleduje proud v systému v závislosti na vloženém potenciálu a skenovací rychlosti. Výsledný voltamogram závislosti proudu na potenciálu umožňuje diagnostiku zkoumaného materiálu z kvantitativního i kvalitativního hlediska. Tvar CV záznamu lze využít k rozlišení chování EDLC (Electric Double Layer Capacitor) a pseudokapacitního chování, kdy CV křivka EDLC má většinou obdélníkový tvar, zatímco u pseudokapacitních materiálů je ve většině případů viditelná přítomnost redoxních píků^{1,64} (např. v obr. 3a lze vidět kombinovaný příspěvek EDLC i pseudokapacitance).

Technika GCD je jednou z nejběžnějších metod hodnocení výkonu superkondenzátoru za přesně stanovených experimentálních podmínek. Experimentem zahrnujícím opakované nabíjení a vybíjení testovaného materiálu při konstantním proudu v určeném potenciálovém okně získáme informace o výkonu materiálu či o jeho stabilitě během dlouhodobého cyklování (obr. 3b). Zároveň ze změřených dat lze poměrně snadno získat hodnoty kapacitance (ve F g^{-1}), hustoty energie (gravimetrické v Wh kg^{-1} či volumetrické v Wh l^{-1}), hustoty výkonu (gravimetrického v kW kg^{-1} či volumetrického v kW l^{-1}) a jejich vzájemnou závislost (obr. 3c). Obecně platí, že hustota energie klesá s použitou proudovou hustotou, kdy naopak roste hustota výkonu. Proto je potřeba při porovnávání výkonu různých materiálů pečlivě posuzovat nejen samotné výkonové parametry, ale také podmínky, za kterých byly změřeny.



Obr. 3. Přehled elektrochemických technik a výsledných dat. a) Cyklické voltamogramy při různých rychlostech polarizace. b) Profily galvanostatického nabíjení a vybíjení vykazující perfektní stabilitu i po 10 000 cyklech. c) Závislost hustoty energie a výkonu na proudové hustotě. Uvedená elektrochemická data jsou charakteristická pro dusíkem dopovaný grafen⁷⁶, obrázek je adaptován z téže citace

4. Využití grafenových derivátů v superkondenzátorech

Dále se zaměříme na práce, které využívají výlučně grafenové deriváty odvozené z FG jako aktivní elektrodové materiály v SK. Samotný FG je nevodivý, a není tedy vhodný elektrodový materiál pro SK. Nieméně ho lze termicky defluorinovat a připravovat termicky redukovaný FG s nízkým podílem sp^3 uhlíků a vysokým podílem sp^2 uhlíků. Izotermickou redukcí při 450 °C ve vodíkové atmosféře lze připravit redukovaný FG s optimalizovaným množstvím reziduálního fluoru (0,5 at.%). Připravený materiál nabízí kapacitu 539 F g⁻¹ při proudové hustotě 0,25 A g⁻¹ a vykazuje excelentní cyklickou stabilitu ve tří- i dvouelektrodovém uspořádání při použití zásaditého vodného elektrolytu⁴⁰.

