

# Primjena grafenskog papira kod cink-ionskih hibridnih superkondenzatora

---

Cvetić, Martin

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:801007>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martin Cvetić

Primjena grafenskog papira kod cink-ionskih hibridnih  
superkondenzatora

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

doc. dr. sc. Jozefina Katić

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Zagreb, rujan 2020.

*Veliko hvala mojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, prenesenom znanju, kao i na susretljivosti i uloženom trudu i vremenu kroz strpljiv i topao pristup, koji su mi pomogli u izradi diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se mag. appl. chem. Magdaleni Kralj za provedena XRD mjerenja na Zavodu za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković.*

*Također se zahvaljujem i cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnoj radnoj atmosferi tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju i podršci koju su mi pružali tijekom mog školovanja, a posebno što su mi omogućili sve što mi je za to vrijeme bilo potrebno, i mnogo više od toga.*

## SAŽETAK

Superkondenzatori se ističu velikom specifičnom snagom koju mogu isporučiti što im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije. Glavni nedostatak im je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s galvanskim člancima. S druge strane, galvanski članci pak posjeduju malu specifičnu snagu. Iz tog razloga pažnju privlače hibridni superkondenzatori, odnosno asimetrični superkondenzatori gdje je jedna elektroda napravljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem odnosno grafena, a druga od materijala kod kojeg se odvija faradejska reakcija odnosno od cinka.

U ovom radu provedena je priprema grafenskog papira koji je korišten u izradi dva hibridna superkondenzatora: *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator te *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator. rGO papir je okarakteriziran XRD metodom, FTIR spektroskopijom te je ispitana njegova električna provodnost. Pri tome je dokazano da je uspješno provedena elektrokemijska redukcija GO. Metode kojima su ispitane karakteristike hibridnih superkondenzatora su ciklička voltometrija (CV), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) te kronopotencijometrija (CP). Kod oba superkondenzatora su dobiveni strujni vrhovi koji pokazuju da dolazi do taloženja/otapanja cinka. *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator pokazao je specifični kapacitet od 44,48 F/g pri struji od 0,36 A/g, specifičnu energiju od 12,11 Wh/kg i specifičnu snagu od 1,26 kW/kg, dok je kod *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridnog superkondenzatora zabilježen specifični kapacitet od 47,83 F/g pri struji od 0,83 A/g, specifična energija od 13,02 Wh/kg te specifična snaga od 10,13 kW/kg.

**Ključne riječi:** ciklička voltometrija, cink, grafen, rGO papir, superkondenzator.

## **SUMMARY:**

Supercapacitors are characterised by high power density that is an advantage of supercapacitors over the batteries. The main disadvantage of supercapacitors is the small amount of energy that can be stored. For this reason, hybrid supercapacitors attract significant attention. Hybrid supercapacitors contain one electrode made of a capacitive material such as graphene, and the other electrode made of a material in which faradaic reaction takes place such as Zn.

In this work, the graphene paper was used in order to assemble two hybrid supercapacitors: *Zn plate/rGO paper* hybrid supercapacitor and *rGO paper-Zn/rGO paper* hybrid supercapacitor. rGO paper was characterized by XRD method, FTIR spectroscopy and its electrical conductivity was determined. It was proven that the electrochemical reduction of GO was successfully carried out. Methods used to examine the characteristics of hybrid supercapacitors were cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronopotentiometry (CP). For both supercapacitors were obtained characteristic current peaks, which indicate that zinc deposition/dissolution takes place. Zn plate/rGO paper hybrid supercapacitor showed specific capacitance of 44.48 F/g at the constant current of 0.36 A/g, specific energy of 12.11 Wh/kg and specific power of 1.26 kW/kg, while rGO paper-Zn/rGO paper hybrid supercapacitor showed specific capacitance of 47.83 F/g at the constant current of 0.83 A/g, specific energy of 13.02 Wh/kg and specific power of 10.13 kW/kg.

**Keywords:** cyclic voltammetry, graphene, rGO paper, supercapacitor, zinc.

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Grafen .....	2
2.1.1. Struktura grafena .....	3
2.2. Grafitov i grafenov oksid.....	4
2.3. Redukcija grafenova oksida .....	7
2.3.1. Toplinska redukcija .....	7
2.3.1.1. Redukcija uz klasično zagrijavanje .....	7
2.3.1.2. Redukcija uz mikrovalno i ksenonovo zračenje.....	8
2.3.2. Kemijska redukcija.....	9
2.3.2.1. Redukcija ekstraktom lista masline.....	10
2.3.3. Elektrokemijska redukcija.....	11
2.4. Grafenski papir .....	15
2.5. Uvod o superkondenzatorima.....	17
2.5.1. Općenito o kondenzatorima.....	17
2.5.2. Superkondenzatori.....	20
2.5.2.1. Podjela superkondenzatora.....	21
2.6. Cinkove elektrode u izvorima energije.....	24
2.7. Metodologija .....	26
2.7.1. Ciklička voltometrija (CV).....	26
2.7.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	28
2.7.3. Kronopotencimetrija (CP) .....	31
2.7.4. Kronoamperometrija (CA) .....	32
2.7.5. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke.....	33
2.7.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	36
3.1. Sinteza grafena Hummersovom metodom .....	36
3.2. Dobivanje papira od grafenovog oksida metodom vakuum filtracije .....	40
3.3. Elektrokemijska redukcija sloja grafenova oksida.....	41
3.4. Ispitivanje električne provodnosti GO i rGO papira .....	42
3.5. Ispitivanje svojstava GO i rGO papira metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.....	43

3.6. Rendgenska difrakcijska analiza rGO papira (XRD).....	44
3.7. Priprema GC/rGO elektroda.....	44
3.8. Izrada hibridnog superkondenzatora .....	46
3.8.1. Zn pločica/rGO papir hibridni superkondenzator .....	46
3.8.2. rGO papir-Zn/rGO papir hibridni superkondenzator .....	49
3.9. Ispitivanje superkondenzatora metodom cikličke voltametrije (CV) .....	51
3.10. Ispitivanje superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).....	52
3.11. Punjenje/praznjenje hibridnog superkondenzatora metodom kronopotencijometrije ..	52
4. REZULTATI.....	54
4.1. Priprema GC/rGO elektroda i depozicija cinka na GC/rGO elektrode .....	54
4.1.1. Ispitivanja provedena uz komercijalni GO.....	54
4.1.2. Ispitivanja provedena uz GO sintetiziran u laboratoriju .....	57
4.2. Sinteza i karakterizacija rGO papira .....	64
4.2.1. Sinteza papira .....	64
4.2.2. Karakterizacija GO i rGO papira metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR).....	64
4.2.3. Debljina i električna provodnost rGO papira .....	65
4.2.4. Ispitivanje rGO papira u troelektrodnom sustavu .....	66
4.2.5. Rendgenska difrakcijska analiza rGO papira .....	67
4.3. Izrada i ispitivanje hibridnih superkondenzatora .....	68
4.3.1. Zn pločica/rGO papir hibridni superkondenzator .....	68
4.3.1.1. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava GC/rGO i Zn pločica .....	68
4.3.1.2. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora Zn pločica/rGO papir.....	70
4.3.2. rGO papir-Zn/rGO papir hibridni superkondenzator .....	74
4.3.2.1. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s GC/rGO elektrodama .....	74
4.3.2.2. Ispitivanje rGO papir-Zn/rGO papir hibridnog superkondenzatora.....	77
5. DISKUSIJA.....	81
6. ZAKLJUČAK .....	92
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	94
8. LITERATURA.....	96
9. ŽIVOTOPIS .....	99

## 1. UVOD

Glavne značajke uređaja za pohranu električne energije su gustoća energije i gustoća snage. Količina energije koju uređaj može pohraniti po jedinici volumena uređaja naziva se gustoća energije, dok se gustoća snage definira kao energija koju uređaj može predati trošilu u jedinici vremena po jedinici volumena uređaja. Električna energija se može pohraniti u elektrokemijske spremnike i pretvornike energije gdje spadaju i superkondenzatori koji se još nazivaju i elektrokemijski kondenzatori. Oni se ističu velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti što im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije. Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s galvanskim člancima. U svrhu povećanja količine uskladištene energije kod superkondenzatora, istražuju se različiti aktivni materijali među koje se ubraja i grafen.

Grafen osigurava dobru električnu provodnost aktivnog materijala te visok stupanj poroznosti što značajno može povećati količinu uskladištene energije u odnosu na ostale ugljične materijale. Skladištenje naboja u grafenu se temelji na nabijanju/izbijanju elektrokemijskog dvosloja te se stoga teži ka razvoju materijala velike specifične površine. Dodatno povećanje količine uskladištene energije može se postići ako se u uređaju koristi jedna elektroda kapacitivnog ponašanja te druga elektroda na kojoj se odvija faradejska reakcija. Ovaj tip uređaja se naziva hibridni superkondenzator.

Svrha ovog rada bila je prirediti cink-ionski hibridni superkondenzator u kojem je jedna elektroda od rGO papira dok je druga elektrodu od Zn. Kao Zn elektroda korišten je lim od Zn ili je cink deponiran unutar rGO papira. U oba slučaja jedna elektroda pokazuje kapacitivno ponašanje, dok se na drugoj elektrodi odvija faradejska reakcija, odnosno taloženje/otapanje cinka u otopini  $ZnSO_4$ . U ovom radu karakteristike sastavljenih hibridnih superkondenzatora određivane su metodom cikličke voltametrije (CV), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te metodom kronopotencijometrija (CP).

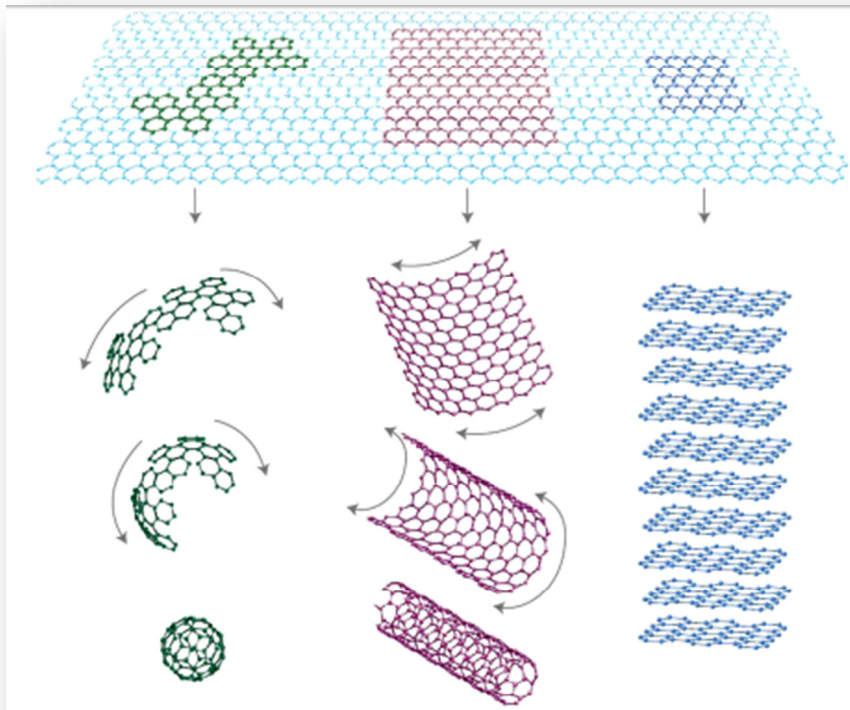


## 2. TEORIJSKI DIO

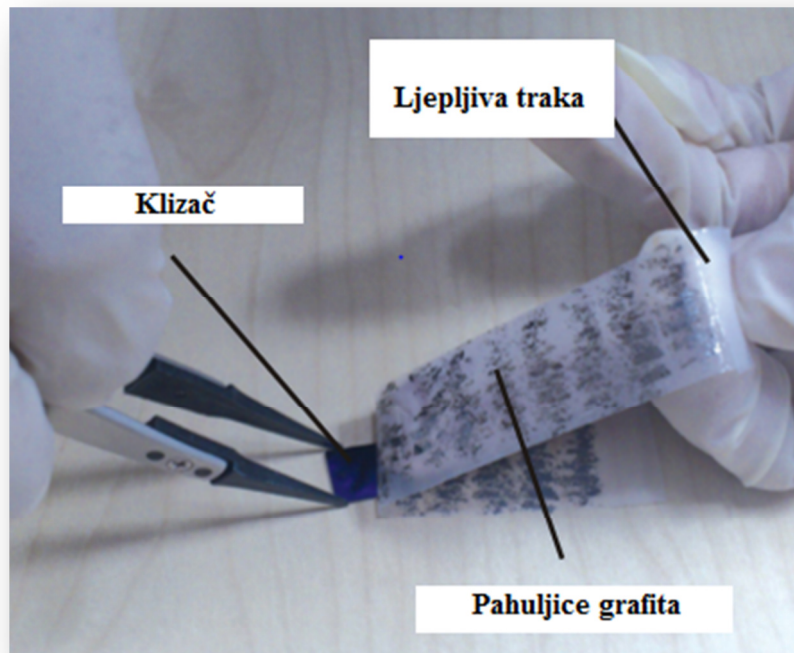
### 2.1. Grafen

Grafen (*slika 2.1*) posjeduje heksagonalnu strukturu koja se sastoji od  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika, a neki ga opisuju kao "majku" svih grafitnih ugljikovih materijala jer je upravo grafen sastavni dio ugljikovih nanocjevčica („zamotanih“ listova grafena) i grafita (složeni grafitni listovi koji su međusobno vezani Van der Waalovim silama). Grafen je istaknut sredinom 2000-ih, kada su *A. Geim* i *K. Novolosev* po prvi put izolirali i okarakterizirali grafen (bez kontaminacije heteroatomima) metodom pod nazivom “Metoda ljepljive trake” (“Scotch Tape Method”) koja je poznata kao vrlo jednostavna metoda za izoliranje grafena.<sup>1</sup>

Ovaj ugljični materijal s jednim atomskim slojem privukao je ogromnu pažnju istraživača širom svijeta zbog svojih izvanrednih svojstava poput velike površine, velikog Youngovog modula, dobre toplinske vodljivosti, izvanredne električne vodljivosti i optičke prozirnosti. Zbog ovih fascinantnih svojstava, grafen je našao svoju primjenu u gorivnim ćelijama i superkondenzatorima (pretvaranje i skladištenje energije), zatim u proizvodnji senzora, u provedbi elektrokatalize te u brojnim elektroničkim uređajima.<sup>4</sup>



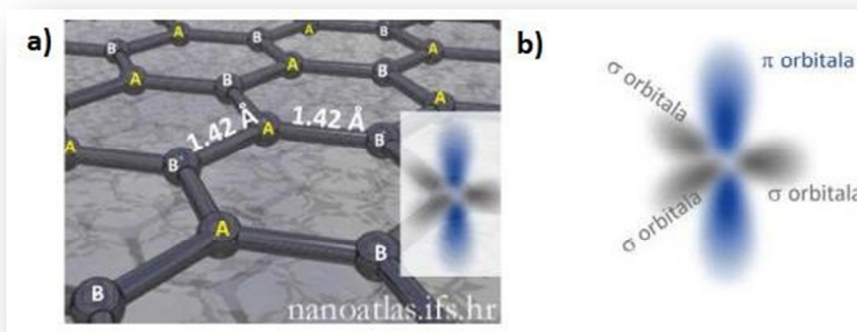
**Slika 2.1.** Fuleren (lijevo), ugljikove nanocjevčice (sredina), grafen (desno)<sup>1</sup>



Slika 2.2. „Scotchtape“ metoda <sup>1</sup>

### 2.1.1. Struktura grafena

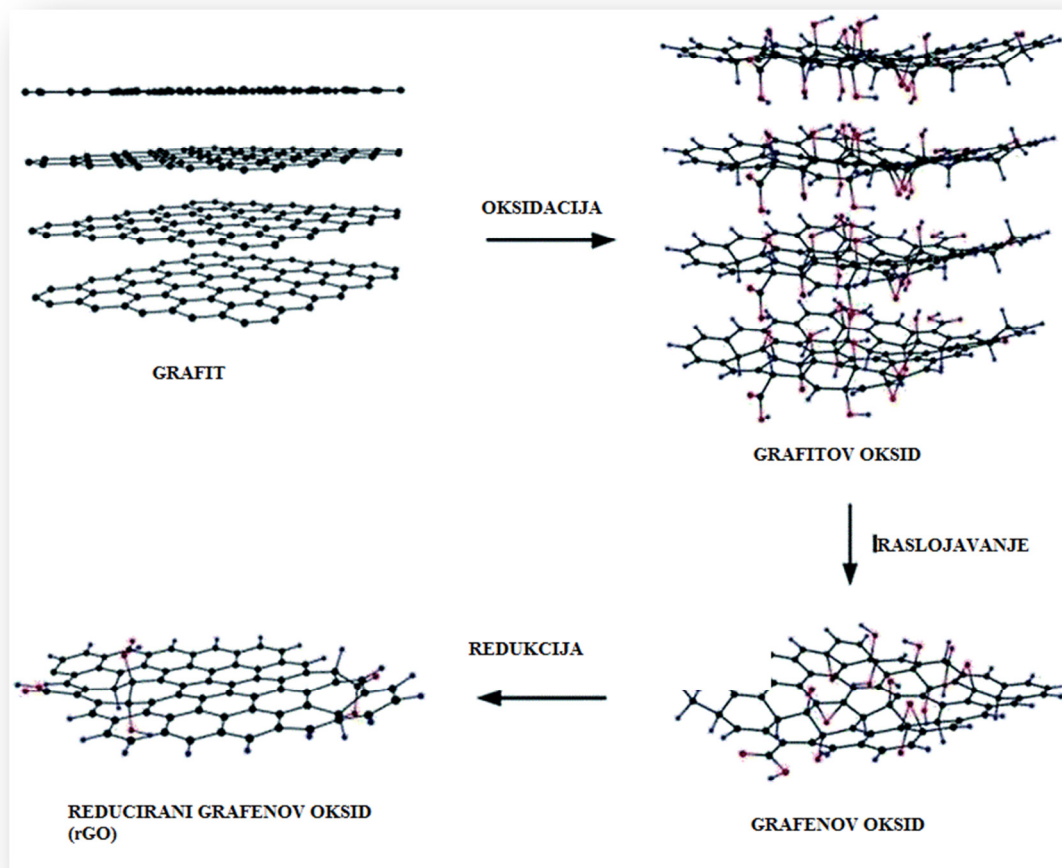
Strukturu grafena možemo matematički lako opisati ako uvedemo dvije trokutaste podrešetke, A i B (slika 2.3).  $sp^2$  orbitale, ili  $\sigma$  kako ih u vezanom stanju još zovemo, čine najčvršću poznatu kemijsku vezu, što grafen čini najčvršćim materijalom. Slobodne  $p$ , odnosno  $\pi$ , orbitale u grafenu se udružuju, tako da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine. Iz činjenice da su atomi A i B ustvari ekvivalentni, odnosno sve su to identični ugljikovi atomi, proizlazi niz privlačnih svojstava grafena koja ga čine glavnim kandidatom za primjenu u elektronici, odnosno novom koncipiranju elektronske industrije koja će se bazirati na grafenu i njemu bliskim strukturama.