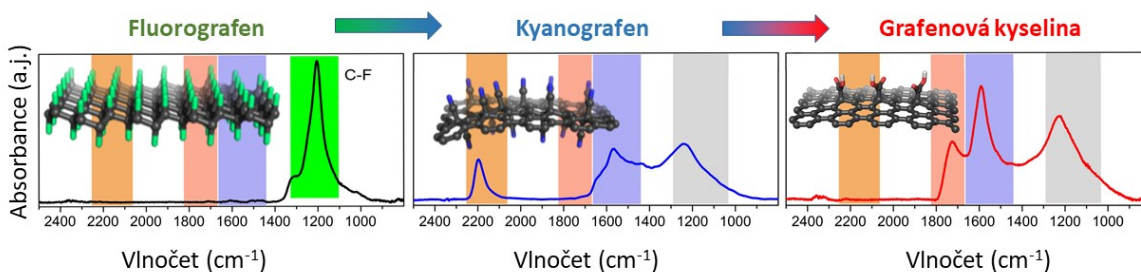
Jak již bylo uvedeno výše, reakcí FG s vhodnými nukleofilními činidly lze připravit celou plejádu grafenových derivátů s funkčními skupinami. Aminokupina kyseliny 5-amino-isoftalové reaguje ochotně s FG a vzniklý derivát je zajímavý tím, že obsahuje dvě strukturně blízké titrovatelné funkční skupiny, tj. sekundární aminokupinu a karboxylovou skupinu, a je dobře dispergovatelný ve vodě v širokém rozmezí pH. V neutrálním prostředí nabízí tyto funkční skupiny tvorbu zwitteriontů, které mohou podporovat interakci s elektrolytem^{65–67}. Dle doby reakce lze získat reakcí kyseliny 5-aminoisoftalové s FG různé deriváty, lišícími se stupněm funkcionalizace, avšak s podobnou morfologií. Jemná rovnováha mezi množstvím kovalentně vázaných funkčních skupin a zároveň dostatečnou plochou nenarušené vodivé sítě sp^2 uhlíků je zásadní pro dosažení vysokých hodnot kapacity od 271 do 391 F g⁻¹ (v neutrálním elektrolytu 1M Na₂SO₄, změřených ve tříelektrodovém systému)⁶⁸. V dvouelektrodovém systému dosahuje kapacity až 105 F g⁻¹ při potenciálovém okně 1,2 V. Také aminokyseliny, které nesou strukturně blízké titrovatelné funkční skupiny, představují vhodné sloučeniny pro modifikaci FG směrem k elektrodovým materiálům SK. Přes svou guanidinovou skupinu byla aminokyselina arginin homogenně navázána na obě strany grafenu se stupněm funkcionalizace 3,7 %. Elektrochemické parametry byly následně zvýšeny díky použití pórtočného činidla, uhličitanu draselného, což

přímo zvýšilo kapacitanci na 390 F g⁻¹ (při proudové hustotě 0,25 A g⁻¹ ve tříelektrodovém uspořádání, a 32 F g⁻¹ ve dvouelektrodovém uspořádání), a to za použití vodného elektrolytu (1M H₂SO₄)⁶⁹. Také cyklická stabilita dosahovala uspokojivých hodnot, neboť po 30 000 nabíjecích/vybíjecích cyklech při proudové hustotě 2 A g⁻¹ byla kapacitance zachována z více než 80 %.

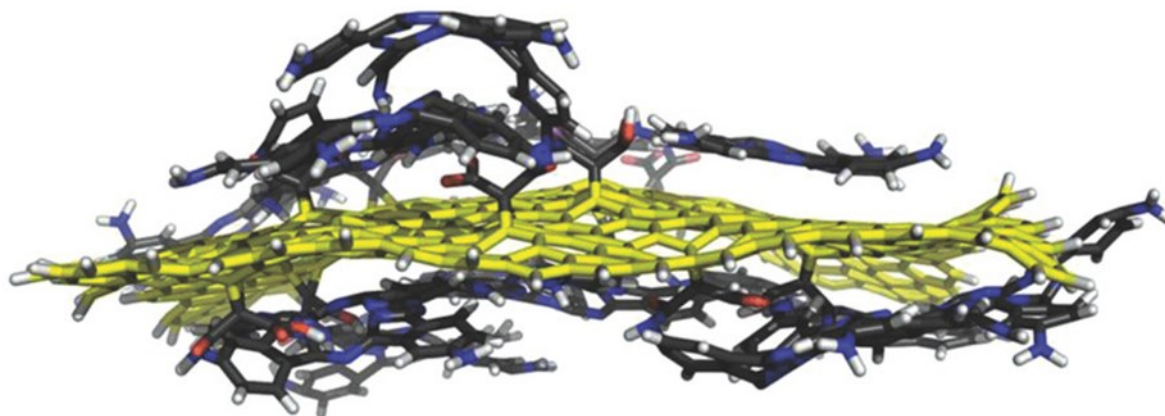
Kyanografen (GCN) a grafenová kyselina (GA)⁷⁰ přibýly do rodiny grafenových derivátů v roce 2017 (obr. 4). GCN se připravuje nukleofilní substitucí FG pomocí kyanidu sodného a jde o grafen homogenně oboustranně funkcionalizovaný kyano- (či nitrilovou, $-C\equiv N$) skupinou se stupněm pokrytí asi 10 %. GA je následným produktem kyselého hydrolyzy GCN. Jedná se o grafenový derivát, který je homogenně pokrytý karboxylovými skupinami ($-COOH$), a jde tedy o 2D organickou karboxylovou kyselinu s pK_a 5,3.

GCN i GA byly testovány také jako elektrodové materiály SK v neutrálním elektrolytu (1M Na₂SO₄) a GCN vykazoval mírně lepší výkon⁷¹ díky účinnější interakci kyano skupin s negativními ionty elektrolytu při neutrálním pH. Grafenová kyselina byla následně důkladně studována v elektrolytu s nízkým pH (cit.⁷²), jelikož kovalentně navázané karboxylové skupiny byly nejvíce elektrochemicky redoxně aktivní právě v 1M H₂SO₄, poskytující velmi výrazný pseudokapacitní příspěvek k celkovému výkonu. GA dosáhla hodnot kapacity až 40 F g⁻¹ ve dvouelektrodovém uspořádání při 1 A g⁻¹, největší její devízou byla hlavně stabilita, kdy po 60 000 cyklech klesl výkon celý pouze o 7 % (cit.⁷³). Vzhledem k tomu, že materiálové charakteristiky se mohou lišit i mezi jednotlivými šaržemi, značná pozornost byla věnována opakovatelnosti syntézy GA. Mezi jednotlivými šaržemi byly pozorovány pouze zanedbatelné rozdíly v atomárním složení a ve spektroskopických charakteristikách.

Oba deriváty, GCN i GA, díky volným funkčním skupinám nabízí ukotvení či navázání dalších nanomateriálů. GCN posloužil jako vodivý substrát pro ukotvení ultramálních nanočástic β -FeOOH (akaganeitu)⁷³. Vzniklý hybridní elektrodový materiál vykazuje výraznou smáčivost v organickém elektrolytu, což umožňuje dosažení širokého potenciálového okna 3,5 V. Podařilo se tak dosáhnout vysoké hustoty energie při velmi vysoké hustotě



Obr. 4. Schéma syntézy kyanografenu a grafenové kyseliny z fluorografenu s příslušnými spektry z infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací



Obr. 5. Strukturální model ftalokyaninu navázaného kovalentně na grafenový skelet (vyznačený žlutě) získaná pomocí metody molekulární dynamiky (molekuly okolního rozpouštědla nejsou pro přehlednost zobrazeny). Adaptováno z cit.⁶⁶

výkonu (37 Wh kg^{-1} při 2 kW kg^{-1}), což jsou významně vyšší hodnoty než ty uváděné v tehdejší literatuře, dokonce i při použití komerčních metrik⁷³. Podobným způsobem byly navázány ultramalé částice Fe_3S_4 (greigitu) pro vytvoření vodivého a elektroaktivního materiálu rychlou jedнокrokovou metodou, která přinesla významné výhody v nevodných elektrolytech⁷⁴. Efektivní redoxní procesy, způsobené právě přítomností částic Fe_3S_4 obsahujícími redoxně aktivní železo (a proto přispívající k pseudokapacitanci¹ výsledného kondenzátoru), umožnily velmi spolehlivě uchovávat náboj v širokém potenciálovém okně $3,5 \text{ V}$ při použití iontové kapaliny jako elektrolytu, a proto připravený SK předčil nejmodernější systémy v oblasti SK na bázi sulfidů kovů⁷⁴.

GA byla také využita jako vodivá platforma pro ukotvení amino-funkcionalizovaného UiO-66-NH_2 (materiál z rodiny kovově-organických sítí, MOF) prostřednictvím amidových vazeb. Získaný materiál vykazuje velký povrch vodivé sítě s hierarchickými póry, tedy materiálové charakteristiky ideální pro skladování energie. Celkové parametry zařízení byly výrazně zlepšeny pomocí asymetrického uspořádání kondenzátoru, které dovolilo rozšíření potenciálového okna až na $1,6 \text{ V}$ při použití neutrálního elektrolytu $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Kladná elektroda byla tvořena popisovaným materiálem GA@UiO-66-NH_2 a záporná MXenem $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Výsledné uspořádání se vyznačovalo charakteristikami vysoce výkonných SK zařízení s hustotou výkonu až 16 kW kg^{-1} , hustotou energie až 73 Wh kg^{-1} a vysokou cyklickou stabilitou (88%) po $10\,000$ cyklech⁷⁵.