**Slika 2.3. a)** Nanometarska razina grafenske strukture i **b)**  $\sigma$  hibridne orbitale koje vežu atome u grafenu te  $\pi$  orbitala<sup>2</sup>

## 2.2. Grafitov i grafenov oksid

Grafitov oksid je prvi put spomenut prije više od 150 godina te je u fokusu brojnih istraživanja iz razloga što se može upotrijebiti za isplativu masovnu proizvodnju materijala koji se temelje na grafenu. Grafitov oksid ima sličnu slojevitú strukturu kao i grafit, ali ravnina atoma ugljika u grafitovom oksidu je „obogaćena“ skupinama koje sadrže kisik, a koje ne samo da proširuju međuslojni razmak, već i same slojeve čine hidrofilnima. Ovi oksidirani slojevi mogu se eksfolirati u vodi pod umjerenim ultrazvukom<sup>3</sup> u cilju raslojavanja listova grafitova oksida i dobivanja grafenova oksida. Ako eksfolirani listovi sadrže samo jedan ili nekoliko slojeva atoma ugljika poput grafena, ti listovi su nazvani grafenovim oksidom (GO). Najatraktivnije svojstvo GO je da se može (djelomično) reducirati u grafen uklanjanjem skupina koje sadrže kisik i potom regeneracijom konjugiranih dvostrukih veza (slika 2.4).<sup>3</sup>



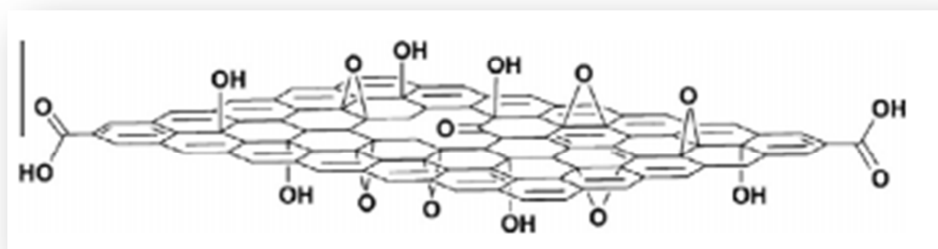
Slika 2.4. Shematski prikaz dobivanja grafena iz grafita <sup>10</sup>

Trenutno se GO priprema uglavnom prema metodi koju su 1958. godine predložili *Hummers i Offeman*, pri čemu se oksidacija grafita u grafitov oksid provodi obradom grafita bez vode mješavinom koncentrirane sumporne kiseline, natrijevog nitrata i kalijeveg permanganata. Iako su tijekom vremena predložene neke izmjene, glavna strategija pripreme GO je nepromijenjena. Kao rezultat toga, ova metoda se naziva Hummersova metoda. <sup>3</sup>

Prvi korak u sintezi GO u stabilnoj koloidnoj suspenziji započinje oksidacijom grafita u grafitov oksid. Nakon toga se grafitov oksid raslojava u vodi u pojedinačne GO listove kako bi se dobila vodena GO koloidna suspenzija. Trenutno su Hummersova metoda i modificirana verzija ove metode najčešće korištene metode za oksidaciju grafita. Sve ove metode uključuju oksidaciju grafita u prisutnosti jakih oksidansa u kiselom mediju. U Hummersovoj metodi, grafit se oksidira pomoću  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{NaNO}_3$  u koncentriranoj  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kako bi se dobio grafitov oksid. *Kovtyukhova i sur.* razvili su modificiranu verziju Hummersove metode za proizvodnju jače oksidiranog grafita, koji uključuje preoksidaciju grafita pomoću  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  u  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

U drugoj studiji, *Marcano i sur.* unaprijedili su ovu metodu primjenom  $\text{KMnO}_4$  sa smjesom koncentrirane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u omjeru 9:1. Opseg oksidacije grafita, koji se obično kvantificira C/O atomskim omjerom, varira ovisno o primijenjenim postupcima, reakcijskim uvjetima i vrsti grafita koji je upotrijebljen. <sup>4</sup>

Iako je prvi puta dobiven prije više od jednog stoljeća, precizna kemijska struktura GO još uvijek nije sasvim jasna, no ono što je poznato je da je to složena kemijska struktura s djelomično amorfnim karakterom. Nekoliko ranijih istraživanja predložilo je strukturne modele GO s pravilnom rešetkom sastavljenom od diskretnih ponavljajućih jedinica. Općeprihvaćeni model GO koji su predložili *Lerf i Klinowski* je nestohiometrijski model <sup>3</sup> (slika 2.5), a prikazuje hidroksilne i epoksi skupine kao dominantne funkcionalne skupine koje se nalaze uglavnom na bazalnoj ravnini GO listova, dok se karbonilna i karboksilna skupina smještaju na rubove. <sup>4</sup>



**Slika 2.5.** Lerf-Klinowski model GO <sup>4</sup>

Vodljivost GO uglavnom se zasniva na mreži konjugiranih dvostrukih veza karakterističnih za grafitnu rešetku. Vezanje kisikovih skupina razbija konjugiranu strukturu i lokalizira p-elektrone što rezultira smanjenjem mobilnosti elektrona kao i smanjenjem same koncentracije  $\pi$  elektrona. Iako postoje konjugirana područja u GO, električna provodnost je blokirana nepostojanjem „probijajućih putova“ između  $\text{sp}^2$  ugljikovih atoma koji bi omogućavali klasični transport elektrona. Prisutne kisikove skupine i oštećenja na rešetki modificiraju strukturu grafena i djeluju kao snažni centri koji utječu na električni transport. Redukcija GO ne odnosi se samo na uklanjanje skupina koje sadrže kisik vezan na grafen i uklanjanje drugih defekata rešetke, već je također usmjerena na oporavak mreže konjugiranih dvostrukih veza. Ove promjene u strukturi rezultiraju poboljšanjem električne provodnosti i ostalih svojstava grafena.

## 2.3. Redukcija grafenova oksida

Posljedica oksidacije grafita su oštećenja i promjene u mreži konjugiranih dvostrukih veza, odnosno prevođenje određenih ugljikovih atoma iz  $sp^2$  u  $sp^3$  hibridizaciju te vezivanje kisikovih skupina. GO kao takav djeluje kao električni izolator. Deoksigenacija GO potrebna je za obnavljanje mreže konjugiranih dvostrukih veza što rezultira porastom električne provodnosti grafenskog materijala. Međutim, ne očekuje se da rezultirajući grafenski materijali pokazuju jednako kvalitetna električna svojstva kao netaknuti grafen, a razlog tome je nemogućnost potpunog uklanjanja kisikovih skupina.<sup>4</sup> Razlikuje se nekoliko metoda redukcije GO.

### 2.3.1. Toplinska redukcija

#### 2.3.1.1. Redukcija uz klasično zagrijavanje

GO se može reducirati toplinskom obradom. U početnim fazama istraživanja grafena, brzo zagrijavanje ( $> 2000$  °C/min) obično se koristilo za raslojavanje grafitnog oksida i dobivanje grafena. Mehanizam raslojavanja uglavnom je iznenadna ekspanzija razvijenih plinova CO ili CO<sub>2</sub> u prostore između grafenskih listova tijekom brzog zagrijavanja grafitnog oksida. Naglo povećanje temperature rezultira raspadanjem funkcionalnih skupina koje sadrže kisik, a koje su pričvršćene na ugljičnoj ravnini, na plinove koji stvaraju ogroman pritisak između složenih slojeva.<sup>3</sup>

Raslojeni listovi se mogu izravno nazvati grafenom (ili kemijski dobiveni grafen), a ne GO, što znači da se postupkom brzog zagrijavanja ne raslojava samo grafitov oksid, već se pri povišenoj temperaturi reduciraju i funkcionalne kisikove skupine. Ovaj dvostruki učinak čini termičku metodu dobrom strategijom za dobivanje velikih količina grafena. Međutim, ovaj postupak omogućuje dobivanje malih i naboranih listova grafena. To je uglavnom posljedica toga što se razgradnjom skupina koje sadrže kisik uklanjaju i atomi ugljika, što grafenske listove dijeli na manje dijelove i rezultira njihovim izobličenjem. Primjetan učinak toplinske energije je i strukturno oštećenje grafenskih listova uzrokovano oslobađanjem ugljičnog dioksida. Otprilike 30% mase grafitovog oksida gubi se tijekom procesa, ostavljajući iza sebe defekte na cijelom listu. Oštećenja neizbježno utječu na električna svojstva te električnu provodnost grafenskih listova koja ima tipičnu srednju vrijednost 10–23 S/cm koja je mnogo niža od vrijednosti savršenog grafena.<sup>3</sup>

Osim temperature žarenja, važna je i atmosfera u kojoj se provodi redukcija GO. Budući da se koncentracija kisika drastično povećava pri visokim temperaturama, tijekom žarenja potrebno je ukloniti kisik. Kao rezultat, redukcija žarenjem obično se provodi u vakuumu, u inertoj ili u atmosferi s reducensom. *Becerril i sur.* reducirali su GO filmove toplinskim žarenjem na 1000 °C i utvrdili da je kvalitetan vakuum (<105 Torr) ključan za dobivanje grafena, inače se filmovi mogu brzo izgubiti reakcijom sa zaostalim kisikom u sustavu. Isti uvjet treba uzeti u obzir i u inertoj atmosferi. Stoga se dodaje reducirajući plin poput H<sub>2</sub> koji troši zaostali kisik u atmosferi. Nadalje, zbog velike reducirajuće sposobnosti vodika pri povišenim temperaturama, redukcija GO može se provesti pri relativno niskoj temperaturi u atmosferi H<sub>2</sub>. *Wu i sur.* izvijestili su da se GO može dobro reducirati na 450 °C tijekom 2 sata u smjesi Ar/H<sub>2</sub> (1:1) s rezultirajućim omjerom C/O od 14,9 i vodljivošću 10<sup>3</sup> S/cm. *Li i sur.* izvijestili su da žarenje GO u amonijaku pri niskom tlaku (2 Torr NH<sub>3</sub>/Ar (10% NH<sub>3</sub>)) može dovesti do istodobnog dopiranja dušikom i redukcije GO.<sup>3</sup>

Može se zaključiti kako je visokotemperaturno žarenje vrlo učinkovito, no također je očit i nedostatak. Prije svega, visoka temperatura znači veliku potrošnju energije i kritične uvjete za obradu. Nadalje, ako se provodi redukcija GO filma, zagrijavanje mora biti dovoljno sporo da se spriječi širenje strukture i raslojavanje filma. S druge strane, sporo zagrijavanje čini proces toplinske redukcije GO dugotrajanim.<sup>3</sup>

### **2.3.1.2. Redukcija uz mikrovalno i ksenonovo zračenje**

Zagrijavanje GO obično se provodi toplinskim zračenjem. Kao alternativa, neki nekonvencionalni načini zagrijavanja su mikrovalno zračenje (MWI i foto-ozračenje).<sup>3</sup>

Glavna prednost MWI u odnosu na uobičajene metode zagrijavanja je jednoliko i brzo zagrijavanje uzorka. Tretiranjem praha grafitovog oksid u komercijalnoj mikrovalnoj pećnici, reducirani grafenov oksid može se lako dobiti unutar 1 min pri sobnim uvjetima.<sup>3</sup>

Svjetlosna redukcija samostojećih GO filmova može se postići pomoću ksenon svjetiljke kakva postoji na kameri fotoaparata. Energija koju emitira ksenonova svjetiljka na bliskoj udaljenosti (<2 mm: 1 J/cm<sup>2</sup>), može osigurati toplinsku energiju potrebnu za zagrijavanje GO (debljine 1 μm) preko 100 °C što bi trebalo biti više nego dovoljno za iniciranje reakcije

deoksigenacije, i sugerira da bi svjetlosna radijacija mogla dovesti do većeg stupnja redukcije GO.<sup>3</sup>

### 2.3.2. Kemijska redukcija

Redukcija kemijskim reagensima temelji se na kemijskim reakcijama sredstva koje služi kao reducens za GO. Obično se redukcija može postići pri sobnoj temperaturi ili umjerenim zagrijavanjem. Kod kemijske redukcije zahtjev za opremom i okolišem nije toliko kritičan kao kod termičkih tretmana što ovu metodu čini jeftinijim i lako dostupnim načinom masovne proizvodnje grafena.<sup>3</sup> Dobiveni produkt se naziva reducirani grafenov oksid (rGO). Redukcija grafitovog oksida hidrazinom korištena je prije otkrića grafena, dok su o upotrebi hidrazina za dobivanje grafena prvi izvijestili *Stankovich i sur.* Ova izvješća otvaraju put prema jednostavnom načinu masovne proizvodnje grafena. Kao rezultat toga, hidrazin je prihvaćen kao dobar kemijski reagens za redukciju GO. Redukcija hidrazinom i njegovim derivatima, npr. hidrazin hidratom i dimetilhidrazinom, može se postići dodavanjem tekućih reagensa u vodenu disperziju GO. Kad se osuši, dobiva se električki provodljivi crni prah s omjerom C/O oko 10. Najveća vodljivost rGO filmova proizvedenih isključivo redukcijom hidrazinom je 99,6 S/cm, pri čemu je omjer C/O oko 12,5. Nedostatak ove metode je činjenica da dolazi do aglomeracije rGO listova zbog povećanja njihove hidrofobnosti. Da bi se spriječila aglomeracija grafena, moguće je provesti redukciju GO uz zadržavanje koloidnog stanja u vodi dodavanjem topljivih polimera kao površinski aktivnih tvari, ili amonijaka za promjenu naboja rGO listova. rGO listovi suspendirani u koloidnim otopinama mogu se upotrijebiti za dobivanje makroskopskih struktura jednostavnim postupcima poput filtracije.<sup>3</sup>

Metalni hidridi, npr. natrijev hidrid, natrijev borhidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) i litij-aluminij-hidrid, prihvaćeni su kao jaki reducensi u organskoj kemiji. Oni pokazuju blagu do vrlo jaku reaktivnost s vodom koja je glavno otapalo za raslojavanje i disperziju GO. Međutim, bez obzira na to, pokazalo se da je  $\text{NaBH}_4$  djelotvorniji od hidrazina za redukciju GO. Iako polako hidrolizira u vodi, ovaj proces je kinetički dovoljno spor tako da svježe nastala otopina učinkovito djeluje na redukciju GO.  $\text{NaBH}_4$  je najučinkovitiji u redukciji C = O skupina, ali ima nisku do umjerenu učinkovitost u redukciji epoksi skupina i karboksilnih kiselina, dok alkoholne skupine zaostaju nakon redukcije. *Gao i sur.* predložili su dodatni tretman s koncentriranom sumpornom kiselinom (98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na 180 °C nakon redukcije s  $\text{NaBH}_4$  kako bi se dodatno pospješio učinak redukcije GO. C/O omjer na rGO u dvostupanjskoj obradi je oko 8,6, a vodljivost proizvedenog rGO praha iznosi oko 16,6 S/cm.<sup>3</sup>



Askorbinska kiselina je korištena u novije vrijeme kao redukcijski agens za GO što se smatra idealnim nadomjestkom hidrazina. *Fernandez-Merino i sur.* otkrili su da GO reduciran pomoću askorbinske kiseline postiže omjer C/O od oko 12,5 i vodljivost od 77 S/cm, što je usporedivo s GO reduciranim pomoću hidrazina. Pored toga, askorbinska kiselina ima veliku prednost zbog svoje netoksičnosti za razliku od hidrazina te veću kemijsku stabilnost s vodom od  $\text{NaBH}_4$ . Nadalje, redukcijom u koloidnom stanju izbjegnuta je aglomeracija rGO listova što nije slučaj kod redukcije provedene hidrazinom.<sup>3</sup>

*Pei i sur. i Moon i sur.* izvijestili su o još jednom jakom reducirajućem reagensu za GO, jodovodičnoj kiselinu (HI). Dvije neovisne studije navode slične rezultate redukcije, gdje su dobiveni sljedeći rezultati: omjer C/O kod rGO oko 15, a vodljivost rGO filmova oko 300 S/cm te se može zaključiti kako su oba rezultata znatno bolja u usporedbi s rezultatima dobivenim redukcijom pomoću prethodno spomenutih kemikalija. Redukcija GO pomoću HI provodi se u koloidnoj otopini, ali ju je moguće provesti i na prahu ili filmu GO, i to čak pri sobnoj temperaturi.<sup>3</sup>

Ostali reducensi mogu biti hidrokinon, pirogalol, vruće jake bazične otopine (KOH, NaOH), hidroksilamin, urea i tiourea. Međutim, ovi reagensi imaju tendenciju da su inferiorni u usporedbi s jakim reducensima poput hidrazina,  $\text{NaBH}_4$  i HI.