Možnost výstavby zwitteriontového (obojetného) materiálu grafenovou chemií se ukázala jako výhodná strategie pro přenos náboje a jeho uchovávání. FG byl nejprve podroben Bingelově-Hirschově reakci (pomocí bromomalonátového nukleofilu), což vedlo k vytvoření diethylmalonátových jednotek kovalentně navázaných na grafen⁶⁶. Tyto jednotky byly následně hydrolyzovány na

reaktivní karboxylové skupiny. Vzniklá dikarboxyl-grafenová kyselina byla poté konjugována s tetraaminoftalokyaninem obsahujícím železo (FePc-NH_2). Teoretické modelování naznačilo možné uspořádání ftalokyaninových jednotek na grafenové vrstvě, které mají tendenci interagovat s povrchem a mezi sebou prostřednictvím π - π mezimolekulárních interakcí (obr. 5). Testováním při reálných operačních podmínkách⁶⁶ bylo dosaženo až 59 Wh kg^{-1} v neutrálním elektrolytu, což v době vydání práce byl jeden z nejvyšších publikovaných výkonů SK elektrody.

Chemie FG může vést také k novým grafenovým derivátům, které vykazují dopaci uhlíkového skeletu grafenu. Dusíkem dopované grafenové deriváty vznikají reakcí FG s amidy či azidy^{76,77}. Reakcí FG s azidem sodným vzniká grafenový materiál s vysokým podílem zabudovaných dusíkových atomů ($16 \text{ at.}\%$) ve struktuře grafenu a s unikátními tetraedrickými vazbami (podobnými těm v diamantové struktuře). Zřejmě z těchto strukturálních důvodů vykazuje grafen dopovaný dusíkem (značený GN3) vysokou hmotnostní hustotu $2,8 \text{ g cm}^{-3}$, (pro srovnání hustota grafitu činí $\sim 2,2$ a diamantu $\sim 3,5 \text{ g cm}^{-3}$)⁷⁶. Vysoká hustota předurčuje tento materiál pro vysoký objemový výkon v oblasti ukládání elektrické energie, což je klíčový parametr pro zařízení v oblasti přenosných úložišť energie^{78–83}. GN3 vykazuje průlomové vlastnosti, neboť současně poskytuje velmi vysokou hustotu energie a hustotu výkonu, zejména když jeho energetická hustota činí přibližně 200 Wh l^{-1} při výkonu $2,6 \text{ kW l}^{-1}$ a 143 Wh l^{-1} při 52 kW l^{-1} , čímž materiál překonává původní nejlepší výsledky o 74% a 190% (cit.⁷⁶). Uvedené charakteristiky a vysoká stabilita v nabíjecích a vybíjecích cyklech (100% zachování výkonu po $10\,000$ cyklech při vysoké proudové hustotě 20 A g^{-1}) předurčují tento materiál pro komerční uplatnění.

5. Závěr

Chemie fluorografenu představuje rychle se rozvíjející oblast materiálové chemie, která dovoluje přípravu na míru šitých, kovalentně funkcionalizovaných grafenových derivátů. Vzhledem k tomu, že prekurzor pro přípravu fluorografenu je komerčně snadno dostupný a reakční podmínky nevyžadují složité vybavení, stávají se i výsledné materiály velmi dobře škálovatelné pro průmysl. FG chemie umožňuje naroubování specifického typu funkční skupiny, precizní kontrolu stupně funkcionalizace a dopace grafenových derivátů, které jednoznačně ovlivňují jejich chování jako elektrodových materiálů. Právě tato univerzálnost je největší devízou FG chemie, protože poskytuje vhodné deriváty, jež jsou následně kompatibilní s elektrolyty na vodné i organické bázi pro široké využití nejen na poli ukládání energie. Nicméně oblast FG nelze považovat ani zdaleka za uzavřenou a jistě ještě nabídne řadu překvapení a povede k novým typům materiálů.

LITERATURA

- Gogotsi Y., Penner R. M.: *ACS Nano* 12, 2081 (2018).
- Gogotsi Y., Simon P.: *Science* 334, 917 (2011).
- Simon P., Gogotsi Y., Dunn B.: *Science* 343, 1210 (2014).
- P. Dubal D., Ayyad O., Ruiz V., Gómez-Romero P.: *Chem. Soc. Rev.* 44, 1777 (2015).
- Salanne M., Rotenberg B., Naoi K., Kaneko K., Taberna P.-L., Grey C. P., Dunn B., Simon P.: *Nat. Energy* 1, 1 (2016).
- Simon P., Gogotsi Y.: *Nat. Mater.* 7, 845 (2008).
- Simon P., Gogotsi Y.: *Nat. Mater.* 19, 1151 (2020).
- Kowal J., Avaroglu E., Chamekh F., Šenfělds A., Thien T., Wijaya D., Sauer D. U.: *J. Power Sources* 196, 573 (2011).
- Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B.: *Nat. Mater.* 8, 621 (2009).
- Li Zhang L., S. Zhao X.: *Chem. Soc. Rev.* 38, 2520 (2009).
- Zhu Y. a 12 spoluautorů: *Science* 332, 1537 (2011).
- Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F.: *Carbon* 141, 467 (2019).
- Wang G., Zhang L., Zhang J.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 797 (2012).
- Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 10451 (2005).
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A.: *Nature* 438, 197 (2005).
- Yan L., Zheng Y. B., Zhao F., Li S., Gao X., Xu B., Weiss P. S., Zhao Y.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 97 (2011).
- Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J.: *Science* 321, 385 (2008).
- Booth T. J. a 10 spoluautorů: *Nano Lett.* 8, 2442 (2008).
- Nandanapalli K. R., Mudusu D., Lee S.: *Carbon* 152, 954 (2019).
- Boukhalov D. W., Katsnelson M. I.: *Nano Lett.* 8, 4373 (2008).
- Yang G., Bao D., Liu H., Zhang D., Wang N., Li H.: *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27, 1129 (2017).
- Chang M. S., Kim Y. S., Kang J. H., Park J., Sung S. J., So S. H., Park K. T., Yang S. J., Kim T., Park C. R.: *Chem. Mater.* 29, 307 (2017).
- Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S.: *Chem. Rev.* 112, 6156 (2012).
- Hirsch A., Englert J. M., Hauke F.: *Acc. Chem. Res.* 46, 87 (2013).
- Kuila T., Bose S., Mishra A. K., Khanra P., Kim N. H., Lee J. H.: *Prog. Mater. Sci.* 57, 1061 (2012).
- Zhang J., Hu K., Ouyang Q., Gui Q., Chen X.: *Front. Mater. Sci.* 14, 198 (2020).
- Arranz-Mascarós P., Godino-Salido M. L., López-Garzón R., García-Gallarín C., Chamorro-Mena I., López-Garzón F. J., Fernández-García E., Gutiérrez-Valero M. D.: *ACS Omega* 5, 18849 (2020).
- Park J., Yan M.: *Acc. Chem. Res.* 46, 181 (2013).
- Chua C. K., Pumera M.: *Chem. Soc. Rev.* 42, 3222 (2013).
- Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L.: *RSC Adv.* 10, 15328 (2020).
- Bottari G., Herranz M. Á., Wibmer L., Volland M., Rodríguez-Pérez L., Guldi D. M., Hirsch A., Martín N., D'Souza F., Torres T.: *Chem. Soc. Rev.* 46, 4464 (2017).
- Shnitov V. V., Rabchinskii M. K., Brzhezinskaya M., Stolyarova D. Yu., Pavlov S. V., Baidakova M. V., Shvidchenko A. V., Kislenko V. A., Kislenko S. A., Brunkov P. N.: *Small* 17, 2104316 (2021).
- Yang J. W., Lee G., Kim J. S., Kim K. S.: *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 2577 (2011).
- Jovanovic Z., Bajuk-Bogdanović D., Jovanović S., Mravik Ž., Kovač J., Holclajtner-Antunović I., Vujković M.: *Electrochim. Acta* 258, 1228 (2017).
- R. Dreyer D., Park S., W. Bielawski C., S. Ruoff R.: *Chem. Soc. Rev.* 39, 228 (2010).
- Hirsch A., Englert J. M., Hauke F.: *Acc. Chem. Res.* 46, 87 (2013).
- Xia J., Chen F., Li J., Tao N.: *Nat. Nanotechnol.* 4, 505 (2009).
- Pykal M., Zbořil R., Otyepka M.: *Chem. Listy* 110, 335 (2016).
- Zbořil R., Karlický F., Bourlinos A. B., Steriotis T. A., Stubos A. K., Georgakilas V., Šafářová K., Jančík D., Trapalis C., Otyepka M.: *Small* 6, 2885 (2010).
- Petr M. a 10 spoluautorů: *Nanoscale* 11, 21364 (2019).
- Ye X., Ma L., Yang Z., Wang J., Wang H., Yang S.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 7483 (2016).
- Liu J., Wan Y., Liu W., Ma Z., Ji S., Wang J., Zhou Y., Hodgson P., Li Y.: *J. Mater. Chem. A* 1, 1969 (2013).