#### **2.3.2.1. Redukcija ekstraktom lista masline**

Masline kao i proizvodi dobiveni od maslina poznati su kao vrijedan izvor prirodnih fenolnih spojeva koji pokazuju antioksidacijska svojstva. Najjače antioksidacijsko djelovanje zabilježeno je za hidroksitirozol, oleuropein, pinoresinol, ligstrozid i tirozol. Velike količine otpadnih voda nastaju na području Sredozemlja tijekom procesa proizvodnje maslinovog ulja, i stoga se otpadne vode mogu također koristiti kao ekonomski i ekološki održivo, odnosno jeftino redukcijsko sredstvo.<sup>28</sup>

Redukcija se provodi pri temperaturi od 80 °C u prisutnosti fenolnih spojeva iz ekstrakta lista masline i otpadnih voda. Redukcija se provodi pri pH = 7 i pH = 10 u prisutnosti fenolnih spojeva, a pri pH = 10 u slučaju korištenja pročišćenih otpadnih voda.<sup>28</sup>

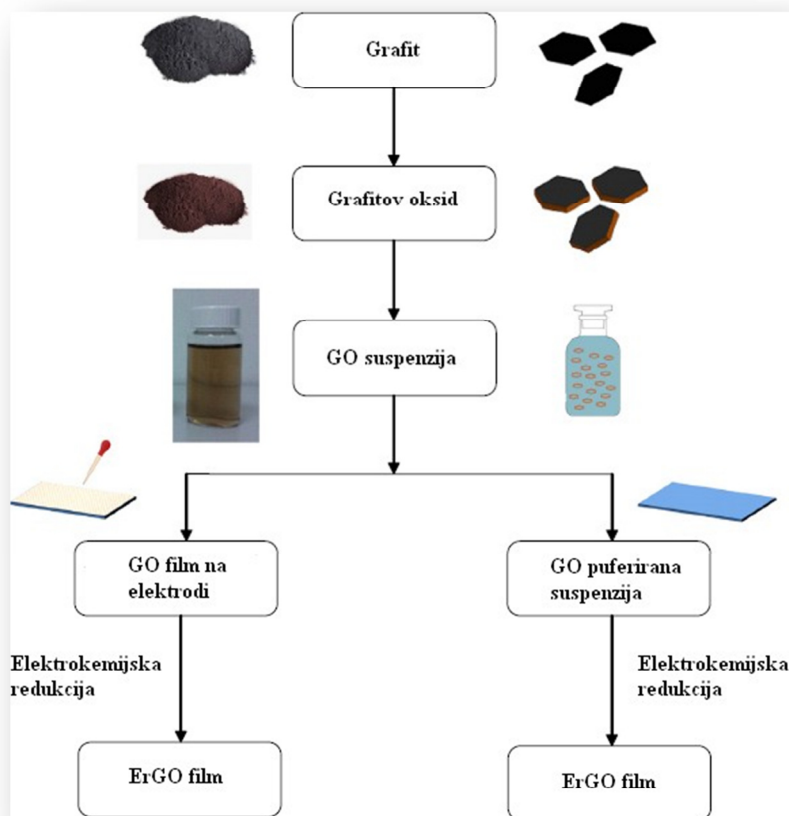
### 2.3.3. Elektrokemijska redukcija

Metoda koja je obećavajuća za redukciju GO oslanja se na elektrokemijsko uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina. Elektrokemijska redukcija GO listova ili filmova može se provesti u normalnoj elektrokemijskoj ćeliji pomoću vodene otopine pufera na sobnoj temperaturi. Redukcija obično ne treba posebno kemijsko sredstvo, a uglavnom je postignuta izmjenom elektrona između GO i elektroda. Prednost elektrokemijske redukcije u odnosu na kemijsku je nekorištenje opasnih redukensa (npr. hidrazina) i sprječavanje nastanka nusprodukata.<sup>3</sup>

Nakon taloženja tankog filma GO na podlogu (staklo, plastika, ITO, itd.), inertna elektroda se postavi nasuprot filmu u elektrokemijskoj ćeliji i tijekom punjenja ćelije dolazi do redukcije. *Ramesha i Sampath* utvrdili su metodom cikličke voltametrije u rasponu potencijala od 0 do 0,1 V (u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu) prema GO-modificiranoj elektrodi u 0,1 M otopini KNO<sub>3</sub>, da redukcija GO počinje na 0,6 V i dostiže svoj maksimum na 0,87 V.<sup>3</sup>

*Zhou i sur.* su izvijestili o najboljem učinku redukcije elektrokemijskom metodom. Elementarnom analizom rGO dobiven je omjer C/O od 23,9, a vodljivost dobivenog rGO filma iznosi približno 85 S/cm. Također su ustanovili da potencijal potreban za postizanje redukcije kontrolira pH vrijednost puferske otopine. Niska vrijednost pH povoljna je za redukciju GO, pa su autori predložili da u reakciji sudjeluju H<sup>+</sup> ioni.<sup>3</sup>

Elektrokemijska redukcija GO može se provesti na dva različita načina, u jednom i u dva koraka, kao što je prikazano na *slici 2.6*.



**Slika 2.6.** Shematski prikaz elektrokemijske redukcije GO

Kod elektrokemijske redukcije u jednom koraku, listovi GO se izravno elektrokemijski reduciraju iz vodene koloidne suspenzije u prisustvu puferskog elektrolita kako bi se proizveli tanki slojevi rGO na površini elektrode. Postupak elektrokemijske redukcije može se provesti cikličkom voltametrijom (CV), linearnom rastavnom voltametrijom (LSV) ili režimom s konstantnim potencijalom u standardnom troelektrodnom sustavu na sobnoj temperaturi. Smatra se da se elektrokemijska redukcija odvija na način da GO listovi uz elektrodu prihvaćaju elektrone, pri čemu se formiraju netopljivi listovi rGO koji se pričvršćuju izravno na površinu elektrode. Prema *Liu i sur.*, elektrodepozicija se odvija zbog razlike u topljivosti između GO i rezultirajućeg rGO u vodenom elektrolitu.<sup>4</sup>

Elektrokemijskom redukcijom u dva koraka prvo se tanki film GO taloži na površini elektrode koja djeluje kao podloga, a zatim se osuši kako bi se dobila elektroda prevučena GO. Nakon toga se ta elektroda podvrgava elektrokemijskoj redukciji pomoću standardnog elektrokemijskog sustava s tri elektrode u prisutnosti odgovarajućeg pufera ili elektrolita.<sup>4</sup>

Iako se masovna proizvodnja grafena može postići i kemijskom redukcijom GO s različitim vrstama reducirajućih sredstava, elektrokemijski pristup ima nekoliko jasnih prednosti u odnosu na kemijski pristup. Elektrokemijska redukcija je relativno ekonomična, brza i ekološki prihvatljiva metoda za proizvodnju grafena, čime se odbacuje upotreba toksičnih i opasnih kemikalija, poput hidrazina ili dimetilhidrazina koji se koriste u postupku kemijske redukcije. Dakle, dobiveni grafen ne sadrži onečišćenja koja proizlaze iz ostataka ili suvišnih otrovnih i opasnih reducirajućih kemikalija koje zaostaju u otopini. Osim toga, elektrokemijski pristup nudi više kontroliran i učinkovit način redukcije kisikovih skupina i to jednostavnim podešavanjem potencijala elektroda. Također, kemijski pristup zahtjeva velik broj reducirajućih sredstava ili koraka da bi se postigla jednako učinkovita redukcija GO. Nadalje, nastali grafen također ima tendenciju ka aglomeraciji nakon redukcije u tekućoj fazi. Suprotno tome, elektrokemijskim pristupom može se proizvesti grafen izravno na podlogama elektroda koje se mogu upotrijebiti za specifične primjene, kao što su biosenzor te u elektrokatalizi bez daljnjih koraka ili tretmana.<sup>4</sup>

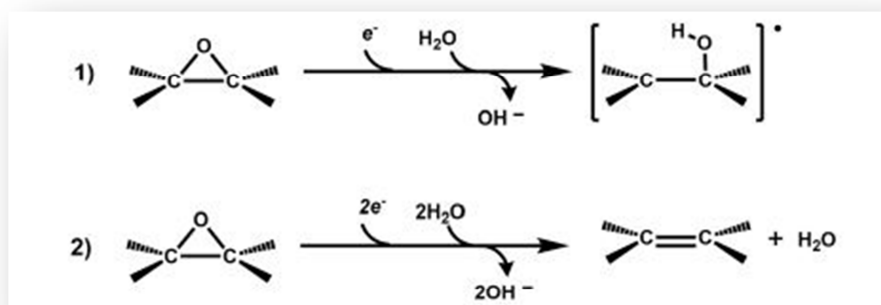
Kao što je već spomenuto, jednostavna metoda redukcije GO je upravo elektrokemijska redukcija koju je moguće koristiti za 2D i 3D grafenske materijale. Osim toga, elektrokemijska redukcija se provodi na sobnoj temperaturi, gdje se elektron koristi kao redukcijsko sredstvo koje je ekološki prihvatljivo, odnosno nema apsolutno nikakav štetan utjecaj na okoliš.<sup>5</sup>

Što se tiče pH medija u kojem se provodi redukcija, bazični uvjeti dovode do materijala s nižom koncentracijom kisikovih skupina i većim brojem ugljikovih atoma koji su  $sp^2$  hibridizirani. *Kaupila i sur.* proučavali su elektrokemijsku redukciju GO u kiselim i bazičnim elektrolitima, pri čemu je dobiven omjer C/O koji iznosi 3,4 u kiseloj i 2,0 u bazičnoj sredini pri potencijalu od -0,71 V u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu. Međutim, pri negativnom potencijalu od -1,4 V, omjer C/O dobiven u bazičnoj sredini iznosio je 4,10 što znači da je pri tim uvjetima postignut veći stupanj redukcije.<sup>6</sup>

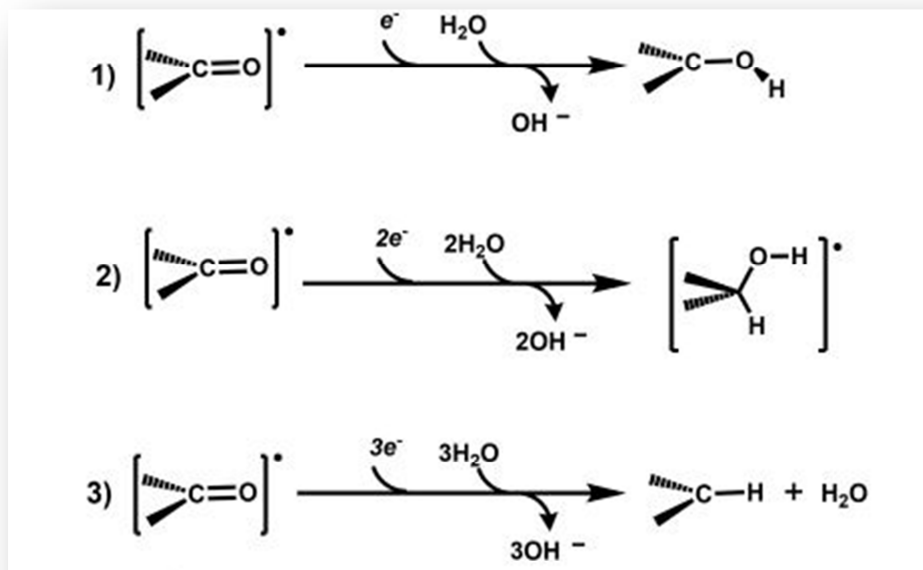
Ovo opažanje ukazuje na to da nije potrebno posezati za jako negativnim potencijalima u kiselom mediju (npr. -1,5 V) da bi se reducirao GO, budući da je reakcija povoljna u slučaju visoke koncentracije protona  $H^+$ . Međutim, u bazičnim uvjetima redukcija kisikovih funkcionalnih skupina je uspješnija kada je potencijal dovoljno negativan tj. kada su

postignute takve vrijednosti potencijala koje omogućuju elektrolizu vode (-1,5 V). U takvim uvjetima dobiveni materijali pokazuju viši omjer C/O u odnosu na materijale dobivene redukcijom u kiselom mediju, odnosno pri niskim pH. To se može objasniti većom reaktivnošću atomarnog vodika nastalog tijekom elektrolize vode u bazičnim uvjetima.<sup>6</sup>

Pored toga, usprkos velikoj efikasnosti redukcije koja je postignuta u kiselom vodenom elektrolitu (visoki omjer C/O), postignut je manji omjer  $sp^2/sp^3$  veza u odnosu na redukciju u lužnatom mediju. Prisutnost  $H^+$  u elektrolitu pogoduje uklanjanju kisikovih skupina uzastopnim reakcijama hidrogeniranja. Međutim, čini se da ove reakcije uvode i defekte koji se sastoje od  $sp^3$  domena, a javljaju se zbog hidrogenacije rubnih zona i/ili visećih veza stvorenih nakon uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina smještenih na rubovima i bazalnim ravninama. Na slici 2.7 prikazan je mehanizam redukcije epoksidne skupine, a na slici 2.8 mehanizam redukcije karbonilne skupine kod GO.<sup>6</sup>



Slika 2.7. Mehanizam redukcije epoksidne skupine<sup>7</sup>



Slika 2.8. Mehanizam redukcije karbonilne skupine <sup>7</sup>

#### 2.4. Grafenski papir

Znanstvenici su motivirani za istraživanje grafena zbog njegovih osobitih električnih svojstava kao i obećanja za buduću primjenu u nanoelektronici. Grafenski listovi zbog svojih izuzetnih toplinskih i mehaničkih svojstava i visoke električne vodljivosti također su zanimljivi kao nano blokovi za proizvodnju jedinstvenih makroskopskih materijala.

Grafen, monosloj sastavljen od  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika, privukao je veliku pažnju na raznim poljima zbog svojih izvanrednih fizičkih, kemijskih i mehaničkih svojstava, uključujući visoku optičku propusnost ( $\sim 97,7\%$ ), veliku toplinsku provodljivost ( $\sim 5000$  W/mK), veliku pokretljivost nosača naboja ( $15000$   $cm^2/Vs$  na sobnoj temperaturi), velikom Youngovom modulu ( $\sim 1,0$  TPa) i velikoj heoretičkoj specifičnoj površini ( $2630$   $m^2/g$ ). Grafen ima velike potencijale za primjenu u raznim područjima, poput senzora visokih performansi, superkondenzatora, prozirnih vodiča itd.