43. Hrubý V., Zdražil L., Džibelová J., Šedajová V., Bakandritsos A., Lazar P., Otyepka M.: *Appl. Surf. Sci.* 587, 152839 (2022).
44. Lazar P., Otyepková E., Karlický F., Čépe K., Otyepka M.: *Carbon* 94, 804 (2015).
45. Hernandez Y. a 18 spoluautorů: *Nat. Nanotechnol.* 3, 563 (2008).
46. Borse R. A., Kale M. B., Sonawane S. H., Wang Y.: *Adv. Funct. Mater.* 32, 2202570 (2022).
47. Zbořil R., Karlický F., Bourlinos A. B., Steriotis T. A., Stubos A. K., Georgakilas V., Šafářová K., Jančík D., Trapalis C., Otyepka M.: *Small* 6, 2885 (2010).
48. Chronopoulos D. D., Bakandritsos A., Pykal M., Zbořil R., Otyepka M.: *Appl. Mater. Today* 9, 60 (2017).
49. Langer R., Zaoralová D., Medved' M., Banáš P., Błoński P., Otyepka M.: *J. Phys. Chem. C* 123, 27896 (2019).
50. Hrubý V., Zaoralová D., Medved' M., Bakandritsos A., Zbořil R., Otyepka M.: *Nanoscale* 14, 13490 (2022).
51. Dubecký M., Otyepková E., Lazar P., Karlický F., Petr M., Čépe K., Banáš P., Zbořil R., Otyepka M.: *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 1430 (2015).
52. Medved' M., Zoppellaro G., Ugolotti J., Matochová D., Lazar P., Pospíšil T., Bakandritsos A., Tuček J., Zbořil R., Otyepka M.: *Nanoscale* 10, 4696 (2018).
53. Langer R., Zaoralová D., Medved' M., Banáš P., Błoński P., Otyepka M.: *J. Phys. Chem. C* 123, 27896 (2019).
54. Bakandritsos A., Jakubec P., Pykal M., Otyepka M.: *FlatChem* 13, 25 (2019).
55. Haag D., Kung H. H.: *Top. Catal.* 57, 762 (2014).
56. Christian Kemp K., Seema H., Saleh M., H. Le N., Mahesh K., Chandra V., S. Kim K.: *Nanoscale* 5, 3149 (2013).
57. Baig N., Ihsanullah, Sajid M., Saleh T. A.: *J. Environ. Manage.* 244, 370 (2019).
58. Kumar S., Chatterjee K.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 26431 (2016).
59. Nurazzi N. M., Abdullah N., Demon S. Z. N., Halim N. A., Azmi A. F. M., Knight V. F., Mohamad I. S.: *Nanotechnol. Rev.* 10, 330 (2021).
60. Tang X., Debliqy M., Lahem D., Yan Y., Raskin J.-P.: *Sensors* 21, 1443 (2021).
61. Alzate-Carvajal N., Luican-Mayer A.: *ACS Omega* 5, 21320 (2020).
62. Jain V., Kandasubramanian B. J.: *Mater. Sci.* 55, 1865 (2020).
63. Huang H. a 15 spoluautorů: *Adv. Funct. Mater.* 30, 1909035 (2020).
64. Zhang S., Pan N.: *Adv. Energy Mater.* 5, 1 (2015).
65. Peng X., Liu H., Yin Q., Wu J., Chen P., Zhang G., Liu G., Wu C., Xie Y.: *Nat. Commun.* 7, 11782 (2016).
66. Bakandritsos A., Chronopoulos D. D., Jakubec P., Pykal M., Čépe K., Steriotis T., Kalytchuk S., Petr M., Zbořil R., Otyepka M.: *Adv. Funct. Mater.* 28, 1801111 (2018).
67. Jung Y., Yang Y., Kim T., Shin H. S., Hong S., Cha S., Kwon S.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 6207 (2018).
68. Vermisoglou E. C., Jakubec P., Bakandritsos A., Pykal M., Talande S., Kupka V., Zbořil R., Otyepka M.: *Chem. Mater.* 31, 4698 (2019).
69. Vermisoglou E. C. a 10 spoluautorů: *ChemSusChem* 14, 3904 (2021).
70. Bakandritsos A. a 12 spoluautorů: *ACS Nano* 11, 2982 (2017).