U posljednje vrijeme veliko je zanimanje za fleksibilnom/prilagodljivom elektroničkom opremom, poput savitljivih zaslona i nosivih uređaja. Budući da fleksibilne jedinice za pretvaranje i skladištenje energije s visokom gustoćom energije i snage predstavljaju neizostavne komponente fleksibilne elektronike, treba ih pažljivo razmotriti. Međutim, veliki je izazov proizvesti fleksibilne/savitljive uređaje koji bi poslužili kao izvor energije. To je uglavnom zbog nedostatka pouzdanih materijala koji imaju kombinaciju dobre elektronske

vodljivosti i mehaničku fleksibilnost, a koji također posjeduju visoku stabilnost u elektrokemijskim okruženjima. Kao jedan takav materijal upravo bi mogao poslužiti grafenski papir (GP) prikazan na slici 2.9. Grafenski papir je funkcionalan materijal, koji ne djeluje samo kao vodič, već i kao strujni kolektor. Jedinstvena kombinacija njegovih izvanrednih svojstava kao što su visoka mehanička čvrstoća, velika površina i vrhunska električna vodljivost čine grafenski papir obećavajućim materijalom u fleksibilnim uređajima za skladištenje energije.<sup>9</sup> Fleksibilna elektroda na bazi grafena pokazuje značajno poboljšane performanse u elektrokemijskim svojstvima, poput gustoće energije i gustoće snage. Nadalje, grafenski papir ima dulji životni ciklus u odnosu na nefleksibilnu konvencionalnu elektrodu.

11



**Slika 2.9.** Grafenski papir (GP)<sup>12</sup>

Samo nekoliko radova opisuje strategije kako dobiti vodljivi rGO papir. Izvještava se o dva različita pristupa. Prvi je izravno dobivanje rGO papira, a drugi redukcija već pripremljenog GO papira. Izravno dobivanje rGO papira, kako su opisali *Li i sur.* i *Chen i sur.*, uključuje kemijsku redukciju pojedinačnih GO listova u rGO listove u vodenoj disperziji hidrazin hidrata nakon čega slijedi protočna vakuumska filtracija. Tako se dobiva fleksibilan samostojeći rGO papir s visokom provodljivošću od oko 7200 S/m. Unatoč dobroj disperziji rGO listova u vodi, preduvjet za proizvodnju papira je vrlo uzak raspon redukcijskih uvjeta izvan kojih se odvija nepovratna aglomeracija i taloženje rGO listova te je nakon toga nemoguće dobiti homogeni papir.<sup>13</sup> Drugi način dobivanja samostojećih grafenskih filmova je filtracija otopine GO pri čemu se dobiva GO film koji se naknadno reducira.

*Ruoff i sur.* pokazali su da se listovi grafenova oksida (GO) dispergirani u vodi mogu sastaviti u dobro uređenu strukturu ultra čvrstog GO papira. GO papir je krut i jači od ostalih materijala nalik papiru, međutim nedostatak električne vodljivosti ograničava njegovu uporabu. Iako se toplinskim tretmanom GO papir može reducirati i prevesti u vodljivi oblik, struktura i mehanička svojstva ozbiljno se pogoršavaju nakon ove obrade.<sup>8</sup>

## **2.5. Uvod o superkondenzatorima**

Danas su litij ionske baterije na tržištu zastupljenije od superkondenzatora jer ih karakterizira velika gustoća energije, no zbog ograničene gustoće snage i broja ciklusa punjenja i pražnjenja, kao i ograničene količine raspoloživog litija, pokušavaju se pronaći alternativna rješenja. Upravo zbog toga znatna pažnja posvećuje se superkondenzatorima koji mogu uskladištiti manje gustoće energije u odnosu na baterije, ali su pogodni kad se zahtijevaju kratki i snažni strujni impulsi. Karakteristika superkondenzatora u velikoj mjeri ovisi o svojstvima elektrodnog materijala, kao i o izboru elektrolita. Materijal koji se komercijalno najčešće upotrebljava u superkondenzatorima je aktivni ugljik, međutim sve više se istražuju i pseudokapacitivni materijali. Oni imaju isti elektrokemijski odziv kao i aktivni ugljik, međutim princip skladištenja energije im je potpuno drugačiji. Naime, kod ugljika skladištenje naboja se temelji na formiranju elektrokemijskog dvosloja, dok se kod pseudokapacitivnih materijala skladištenje naboja temelji na faradejskim reakcijama.<sup>14</sup>

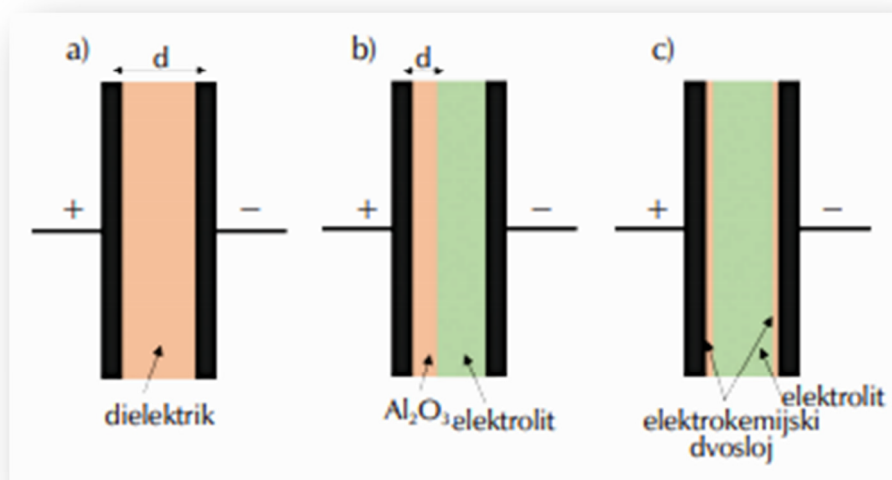
Što se tiče primjene, superkondenzatori su značajni u automobilske industriji i javnim prijevoznim sredstvima, gdje služe kao pomoćni izvor energije, ali isto tako bitni su i za skladištenje energije regenerativnog kočenja. Superkondenzatore je moguće upotrebljavati kod električnih kranova, različite prijenosne elektronike koja zahtijeva velike strujne impulse, kao i za stabilizaciju napona u vjetroelektranama, mikromrežama i električnim uređajima.<sup>14</sup>

### **2.5.1. Općenito o kondenzatorima**

Kondenzator je sustav koji se sastoji od dvije usporedne metalne ploče (elektrode) odvojene dielektrikom (izolatorom), a služi za pohranu električnog naboja, tj. električne energije. Električna energija se u kondenzatoru pohranjuje tako da se na vodljive elektrode, razdvojene dielektrikom, dovede napon prilikom čega se na jednoj elektrodi sakuplja pozitivni, a na drugoj negativni naboj. Pohrana energije u kondenzatoru je fizikalni proces i tijekom tog procesa ne dolazi do promjena u strukturi elektrodnog materijala, što omogućuje velik broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Prema načinu izrade i primjene kondenzatori se dijele na



elektrostatske, elektrolitske i elektrokemijske kondenzatore (superkondenzatore). Na slici 2.10 shematski su prikazane njihove konstrukcije.



**Slika 2.10.** Shematski prikaz a) elektrostatskog, b) elektrolitskog i c) elektrokemijskog kondenzatora (superkondenzator) <sup>14</sup>

Klasični elektrostatski uređaji koji se sastoje od dvije metalne ploče odvojene dielektrikom imaju najmanju gustoću energije u odnosu na ostale kondenzatore. Nešto veće vrijednosti gustoće energije postižu elektrolitski kondenzatori koji se najčešće sastoje od dvije aluminijske folije od kojih je jedna prekrivena tankim oksidnim slojem koji služi kao dielektrik. Komercijalni elektrostatski kondenzatori postižu kapacitete u rasponu od 5 pF do 100  $\mu$ F ovisno o vrsti dielektrika, dok komercijalni kondenzatori s aluminijevim oksidom postižu kapacitet koji se kreće u rasponu od 1  $\mu$ F do 47 mF. U odnosu na njih superkondenzatori imaju mnogo veće kapacitete (do nekoliko tisuća farada), a time i veću gustoću energije. <sup>14</sup>

Glavne karakteristike kondenzatora su specifični kapacitet,  $C_s$  (F/g), specifična energija,  $E_s$  (Wh/g) i specifična snaga,  $P_s$  (W/g). Kapacitet,  $C$  (F), je sposobnost kondenzatora da skladišti naboj i on je konstantan u određenom području napona. <sup>14</sup>

Kapacitet pločastog kondenzatora koji se sastoji od dvije usporedne vodljive ploče istih dimenzija odvojene vakuumom na udaljenosti  $d$  proporcionalan je površini ploča, a obrnuto proporcionalan njihovoj udaljenosti,

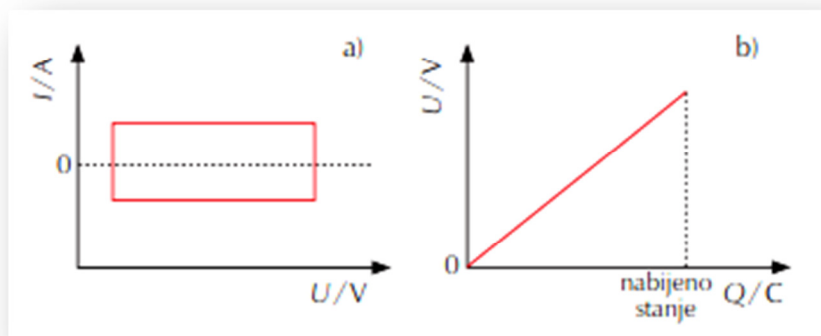
$$C = \frac{A}{d} \varepsilon_0 \quad (1)$$

gdje je  $C$  kapacitet kondenzatora (F),  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma (F/m),  $A$  aktivna površina elektrode ( $\text{m}^2$ ),  $d$  razmak između elektroda (m).<sup>14</sup>

Kada je prostor između elektroda ispunjen dielektričnim medijem, kapacitet kondenzatora izravno je razmjernan dielektričnoj konstanti ( $\varepsilon$ ) i aktivnoj površini elektroda, a obrnuto proporcionalan razmaku između elektroda ( $d$ ):

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2)$$

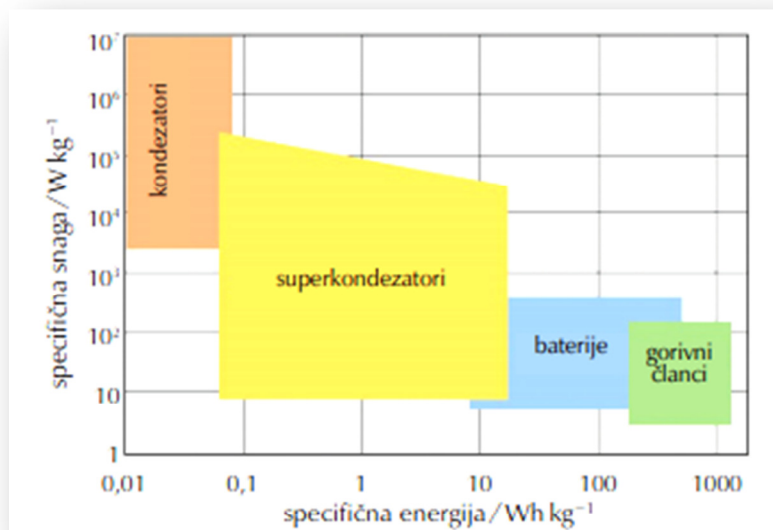
Iz jednadžbe (2) slijedi da je uz zadani dielektrik kapacitet veći što je veća aktivna površina elektroda, a razmak među njima manji. U slučaju superkondenzatora na svakoj od elektroda se formira elektrokemijski dvosloj unutar kojeg dolazi do razdvajanja naboja tako da se superkondenzator sastoji od dva serijski spojena kondenzatora. Prilikom formiranja elektrokemijskog dvosloja, vrijednost  $d$  se odnosi na debljinu dvosloja koja je nanometarskih dimenzija, što prema jednadžbi (2) znatno povećava vrijednost kapaciteta. Usto, upotreba elektrodnih materijala s poroznom strukturom povećava aktivnu površinu elektrode, što dodatno doprinosi povećanju kapaciteta. Nadalje, konstantan kapacitet znači da se naboj mijenja linearno s promjenom napona (tj. tijekom punjenja raste, a tijekom pražnjenja pada) te da je struja konstantna u određenom području napona (*slika 2.11*).<sup>14</sup>



**Slika 2.11. a)** Ovisnost struje o naponu i **b)** ovisnost napona o naboju kod superkondenzatora<sup>14</sup>

### 2.5.2. Superkondenzatori

Superkondenzatori su elektrokemijski pretvornici i spremnici energije. Prvi patent za elektrokemijski kondenzator datira iz 1957. godine kada je Becker dizajnirao kondenzator koji se sastojao od poroznih ugljikovih elektroda, a elektrolit je bila sumporna kiselina. Dobiven je kapacitet od 6 F pri 1,5 V. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća započnje značajan razvoj i komercijalna primjena superkondenzatora, ponajprije za vojne potrebe, a kasnije za primjenu u hibridnim električnim vozilima. Danas se superkondenzatori, osim za pokretanje hibridnih vozila, upotrebljavaju i za pokretanje autobusa, tramvaja, dizalica, turbina na vjetar, itd. U odnosu na baterije, superkondenzatori imaju dulji vijek trajanja tj. mogu ostvariti višestruko veći broj ciklusa punjenja/pražnjenja (>100 000). U baterijama se energija pohranjuje kao rezultat kemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama, te su ograničene na samo  $\approx 1000$  ciklusa punjenja/pražnjenja, nakon čega dolazi do ireverzibilnih promjena materijala od kojeg su načinjene elektrode. Kod superkondenzatora ne dolazi do kemijskih niti do faznih promjena aktivnog materijala, a osim toga, elektrode ne sadrže teške metale poput nikla i olova, te su u odnosu na ostale elektrokemijske izvore električne energije ekološki prihvatljiviji. Dobar pokazatelj razlike superkondenzatora s ostalim uređajima za pohranu električne energije je Ragoneov dijagram (*slika 2.12*), koji pokazuje međusobnu ovisnost specifične snage (W/kg) i specifične energije (Wh/kg). Iz dijagrama je vidljivo da baterije imaju veliku specifičnu energiju (oko 250 Wh/kg), ali i nisku specifičnu snagu (ispod 1000 W/kg). Za razliku od baterija, kondenzatore karakterizira visoka specifična snaga (oko 107 W/kg) i niska specifična energija (ispod 0,06 Wh/kg). Ako pogledamo položaj superkondenzatora u Ragoneovom dijagramu, oni se nalaze između klasičnih kondenzatora (elektrostatskih i elektrolitskih) te baterija i gorivnih članaka. U odnosu na klasične kondenzatore, superkondenzatori mogu pohraniti veću količinu energije i imaju mnogo veću snagu od baterija. Jedan od najvećih ograničenja superkondenzatora u široj primjeni je činjenica da još uvijek pohranjuju manje energije u odnosu na baterije. U novije vrijeme taj nedostatak superkondenzatora pokušava se riješiti hibridnim uređajima kod kojih je jedna elektroda slična elektrodama koje se upotrebljavaju u baterijama, dok je druga elektroda karakteristična za superkondenzatore.<sup>14</sup>



Slika 2.12. Ragoneov dijagram <sup>14</sup>

Superkondenzatori se sastoje od dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su najčešće sastavljene od strujnog kolektora na koji je nanesen aktivni materijal. Ako su obje elektrode načinjene od istog materijala, govorimo o simetričnim superkondenzatorima, u slučaju kad su elektrode načinjene od različitih materijala, riječ je o asimetričnim ili hibridnim superkondenzatorima. <sup>14</sup>

### 2.5.2.1. Podjela superkondenzatora

S obzirom na mehanizam skladištenja naboja i upotrijebljeni elektrodni materijal, superkondenzatori se dijele na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore, pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore. <sup>14</sup>

*Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori* (engl. Electric Double Layer Capacitor, EDLC) su superkondenzatori koji pohranjuju energiju tako da se formira elektrokemijski dvosloj na međufazi elektroda/elektrolit. Tijekom postupka pražnjenja superkondenzatora dolazi do izbijanja akumuliranog naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Takva elektrostatska pohrana naboja omogućuje velike brzine procesa punjenja i pražnjenja koji se može odvijati stotinama tisuća puta bez znatnih promjena količine naboja s primijenjenim potencijalom. <sup>14</sup>

Materijali koji se upotrebljavaju u elektrokemijskim dvoslojnim kondenzatorima su materijali na bazi ugljika kao što su aktivni ugljik, ugljikov aerogel, ugljikove nanocijevi, ugljikova nano vlakna te u novije vrijeme grafen i njegovi derivati.