71. Heng Cheong Y., Nasir M. Z. M., Bakandritsos A., Pykal M., Jakubec P., Zbořil R., Otyepka M., Pumera M.: *ChemElectroChem* 6, 229 (2019).
72. Šedajová V., Jakubec P., Bakandritsos A., Ranc V., Otyepka M.: *Nanomaterials* 10, 1731 (2020).
73. Talande S. V., Bakandritsos A., Jakubec P., Malina O., Zbořil R., Tuček J.: *Adv. Funct. Mater.* 29, 1906998 (2019).
74. Talande S. V., Bakandritsos A., Zdražil L., Jakubec P., Mohammadi E., Tomanec O., Otyepka M., Presser V., Zbořil R., Tuček J.: *J. Mater. Chem. A* 8, 25716 (2020).
75. Jayaramulu K. a 15 spoluautorů: *Adv. Mater.* 33, 2004560 (2021).
76. Šedajová V. a 10 spoluautorů: *Energy Environ. Sci.* 15, 740 (2022).
77. Zaoralová D., Hrubý V., Šedajová V., Mach R., Kupka V., Ugolotti J., Bakandritsos A., Medved' M., Otyepka M.: *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 4764 (2020).
78. Gu W., Yushin G.: *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* 3, 424 (2014).
79. Gogotsi Y., Simon P.: *Science* 334, 917 (2011).
80. Simon P., Gogotsi Y.: *Acc. Chem. Res.* 46, 1094 (2013).
81. Jin H. a 11 spoluautorů: *Angew. Chem., Int. Ed.* 58, 2397 (2019).
82. Li H., Tao Y., Zheng X., Luo J., Kang F., Cheng H.-M., Yang Q.-H.: *Energy Environ. Sci.* 9, 3135 (2016).
83. Li Z., Gadipelli S., Li H., Howard C. A., Brett D. J. L., Shearing P. R., Guo Z., Parkin I. P., Li F.: *Nat. Energy* 5, 160 (2020).

V. Šedajová^a, A. Bakandritsos^{a,b}, and M. Otyepka^{a,c} (^a Palacký University Olomouc, Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Czech Advanced Technology and Research Institute (CATRIN), Olomouc, ^b Technical University of Ostrava, Nanotechnology Centre, Centre of Energy and Environmental Technologies, Ostrava, ^c Technical University of Ostrava, IT4Innovations, Ostrava, Czech Republic): **Covalently Functionalized Graphene Derivatives as Active Electrode Materials for Supercapacitors**

Research efforts for supercapacitor electrode materials have become increasingly important due to the high demand for long-lasting, high-performing and environmentally friendly portable energy storage devices. Graphene-based materials and their hybrids have been shown to be very promising candidates for meeting these requirements. This short review summarizes recent advances in the development of graphene derivatives and focuses in particular on materials derived from graphite fluoride. Covalent graphene derivatives belong to a progressive class of highly efficient materials with tailorable structural and physicochemical properties that can be adapted to meet specific capacitive charge storage requirements, and, thus, enhance the most effective development of the energy storage field.

Keywords: supercapacitor, graphene, fluorographene, derivative, energy



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoli média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.