S ciljem postizanja velikih kapaciteta, razna istraživanja usmjerena su prema kontroli specifične površine i veličine pora ugljikovih materijala te povećanju električne provodnosti. Kod tih superkondenzatora broj ciklusa punjenja i pražnjenja je veći od 100 000, a postižu snagu od 5 do 100 kW/kg te mogu uskladištiti energiju od 1 do 5 Wh/kg.<sup>14</sup>

Kod materijala koji se upotrebljavaju u *pseudokondenzatorima* unutar širokog područja potencijala odvijaju se brze i reverzibilne redoks-reakcije čiji je elektrokemijski odziv sličan onome koji se dobiva kod nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja. Upravo se zbog toga rabi naziv “pseudokapacitivni materijali”. To ujedno znači da se dobiva linearna ovisnost naboja o naponu, što inače nije karakteristika faradejskih reakcija. Ponašanje dobiveno za pseudokapacitivne materijale posljedica je specifičnih svojstava tih materijala odnosno termodinamike reakcija koje se odvijaju u materijalima. Najznačajniji predstavnici pseudokapacitivnih materijala su vodljivi polimeri (polianilin, polipirol i poli (3,4-etilendioksitiofen)) te oksidi prijelaznih metala poput RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pseudokondenzatore karakteriziraju veći specifični kapaciteti u odnosu na kapacitete koji se postižu kod EDLC, međutim specifična snaga i stabilnost su smanjene. Stoga je tijekom istraživanja vezanih uz te superkondenzatore velik izazov dizajniranje novih materijala koji posjeduju značajniju stabilnost te veću gustoću snage. Osim toga, kontinuirano se teži prema povećanju količine uskladištene energije. To se može postići kombinacijom različitih materijala, pri čemu se povećava napon odnosno širi područje potencijala unutar kojeg je određeni materijal aktivan. Šire područje aktivnosti osigurava veću količinu naboja, a samim time i veću energiju.<sup>14</sup>

*Hibridni superkondenzatori* su kombinacija EDLC i pseudokondenzatora. To su asimetrični superkondenzatori gdje je jedna elektroda napravljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem, a druga od materijala kod kojeg se odvija pseudokapacitivna reakcija. Kao što je već spomenuto kod asimetričnih pseudokapacitivnih kondenzatora, kombinacijom različitih materijala pokušava se povećati količina uskladištene energije tako da se poveća potencijalno područje u kojem je materijal aktivan. Kod kombinacije negativne elektrode od aktivnog ugljika i pozitivne elektrode od pseudokapacitivnog materijala, osim što je povećano potencijalno područje, javljaju se i dodatni efekti. Naime, pseudokapacitivni materijal najčešće ima veći kapacitet pa vrijedi  $(C_+) \gg (C_-)$ . U tom slučaju prema izrazu za superkondenzator:

$$1/C = 1/C_- + 1/C_+ \quad (3)$$

proizlazi da je  $C \approx C_-$ . U slučaju EDLC superkondenzatora, gdje su obje elektrode od ugljika  $C_+ = C_-$ , prema izrazu (3) proizlazi  $C = C_-/2$ . Stoga se može zaključiti da će sama kombinacija dvije različite elektrode dovesti do porasta ukupnog kapaciteta.<sup>14</sup>

Jedan od materijala koji se upotrebljava kao negativna elektroda je  $MnO_2$ . *Gao i sur.* sintetizirali su kompozit  $MnO_2$ /aktivni ugljik kao pozitivnu elektrodu, dok je čisti aktivni ugljik bio negativna elektroda. Naime, kompozit  $MnO_2$  i aktivnog ugljika pokazao je znatno bolju električnu provodnost u odnosu na čisti  $MnO_2$ , pa je samim time dobiven reverzibilniji odziv. Osim toga, prisustvo  $MnO_2$  znatno je povećalo vrijednosti specifičnog kapaciteta. *Zhao i sur.* pripremili su hibridni superkondenzator na bazi kompozita  $MnO_2$ -Pd-CNT-Ni pjena visokog specifičnog kapaciteta od 559,1 F/g. Hibridni superkondenzator sastavljen je od  $MnO_2$  kompozita kao pozitivne elektrode, aktivnog ugljika kao negativne elektrode te uz ionsku tekućinu kao elektrolit. Pokazalo se da je dobivena velika gustoća energije (78,4 Wh/kg) i gustoća snage (12,7 kW/kg).<sup>14</sup>

Jedna od izvedbi hibridnih superkondenzatora je kombinacija elektrode baterijskog tipa i elektrode superkondenzatora kakav je upravo sastavljen i ispitan u ovom radu. Karakteristika elektroda koje se upotrebljavaju u baterijama je da se redoks-reakcija odvija kod određenog potencijala, dok se kod pseudokapacitivnih elektroda u superkondenzatoru reakcija odvija u širokom području potencijala. S obzirom na to da jedna elektroda u navedenom slučaju ne pokazuje ponašanje tipično za superkondenzatore kod te vrste uređaja, tijekom punjenja i pražnjenja bit će dobivena karakteristika koja nije tipična za superkondenzatore. Prvi takav uređaj patentirali su *Varakin i sur.* 1995 godine. Jedan od hibridnih uređaja koji privlači pažnju znanstvenika u novije vrijeme je Zn-ion hibridni superkondenzator. Kod njega se upotrebljava Zn kao negativna elektroda, dok je aktivni ugljik pozitivna elektroda.<sup>14</sup>

Iako se kod hibridnih superkondenzatora očekuje povećanje gustoće energije, tek prelaskom na nevodene elektrolite učinjen je značajan pomak u povećanju gustoće energije zahvaljujući višim radnim naponima koje oni mogu postići. Prvi takav hibridni uređaj bio je kombinacija aktivnog ugljika i  $Li_4Ti_5O_{12}$  u acetonitrilu.<sup>14</sup>

## 2.6. Cinkove elektrode u izvorima energije

Cink i njegove legure korišteni su kao elektrode akumulatorskih baterija. Cinkove elektrode imaju vrlo visok specifični kapacitet od 820 mAh/g i jeftinije su od litijskih. Nadalje, Zn može funkcionirati u vodenom okruženju što omogućava da se u cinkovim baterijama upotrebljavaju elektroliti na bazi vode, koji su jeftiniji i sigurniji od organskih elektrolita. Cinkove elektrode pokazuju dobru reverzibilnost, veliki prenapon za razvoj vodika u kiselom okruženju. Unatoč važnim prednostima, korozija cinka u kiselom mediju i formiranje dendrita su pitanja na koja je potrebno pronaći rješenje.<sup>16</sup>

Tvorba dendrita je izazovan i težak proces koji se događa na površini cinka. Prema literaturi o punjivim cinkovim alkalnim baterijama, novonastali Zn se nastoji taložiti na dislociranim mjestima na površini elektrode, pri čemu je to linarno-difuzijski kontrolirani proces koji se mijenja u sferično-difuzijski. Dendriti su obično u obliku igle i neprestano rastu na površini Zn tijekom rada punjive baterije. Ovaj proces dovodi do kratkog spoja i oštećenja baterije. Tijekom rasta dendrita, površina anode se povećava. Stoga se korozija i ostale reakcije koje ovisne o površini ubrzavaju uslijed čega se smanjuje učinkovitost ovih baterija. Iz navedenog razloga inhibicija rasta dendrita presudan je zadatak. Prethodne studije dokazale su da se dendriti mogu uništiti malim prekomjernim punjenjem vodenih baterija, stvaranjem plina kisika koji reagira s dendritima. Međutim, plinoviti kisik stvara se na račun utroška vode, tj. vodenog elektrolita pa ova metoda nije preporučljiva. Nadalje, oksidi nastali reakcijom Zn i O<sub>2</sub> djeluju kao izolatori što ima dodatne negativne efekte na svojstva baterije. Stoga je za razvoj ovih baterija važan zadatak utvrditi učinkovitu metodu suzbijanja rasta dendrita.<sup>16</sup>

Zanimljivo je da metal-ionski hibridni superkondenzatori kombiniraju mehanizam pohrane energije karakterističan za konvencionalne superkondenzatore, što uključuje postupak brzog adsorbiranja/desorbiranja aniona, i mehanizam pohrane energije karakterističan za baterije, s faradajskim procesom praćenim interkalacijom/deinterkalacijom, premošćuju jaz između superkondenzatora i baterija. Zbog integriranih prednosti konvencionalnih superkondenzatora i baterija, metal-ionski hibridni superkondenzatori posjeduju veliku gustoću energije, a istovremeno posjeduju veliku gustoću snage kao i dobru stabilnost nakon većeg broja ciklusa punjenja/pražnjenja.<sup>15</sup>

Nedavno su *Kang i sur.* prvi put izvijestili o novoj vrsti hibridnih metal-ionskih superkondenzatora na osnovi cinkovog iona. Izrađen je korištenjem aktivnog ugljika kao katode, vodene otopine  $ZnSO_4$  kao elektrolita i metala Zn kao anode, čime su postignute maksimalne energetske gustoće od 84 Wh/kg, kao i izvrsna ciklička stabilnost sa 91% zadržavanjem kapaciteta tijekom 10 000 ciklusa. Cijena cink metalne elektrode koja je uključena u hibridni cink-ionski superkondenzator je niska, elektroda je ekološki prihvatljiva i izuzetno sigurna s velikim teorijskim kapacitetom od 823 mAh/g i niskim redoks potencijalom od -0,76 V vs SHE što je čini izuzetno atraktivnim kandidatom za razvoj fleksibilnih sustava za skladištenje energije. Međutim, prema najnovijim saznanjima, nisu dostupne studije o fleksibilnim cink-ionskim hibridnim superkondenzatorima u čvrstom stanju. Za primjer se navodi fleksibilni cink-ionski hibridni superkondenzator visokog učinka zasnovan na šupljim ugljikovim sferama koje predstavljaju katodu, poliakrilamid hidrogelu kao elektrolitu i taloženim cinkom na ugljičnoj tkanini kao anodi. Zahvaljujući velikoj površini šuplje sfere koja daje elektrodi veliki broj aktivnih mjesta i šuplju strukturu koja povećava kontaktno područje elektroda/elektrolit, fleksibilni čvrsti cink-ionski hibridni superkondenzator pruža najviši kapacitet od 86,8 mAh/g i maksimalnu gustoću energije od 59,7 Wh/kg s gustoćom snage od 447,8 W/kg. Osim toga, pokazuje izvrsnu cikličku stabilnost sa 98% zadržavanja kapaciteta tijekom 15 000 ciklusa pri gustoći struje od 1,0 A/g. Zbog fleksibilnosti elektrode i elektrolita, čvrsti fleksibilni cink-ionski hibridni superkondenzator pokazuje izvrsnu fleksibilnost pri različitim deformacija, uključujući stiskanje, uvijanje i savijanje. Zbog svojih dobrih elektrokemijskih svojstava, uporabe ekoloških materijala i mogućnosti masovne proizvodnje, kao i izuzetne fleksibilnosti i sigurnosti, čvrsti fleksibilni cink-ionski hibridni superkondenzator je obećavajuća alternativa u fleksibilnoj i nosivoj elektronici.<sup>15</sup>

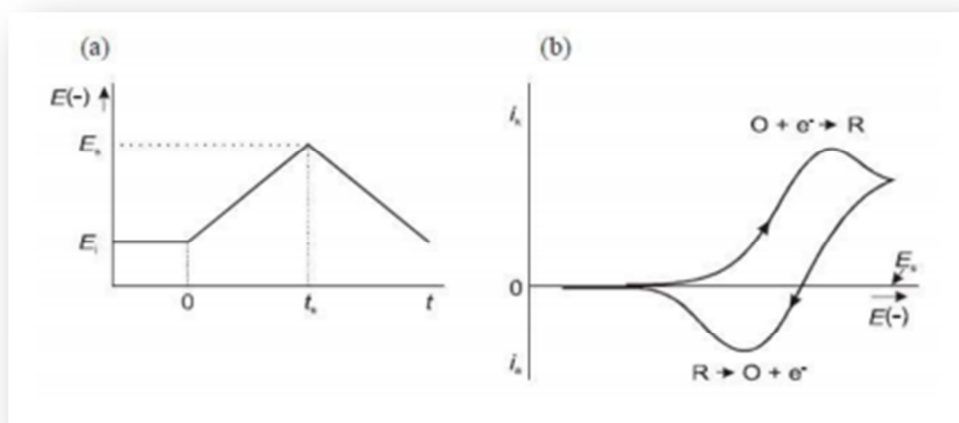


## 2.7. Metodologija

### 2.7.1. Ciklička voltametrija (CV)

Voltametrijske metode pripadaju u skupinu elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Signal odziva struja je ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Otuda i naziv voltametrija kao skraćenica za voltamper-metrija. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različit. Najprije govorimo o voltametriji u kojoj se napon kao signal pobude linearno mijenja kao funkcija vremena.<sup>17</sup>

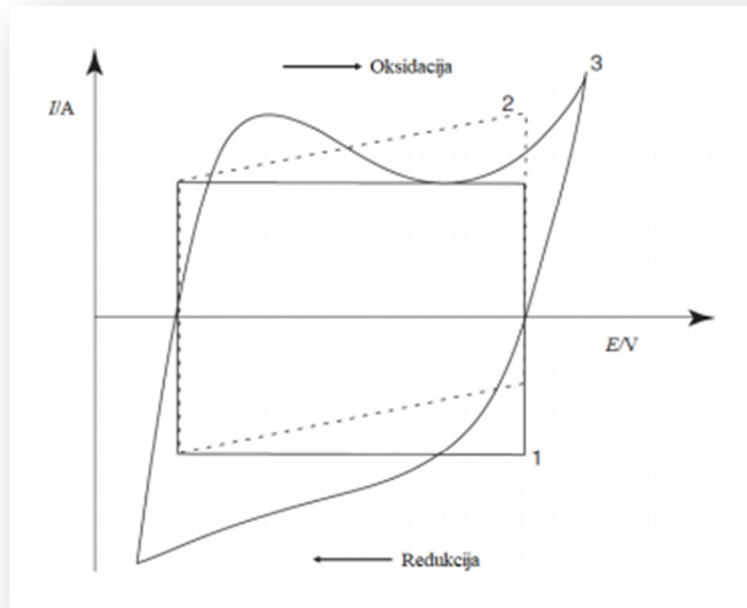
U cikličkoj voltametriji osnovni princip je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala,  $E_{poč}$ , do konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i natrag (slika 2.13 a)). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude jest elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal,  $I-E$ , krivulja (slika 2.13 b)). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, što znači da se mogu ispitivati brze i spore elektrodne reakcije.<sup>18</sup>



**Slika 2.13. a)** Signal pobude u cikličkoj voltametriji; **b)** signal odziva u cikličkoj voltametriji<sup>19</sup>

Metodom cikličke voltametrije, osim faradejskih struja, moguće je pratiti struje dobivene kao posljedica nabijanja elektrokemijskog dvosloja (slika 2.14). U navedenom slučaju dobivaju se konstantne struje s promjenom potencijala odnosno dobiva se odziv pravokutnog oblika. Ove struje se nazivaju kapacitivne struje. S obzirom da se u slučaju superkondenzatora skladištenje naboja temelji na nabijanju dvosloja, superkondenzator će tijekom polarizacije dati odziv karakterističan za elektrokemijski dvosloj. U slučaju određenih redoks reakcija kao što su reakcije nekih metalnih oksida i vodljivih polimera, također se dobiva konstantna struja s promjenom potencijala pa se ovi materijali nazivaju pseudokapacitivni materijali. Kao

posljedica prisustva otpora tijekom nabijanja elektrokemijskog dvosloja dolazi do deformacije pravokutnog odziva odnosno struja s promjenom potencijala kontinuirano raste. Kod pseudokapacitivnih materijala su dosta često uz kapacitivne struje zastupljeni i strujni vrhovi.



**Slika 2.14.** Ciklički voltamogram elektrode idealnog superkondenzatora (1), kondenzatora s unutarnjim otporom (2), pseudokapacitivnog materijala (3) <sup>21</sup>

Iz cikličkog voltamograma prikazanog na slici 2.14 moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta elektrode prema izrazu:

$$C_s = \frac{\int_{E_{poč}}^{E_{kon}} I(E) dE}{2mV(E_{kon} - E_{poč})} \quad (4)$$

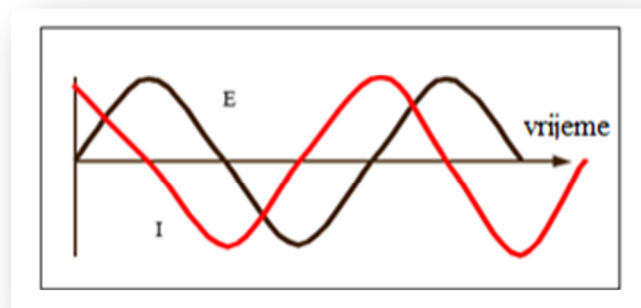
gdje je  $C_s$  specifični kapacitet, F/g,  $I$  je struja, A,  $E_{poč}$  je početni potencijal, V,  $E_{kon}$  je konačni potencijal, V,  $v$  je brzina promjene potencijala, V/s,  $m_{el}$  je masa aktivnog materijala elektrode, g. <sup>20</sup>

### 2.7.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Impedancijska mjerenja koriste kao pobudu izmjenične signale male amplitude u širokom području frekvencija. Mnogi procesi koji se odvijaju na površinama mogu dovesti do pomaka u fazi pobude u odnosu na odziv. U EIS mjerenjima sinusni val izmjeničnog napona s veličinom ( $E_0$ ) i frekvencijom ( $f$ ) se obično koristi kao pobuda. Kao odziv se bilježi struja  $I(f)$  i fazni kut  $\phi(f)$ . Omjer između napona  $E(f)$  i struje  $I(t)$  naziva se impedancija  $Z(f)$ , koja je kompleksna veličina sastavljena od realne komponente ( $Z_r$ ) i imaginarne komponente ( $Z_i$ ).<sup>22</sup>

$$Z(f) = Z_r(f) + i Z_i(f) \quad (5)$$

Slika 2.15 prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala,  $E$  kroz strujni krug i rezultirajući (AC) strujni val,  $I$ . Važno je istaknuti da se navedene dvije krivulje ne razlikuju samo po amplitudi, već su pomaknute u vremenu,  $t$ ; one su izvan faze. U slučaju prolaska izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite. U slučaju prolaska izmjenične struje kroz kondenzator, valovi će biti izvan faze, a amplitude različite.



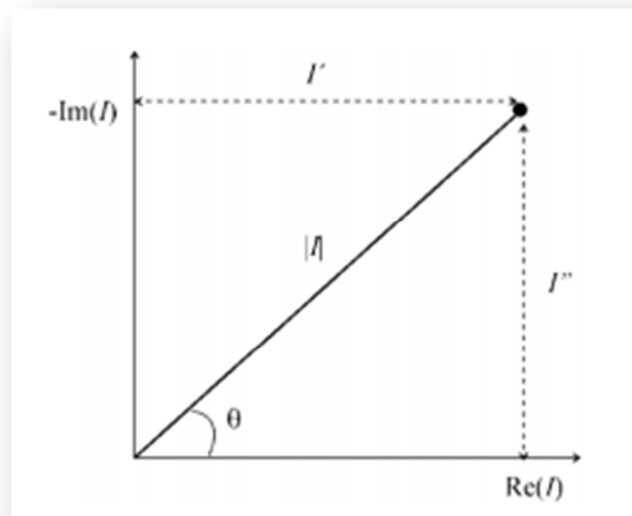
Slika 2.15. AC val za narinuti potencijal,  $E$  i rezultirajuću struju,  $I$

Sinusoidalni val struje i potencijala može se opisati relacijama:

$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \quad (6)$$

gdje je  $\theta$  fazni pomak u vremenu, a  $\omega$  kutna frekvencija.

Primjer na slici 2.16 prikazuje vektorsku analizu za rezultirajuću krivulju struje sa slike 2.15. Osi su definirane kao realna ( $I'$ ) i imaginarna ( $I''$ ) os.



**Slika 2.16.** Vektor  $I$  opisan realnom,  $I'$  i imaginarnom,  $I''$  koordinatom

Strujni vektor može se definirati kao suma njegove imaginarne i realne komponente:

$$I_{\text{uk}} = I' + I''j \quad (7)$$

gdje je  $j = \sqrt{-1}$

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili naponskog vala su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je izvan faze. Referentni val nam dozvoljava da strujni ili naponski val izrazimo kao vektore s obzirom na iste koordinatne osi, što znatno olakšava matematičko računanje s vektorima i omogućava primjenu relacije  $E = I \times Z$  da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$Z_{\text{ukupno}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (8)$$

gdje se AC vektor potencijala,  $E$  može također izraziti kompleksnim brojem:

$$E_{\text{ukupno}} = E' + E''j \quad (9)$$

Rezultirajući vektor za AC impedanciju glasi:

$$Z_{\text{ukupno}} = Z' + Z''j \quad (10)$$

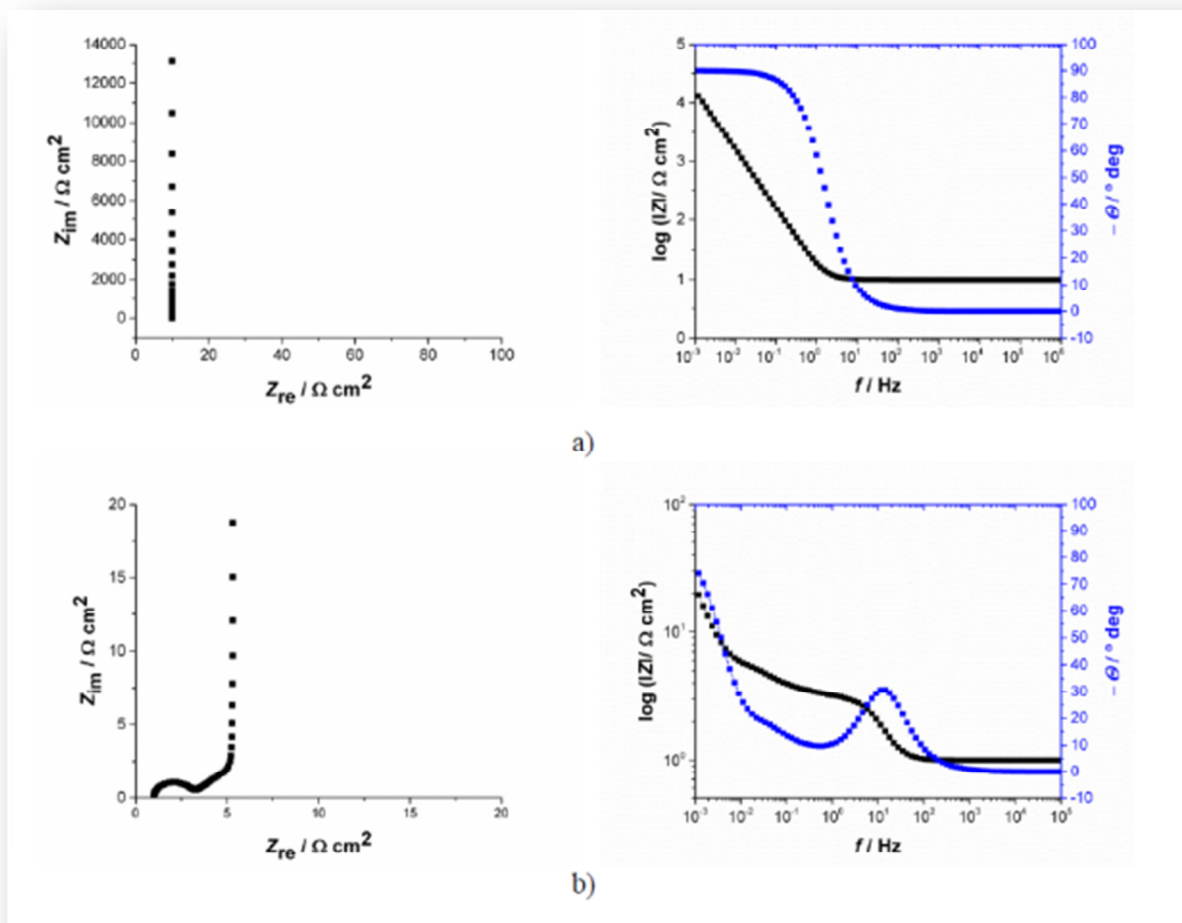
Analogno sa *slikom 2.15*, apsolutna vrijednost impedancije (duljina vektora) je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (11)$$

i fazni kut:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (12)$$

Postoje različiti načini impedancijskog prikaza, a najčešći su Nyquistov i Bodeov dijagram (slika 2.17).<sup>23</sup>

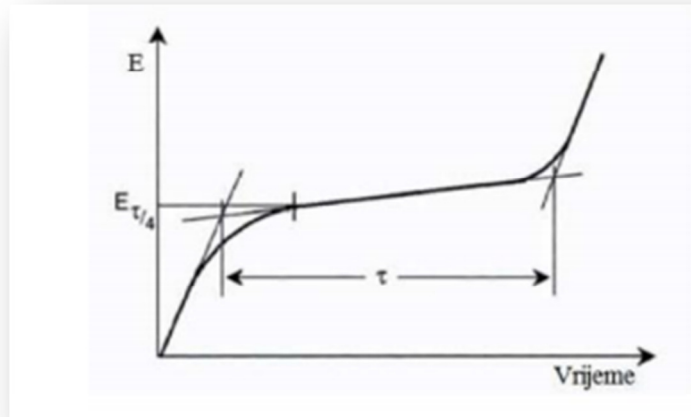


**Slika 2.17.** Nyquistov i Bodeov dijagram za jednostavne elektrokemijske sustave: a) idealni kondenzator u seriji s otpornikom, b) serijski spoj otpornika, kondenzatora i paralelne kombinacije kondenzatora i otpornika<sup>20</sup>

### 2.7.3. Kronopotencimetrija (CP)

U kronopotencimetriji (CP), napon je električna varijabla koja je kontrolirana putem galvanostata, a prati se promjena potencijala radne elektrode s vremenom. Kada se kontrolirana struja pusti kroz elektrokemijsku ćeliju, između radne i pomoćne elektrode, drastično se mijenja potencijal radne elektrode. Kako raste potencijal na međupovršini elektroda/otopina, tako se postiže određena vrijednost potencijala na kojoj počinje elektroliza elektroaktivne komponente u otopini. Kod katodnih procesa elektroaktivna vrsta u otopini prelazi u reducirani oblik pri čemu njezina koncentracija na površini elektrode pada. U isto

vrijeme formirat će se reducirani produkt, a samim time njegova koncentracija će rasti. To će prouzročiti relativno sporu promjenu potencijala elektrode sve dok koncentracija oksidirane tvari ne padne na nulu. Kad koncentracija na površini elektrode padne na nulu, mijenja se potencijal kao što je prikazano na *slici 2.18*.<sup>24</sup>

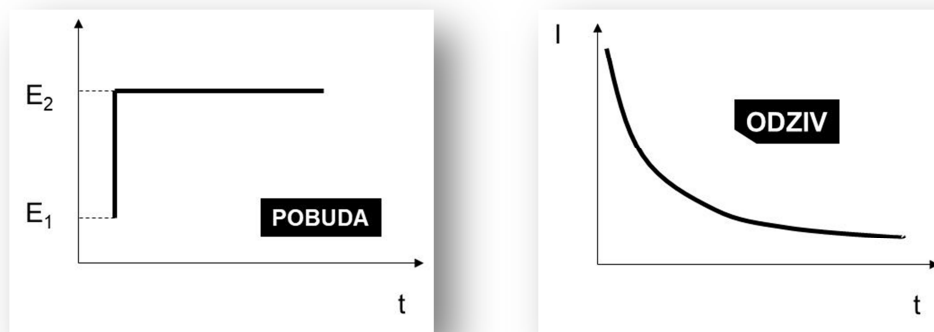


**Slika 2.18.** Signal odziva kod kronopotenciometrije<sup>24</sup>

#### 2.7.4. Kronoamperometrija (CA)

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena (*slika 2.19*). Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsni signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću padaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal  $E_2$  dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu.

25



Slika 2.19. Shema dijagrama amperometrijskog mjerenja <sup>25</sup>

### 2.7.5. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke

Mjerenje vodljivosti metodom četiri točke standardna je metoda za proučavanje električnih svojstava krutina i tankih filmova u znanosti o materijalima i poluvodičkoj industriji zbog toga što se uzorak ne treba dodatno pripremati za mjerenje, a mjerenje je visoke točnosti. Novorazvijeni materijali kao što su polimeri, tanki filmovi i biomaterijali mogu imati neka nepoznata svojstva koja će biti jedinstvena u području površinske znanosti i biološke primjene. Stoga je potrebno procijeniti električna svojstva njihove površine kako bi se moglo predvidjeti njihovo ponašanje u stvarnim situacijama. <sup>26</sup>

Postoje mnogi načini mjerenja za konvencionalne sonde od četiri točke koje se mogu svrstati u van der Pauw, kolinearni način, kvadratni način rada i dr. Najčešći način je kolinearni način rada. Koristi se sonda s četiri metalna vrha, od kojih kroz vanjska dva prolazi struja, a pad napona se bilježi između dva unutarnja vrha. Vrhovi moraju biti u ravnoj liniji i jednako udaljeni jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Na slici 2.20 prikazan je strujni krug koji predstavlja sondu. Struja,  $I$ , prolazi kroz uzorak pri čemu dolazi do pada napona ( $R \cdot I$ ). Otpornici  $R1$  i  $R2$  predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Prilikom provođenja mjerenja dolazi do pada napona  $R1I + RxI + R2I$  tako da otpori kontakata mogu imati značajan utjecaj na procjenu vodljivosti uzorka. U slučaju četiri kontakta voltmetar mjeri pad napona kao  $R3I' + Rx(I + I') + R4I'$ , gdje je  $I'$  struja u krugu voltmetra, a  $I$  struja između dva vanjska kontakta. U slučaju kad je  $I' \ll I$ , iz relacije pada napona proizlazi da će mjerenje nepoznatog otpora uzorka biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu. <sup>26, 27</sup>



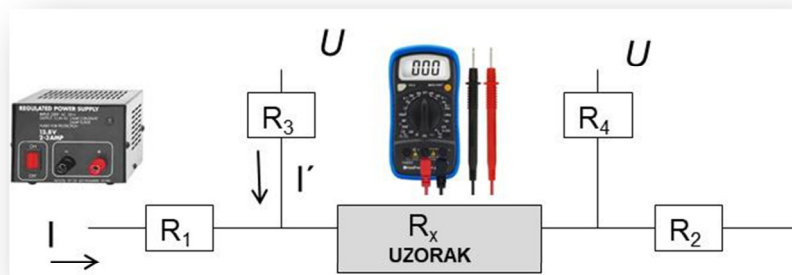
Mjerenje se izvodi pritiskom sonde na ravnu površinu uzorka tako da sva četiri vrha dodiruju uzorak. Električna otpornost,  $\rho$ , računa se iz jednadžbe:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (13)$$

gdje je  $d$  debljina sloja, m, a  $R$  izmjereni otpor,  $\Omega$ .

Električna provodnost,  $\kappa$ , je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (14)$$



**Slika 2.20.** Ekvivalentni strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke <sup>27</sup>

### 2.7.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. To je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije) ispitivanog uzorka. <sup>24</sup>

XRD analiza omogućuje određivanje razmaka između slojeva u grafitu, GO i rGO materijalima. Na temelju povećanje razmaka među slojevima grafita pri oksidaciji i smanjenja razmaka između slojeva u procesu redukcije kisikovih skupina na GO, moguće je zaključiti o dosegu oksidacije ili redukcije kao i veličini kristalita te utjecaju aglomeracije. Karakteristični difrakcijski maksimumi za grafit registriraju se pri kutu difrakcije  $2\theta = 26^\circ$ . Procesom oksidacije grafita dolazi do povećanja razmaka između slojeva grafita što se manifestira u pomaku difrakcijskog pika prema kutu  $2\theta = 11^\circ$ . Proces redukcije kisikovih skupina moguće je

pratiti pomakom difrakcijskog maksimuma prema višim kutevima difrakcije  $2\theta$  čemu je uzrok ponovno slaganje u grafitnu strukturu. Na temelju Braggovog zakona (*jednadžba 15*) i kuta difrakcije moguće je odrediti udaljenost između listova grafena u višeslojnom grafenu:

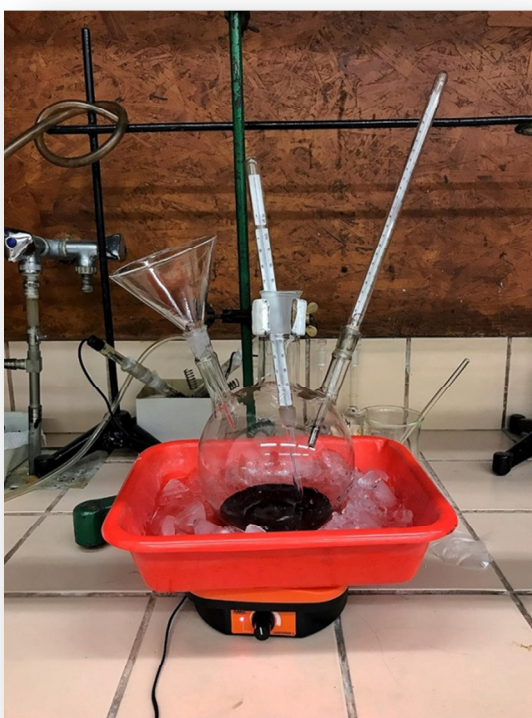
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (15)$$

gdje je  $d$  udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi,  $\theta$  je kut pri kojem je zabilježen maksimum difrakcije,  $n$  indeks plohe u kristalu na kojem se dešava difrakcija i  $\lambda$  valna duljina korištenog zračenja koja u slučaju  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) linije iznosi 0,15406 nm.<sup>29</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Sinteza grafena Hummersovom metodom

Oksidacija grafita u grafenov oksid (GO) provedena je Hummersovom metodom. Grafit je prethodno usitnjen u mlincu i prosijan sa sitom koje propušta čestice manje od 150  $\mu\text{m}$ . Odvaga od 3 g grafita i 1,5 g  $\text{NaNO}_3$  pomiješana je u Erlenmeyerovoj tikvici od 500 ml, a nakon toga je u smjesu dodano 69,0 ml 97% otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prethodno ohlađene na 0 °C. Smjesa je držana u ledenoj kupelji dok se nije postigla temperatura od približno 0 °C (*slika 3.1*). Nakon toga smjesa ostaje u ledenoj kupelji i postepeno joj se dodaje 9 g  $\text{KMnO}_4$  pazeći da pri tome temperatura ne naraste iznad 20 °C.



**Slika 3.1.** Aparatura za sintezu grafena Hummersovom metodom

Tijekom 20 minuta temperatura smjese se održava ispod 20 °C, a nakon toga se zagrije na 35 °C što se održava uz miješanje tijekom 30 minuta (*slika 3.2*). Zatim se u tikvicu postepeno dodaje deionizirana voda dok se ne postigne temperatura od 98°C (otprilike 138 mL). Postignuta temperatura se održava 10 minuta, a potom se smjesa ohladi na sobnu temperaturu.



**Slika 3.2.** Aparatura za sintezu grafena Hummersovom metodom

Tako ohlađena smjesa se izlije u 420 mL deionizirane vode i doda joj se nekoliko ml 30% otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri čemu ponovno dolazi do egzotermne reakcije uz pojavu mjehurića (*slika 3.3*).



**Slika 3.3.** Smjesa nakon dodavanja otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$

Dobivena je smjesa grafitovog oksida u kojoj ima i zaostalog neoksidiranog grafita. Smjesu je potrebno razdvojiti centrifugiranjem uz 5000 o/min tijekom 5 minuta pri čemu se neoksidirani grafit taloži na dnu epruvete (*slika 3.4*). Grafitov oksid se ispiri s 5% HCl radi prevođenja  $\text{MnO}_2$  u topivi oblik  $\text{Mn}^{2+}$  koji na taj način zaostaje u supernatantu te se uklanja iz smjese tijekom ispiranja. Postupak se ponavlja više puta, odnosno dok na vrhu epruvete zaostaje otopina žutog obojenja. Nakon što je isprano žuto obojenje smjesa se ispiri deioniziranom vodom do neutralne pH vrijednosti. Potrebno je paziti da se ne počne otapati GO što se zapaža po smeđem obojenju.



**Slika 3.4.** Uređaj za centrifugiranje

GO se dobije podvrgavanjem vodene suspenzije grafitovog oksida ultrazvučnoj obradi tijekom 2 sata na sobnoj temperaturi (*slika 3.5*). Dijalizom GO uz korištenje Spectra Por porozne membrane, okarakterizirane s veličinom pora 15 kDa, tijekom 14 dana GO se dodatno pročišćava od zaostalih iona i niskomolekularnih organskih spojeva (*slika 3.6*). Membrana unutar koje se nalazi grafenov oksid smješta se u deioniziranu vodu. Voda se mijenja svaki dan pri čemu se prati njena električna provodnost i pH na temelju kojih se može procijeniti količina zaostalih nečistoća u GO. Postupak čišćenja se ponavlja sve dok izmjerena električna provodnost destilirane vode ne pokaže vrijednost približno jednaku vrijednosti čiste

deionizirane vode. Time je dokazano da su uklonjeni niskomolekularni organski spojevi te soli ili kiseline prisutne u otopini grafenova oksida.



**Slika 3.5.** Ultrazvučna kupka



**Slika 3.6.** Dijaliza GO

Masena koncentracija pripremljene suspenzije GO određena je sušenjem 3 mL suspenzije u prethodno izvaganim posudicama. Uzorci su sušeni u vakuum sušioniku tijekom 24 sata uz podtlak 0,8 bara i 40 °C. Nakon što su se uzorci osušili, ponovno su izvagane posudice i izračunata je masena koncentracija suspenzije GO. Aritmetička sredina vrijednosti dobivenih za masenu koncentraciju iznosi  $\gamma=3,36$  g/l.

### 3.2. Dobivanje papira od grafenovog oksida metodom vakuum filtracije

Priprema sloja GO provodila se vakuum filtracijom prethodno pripremljene otopine GO na filter papiru (slika 3.7). Vrsta filter papira/membrane je polietersulfonska (PES) membrana veličine pora 0,1  $\mu\text{m}$  (1545-47-N) proizvođača Satorius Stedim Biotech. Polietersulfonske membrane koriste se za opće namjene te pružaju izvrsna svojstva zbog toga što ne pokazuju hidrofobne ili hidrofilne interakcije i obično se koriste zbog niskog onečišćenja filtrata, iznimnog fluksa i širokog raspona pH. Tijekom vakuum filtracije u Büchnerov lijevak je nakapano 2,00 ml otopine laboratorijski sintetiziranog GO, masene koncentracije 3,36 g/l čime je dobiven tanji GO papir, a na isti način nakapavanjem 6,00 ml suspenzije pripremljen je i deblji GO papir.



Slika 3.7. Aparatura za vakuum filtraciju

### 3.3. Elektrokemijska redukcija sloja grafenova oksida

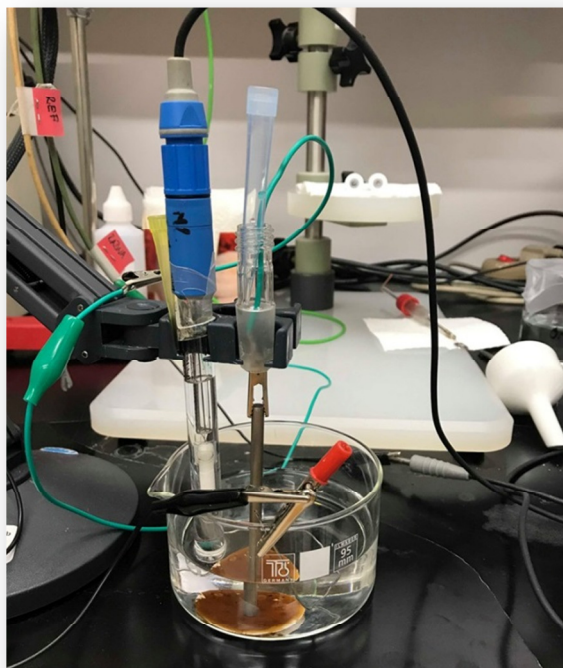
Priređena je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koja je služila kao elektrolit tijekom elektrokemijske redukcije sloja GO u elektrokemijski reducirani GO (rGO). Elektrokemijska redukcija provedena je elektrokemijskom tehnikom kronoamperometrije u otopini  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  KCl u koju je dodano nekoliko kapi 25% otopine  $\text{NH}_3$  kako bi postigli pH otopine koji iznosi 10 (slika 3.8). Kronoamperometrija se provodila u više ciklusa uz zadani potencijal od  $-1,4 \text{ V}$ .

Aparatura i troelektrodni sustav korišteni kod redukcije GO sastojali su se od:

- osobno računalo
- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- program za kronoamperometriju, model 270
- elektrokemijska ćelija

Troelektrodni sustav (slika 3.8) sastojao se od:

- radna elektroda – Ti štap ( $d=0,5 \text{ cm}$ ;  $l=9 \text{ cm}$ )
- protuelektroda – platinska žica
- referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (ZKE)

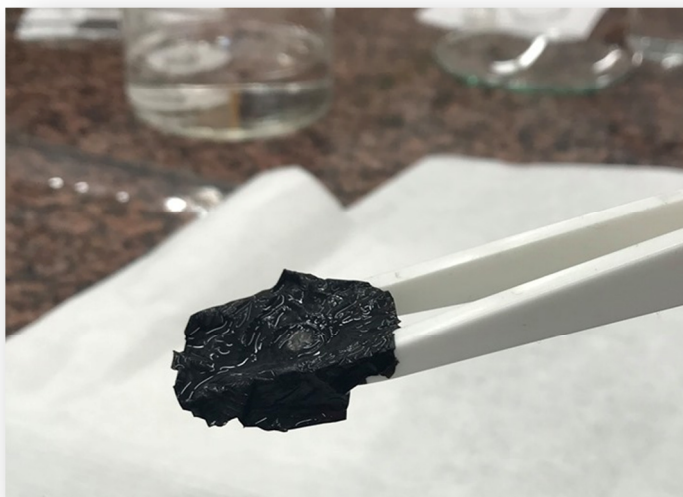


**Slika 3.8.** Troelektrodni sustav korišten za elektrokemijsku redukciju GO



Radna elektroda koja je korištena za elektrokemijsku redukciju prije svake sinteze polirana je prvo brusnim papirom oznake 400, a zatim finijim brusnim papirom oznake 600. Isprana je redestiliranom vodom i odmašćena etanolom.

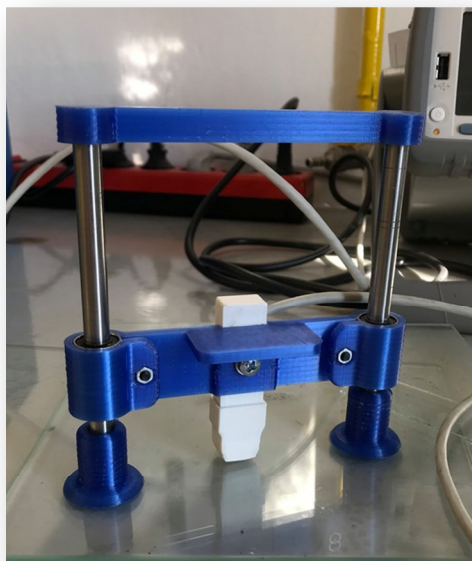
Nakon redukcije, rGO je najprije ispran u redestiliranoj vodi i potom pažljivo uklonjen s filter papira na kojem se nalazio tijekom redukcije. Dio grafenskog papira koji je korišten za izradu superkondenzatora (*slika 3.9*) smješten je u otopinu  $ZnSO_4$ , a ostatak je osušen u vakuum sušioniku. Valja napomenuti kako se u svim daljnjim ispitivanjima, kao i u superkondenzatorima, koristio samo deblji rGO papir zbog njegovih boljih mehaničkih svojstava, odnosno lakšeg rukovanja.



**Slika 3.9.** Grafenski papir

### **3.4. Ispitivanje električne provodnosti GO i rGO papira**

Električna provodnost GO i rGO papira izračunata je iz rezultata dobivenih mjerenjem električnih otpora navedenih papira. Mjerenje je provedeno pomoću uređaja Keysight 34461A koji je prikazan na *slici 3.10*. Ravnomjernim pritiskom, sva četiri vrha sonde ostvaruju ravnomjerni kontakt s ispitivanim materijalom i na uređaju se očitava izmjereni otpor. Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi.



**Slika 3.10.** Uređaj za mjerenje otpora rGO papira

Debljina slojeva izmjerena je pomoću mikrometra (*slika 3.11*) INSIZE, Digital Outside Micrometer (Series 3109).



**Slika 3.11.** Mikrometar

### **3.5. Ispitivanje svojstava GO i rGO papira metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom**

Mjerenja FTIR metodom izvedena su na spektrometru Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, u području od  $650$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.6. Rendgenska difrakcijska analiza rGO papira (XRD)

Rendgenskom difrakcijskom analizom ispitan je za uzorak rGO papira na koji je prethodno taložen Zn. Analiza je provedena na uređaju PANanalytical Aeris pri struji od 7,5 mA i naponu od 40 kV uz  $\text{CuK}\alpha$  monokromatsko zračenje. Uzorak je snimljen na sobnoj temperaturi, odnosno pri 25 °C s difrakcijskim kutom  $2\Theta = 5 - 55^\circ$  s pomakom od 0,008°/s.

### 3.7. Priprema GC/rGO elektroda

Disk elektrode od staklastog ugljika (GC), ( $A=0,07 \text{ cm}^2$ ), ispoliran je glinicom, odmašćen etanolom, potom ispran redestiliranom vodom i na kraju posušen (*slika 3.12*).



**Slika 3.12.** Disk elektrode od staklastog ugljika

Nakon toga uslijedilo je nakapavanje GO na elektrode pri čemu je korišten komercijalni grafen masene koncentracije  $\gamma = 4,0 \text{ mg/ml}$  te GO sintetiziran u laboratoriju koncentracije  $\gamma = 3,36 \text{ mg/ml}$ . Razlikujemo tri slučaja:

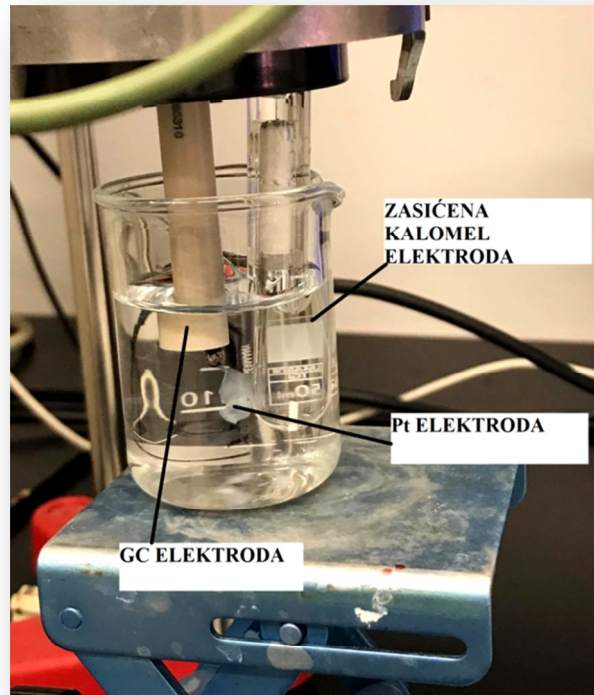
- 1) GC/GO elektroda dobivena nakapavanjem 10  $\mu\text{l}$  komercijalnog GO
- 2) GC/GO elektroda dobivena nakapavanjem 10  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO
- 3) GC/GO elektroda dobivena nakapavanjem 20  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO

Nakon nakapavanja GO na elektrode, uslijedilo je sušenje pod IR lampom (*slika 3.13*).



**Slika 3.13.** Sušenje GC/GO elektroda pod IR lampom

Nakon sušenja i hlađenja elektroda, pristupilo se redukciji nakapanog GO sloja na GC elektrodi u 0,1 M otopini KCl metodom kronoamperometrije pri čemu je nakon svake redukcije snimljen odziv metodom cikličke voltametrije. Ispitivanja su provedena u troelektrodnom sustavu u kojem je radna elektroda GC, protuelektroda Pt, a referentna elektroda zasićena kalomel elektroda (*slika 3.14*). Kronoamperometrija se provodila u rasponu potencijala od 0 do -1,4 V u trajanju od 60 sekundi. Cikločka voltametrija provedena je u rasponu potencijala od -0,8 do 0,8 V uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s.



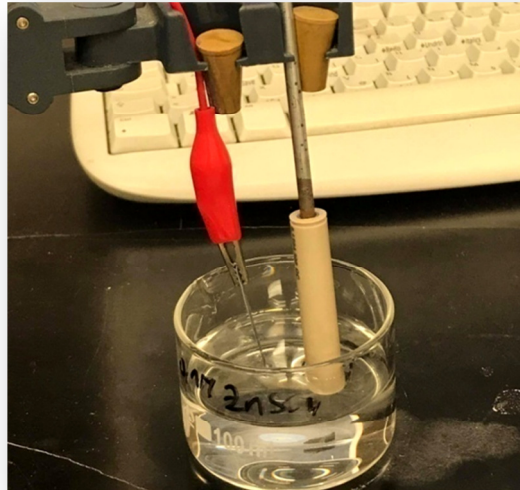
**Slika 3.14.** Troelektrodni sustav za redukciju sloja GO na GC elektrodi

### **3.8. Izrada hibridnog superkondenzatora**

Hibridni superkondenzatori priređeni su od debljeg rGO papira upravo radi njegovih boljih mehaničkih svojstava i lakšeg rukovanja u odnosu na tanji rGO papir.

#### **3.8.1. Zn pločica/rGO papir hibridni superkondenzator**

Prije same izrade hibridnog superkondenzatora, provedena su mjerenja u dvoelektrodnom sustavu koji se sastojao od GC/rGO elektrode i elektrode od Zn pločice (*slika 3.15*).

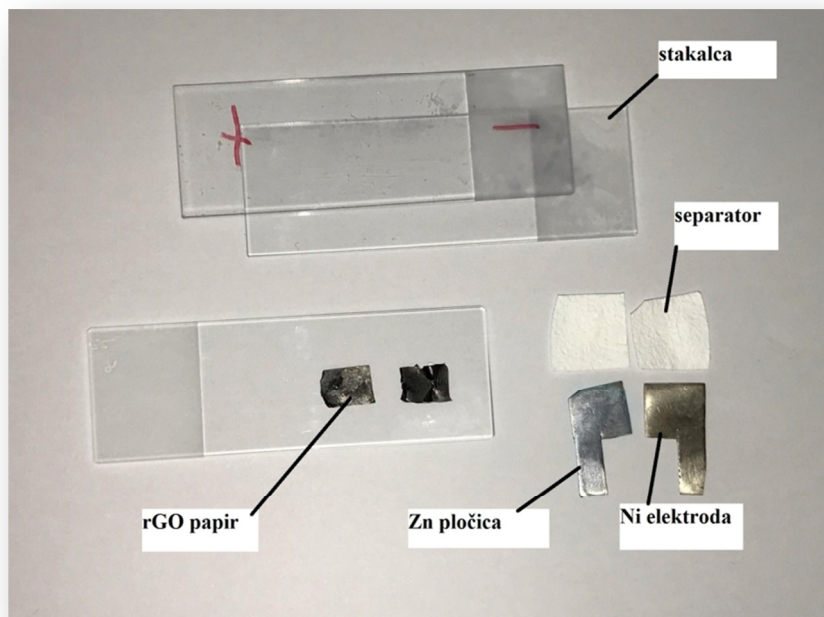


**Slika 3.15.** Dvoelektrodni sustav od GC/rGO elektrode i elektrode od Zn pločice

Nakon toga, pristupilo se izradi hibridnog superkondenzatora. Potrebni materijal za sastavljanje superkondenzatora:

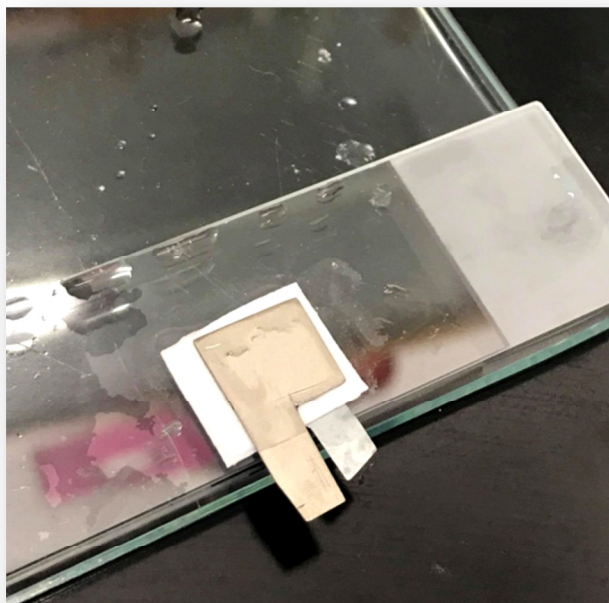
- rGO papir
- Ni strujni kolektor
- Zn pločica
- dva separatora (staklena vlakna)
- elektrolit ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$  otopina  $\text{ZnSO}_4$ )
- dva stakalca
- stezaljka

Od rGO uzorka skladištenog u  $0,1 \text{ M ZnSO}_4$  izrezan je papir približnih dimenzija,  $0,7 \times 0,9$  cm. Masa aktivnog rGO papira iznosila je  $0,28 \text{ mg}$ . Izrezana su i dva separatora, ali nešto većih dimenzija kako bi se izbjegao kontakt Ni i Zn elektrode. Na *slici 3.16* prikazani su dijelovi hibridnog superkondenzatora.



**Slika 3.16.** Dijelovi *Zn pločica/rGO papir* hibridnog superkondenzatora

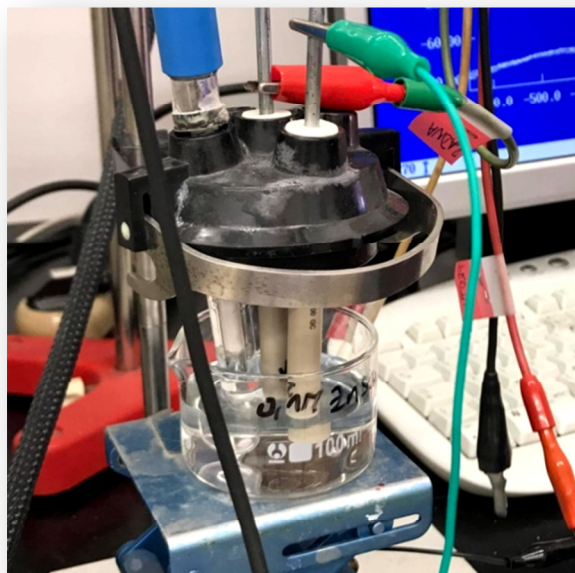
Jedan grafenski papir prenesen je direktno na Ni elektrodu, zatim je su na to postavljena dva separatora, a potom dolazi Zn pločica. Separator je navlažen elektrolitom odnosno 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ . Sastavljeni hibridni superkondenzator smješten je u „sendvič“ između dva stakalca koja su potom učvršćena stezaljkom kako bi se osigurao dobar kontakt na međufazi strujnog kolektora i rGO papira te smanjila udaljenost među elektrodama (*slika 3.17*).



**Slika 3.17.** *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator

### **3.8.2. rGO papir-Zn/rGO papir hibridni superkondenzator**

Prije same izrade hibridnog superkondenzatora, provedena su mjerenja u dvoelektrodnom sustavu koji se sastojao od dvije GC/rGO elektrode (*slika 3.18*).



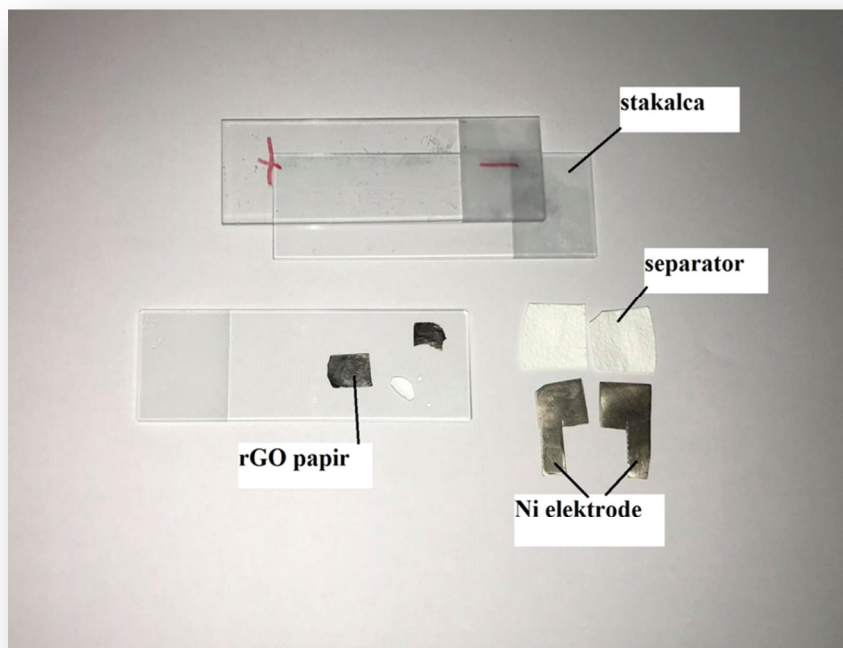
**Slika 3.18.** Dvoelektrodni sustav s dvije *GC/rGO* elektrode



Nakon toga, pristupilo se izradi hibridnog superkondenzatora. Potrebni materijal za sastavljanje superkondenzatora:

- dva rGO papira
- dva Ni strujna kolektora
- dva separatora (staklena vlakna)
- elektrolit ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$  otopina  $\text{ZnSO}_4$ )
- dva stakalca
- stezaljka

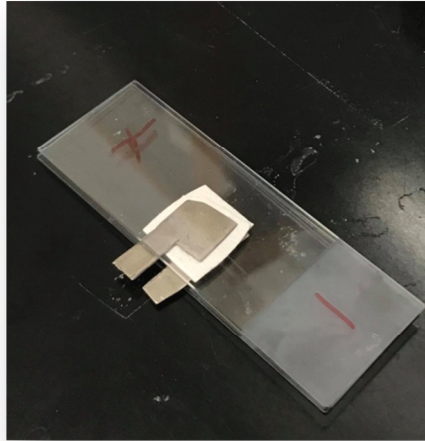
Od rGO papira skladištenog u  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$  izrezana su dva papira, jedan dimenzija  $0,7 \text{ cm} \times 0,9 \text{ cm}$ , a drugi dimenzija  $0,4 \text{ cm} \times 0,6 \text{ cm}$ . Masa aktivnog rGO papira (papir manjih dimenzija na koji je taložen cink) iznosila je  $0,06 \text{ mg}$ . Izrezana su i dva separatora, ali nešto većih dimenzija kako bi se izbjegao kratki spoj u slučaju kontakta dvaju strujnih kolektora od Ni. Na slici 3.19 prikazani su dijelovi hibridnog superkondenzatora.



**Slika 3.19.** Dijelovi *rGO* papir-Zn/*rGO* papir hibridnog superkondenzatora

Jedan grafenski papir prenesen je direktno na strujni kolektor od Ni, zatim su na to postavljena dva separatora, a potom drugi komadić grafenskog papira te na kraju dolazi Ni elektroda.

Separator je navlažen elektrolitom odnosno 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ . Sastavljeni hibridni superkondenzator smješten je, kao i prethodni kondenzator, u „sendvič“ između dva stakalca koja su potom učvršćena stezaljkom kako bi se osigurao dobar kontakt na međufazi Ni/rGO te smanjila udaljenost među elektrodama (*slika 3.20*).



**Slika 3.20.** *rGO* papir-Zn/*rGO* papir hibridni superkondenzator

### 3.9. Ispitivanje superkondenzatora metodom cikličke voltametrije (CV)

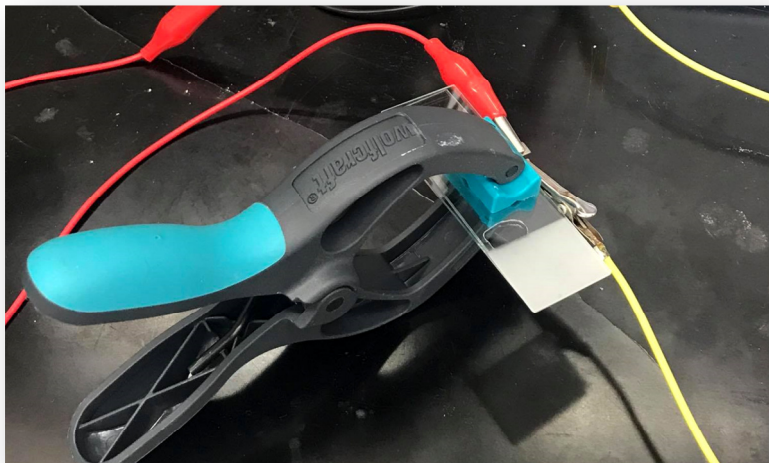
Ispitivanje metodom cikličke voltametrije je provedeno na istom instrumentu na kojem je provođena kronoamperometrija s time da je korišten program za cikličku voltametriju (model 270). Na *slici 3.21* prikazan je sastavljeni hibridni superkondenzator u tijeku ispitivanja.

A)

- Ispitivanje dvoelektrodnog sustava *GC/rGO* i *Zn pločica*
  - raspon potencijala: 0 do 1,0; 2,0; 2,5 V
  - brzina promjene potencijala: 50 mV/s
- Ispitivanje hibridnog superkondenzatora *Zn pločica/rGO papir*
  - raspon potencijala: 0 do 2,0 V
  - brzina promjene potencijala: 10, 50, 100, 200, 500 mV/s

B)

- Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s *GC/rGO* elektrodama
  - raspon potencijala: 0 do 1,8; 2,0; 2,3 V
  - brzina promjene potencijala: 50 mV/s
- Ispitivanje hibridnog superkondenzatora *rGO* papir-Zn/*rGO* papir
  - raspon potencijala: 0 do 2,0; 2,5 V
  - brzina promjene potencijala: 50 mV/s



**Slika 3.21.** Prikaz hibridnog superkondenzatora u tijeku ispitivanja metodom cikličke voltametrije

### **3.10. Ispitivanje superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)**

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristila se u ispitivanju superkondenzatora pri naponu 0,6 V, u rasponu frekvencija 100 kHz – 10 mHz i uz izmjeničnu komponentu napona od  $\pm 5$  mV. Ispitivanje je provedeno uz BioLogic SP-300 potencijostat/analizator impedancije.

### **3.11. Punjenje/pražnjenje hibridnog superkondenzatora metodom kronopotencijometrije**

Kronopotencijometrija se provodila pri uvjetima stalne struje u rasponu napona 0,6 – 2,0 V. Vrijednosti gustoća struja kod *Zn pločica/rGO* papir hibridnog superkondenzatora bile su 0,1 i 0,5 mA, dok su mjerenja kod *rGO* papir-Zn/*rGO* papir hibridnog superkondenzatora provedena uz gustoće struje od 0,05 i 0,1 mA. Za mjerenja je korišten

potencioestat/galvanostat BioLogic SP-300. Tijekom kronopotencijometrije dolazi do punjenja/pražnjenja superkondenzatora tijekom 10 ciklusa.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Priprema GC/rGO elektroda i depozicija cinka na GC/rGO elektrode

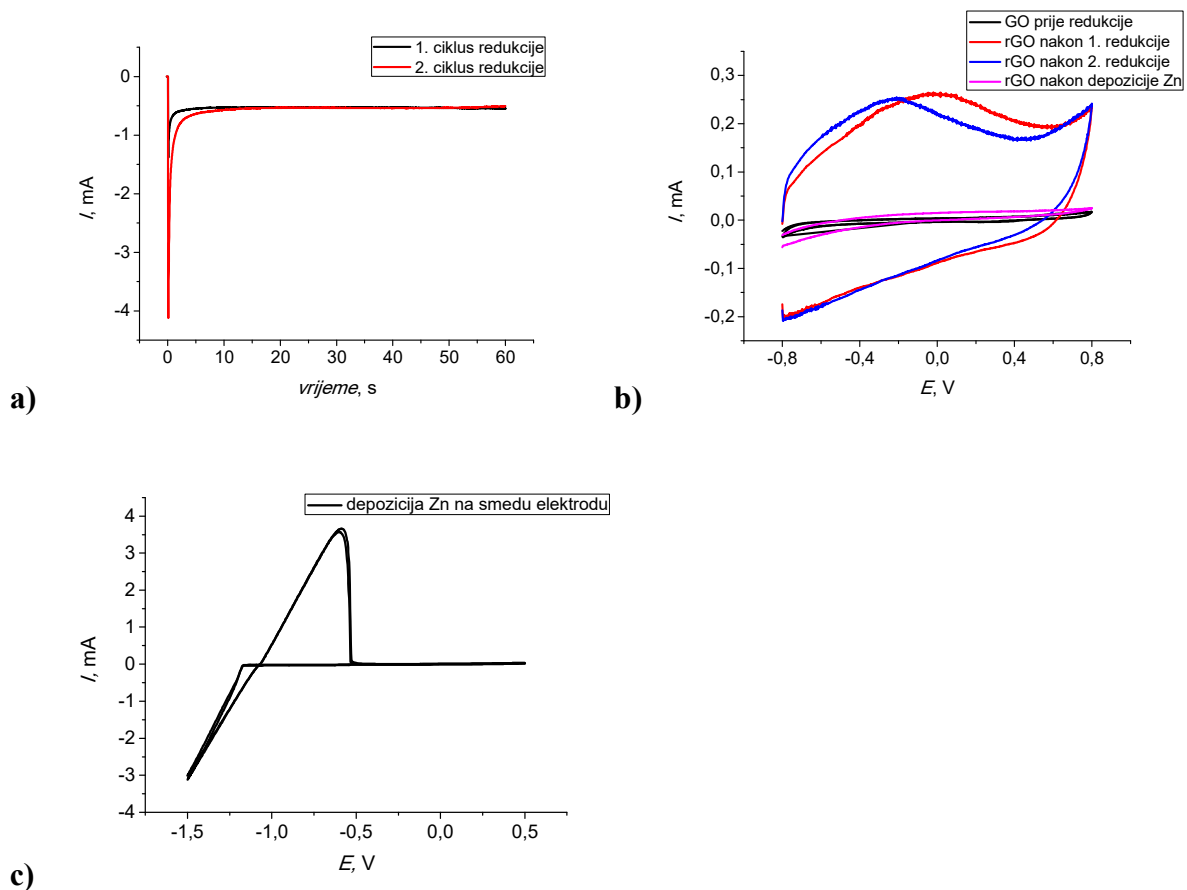
#### 4.1.1. Ispitivanja provedena uz komercijalni GO

Ispitivanja su provedena s dvije *GC/rGO elektrode*. Valja napomenuti da su u radu korištene dvije elektrode od staklastog ugljika (glassy carbon, GC) koji je ugrađen u teflonski disk. Površinska svojstva teflona u slučaju dvije elektrode su bila različita. Tako je površina jednog teflona hidrofilnija te na njoj dolazi do razlijevanja nakapane GO otopine s površine GC na teflon što nije slučaj s drugom GC elektrodom. Iz navedenog razloga debljina sloja GO ovisila je o vrsti materijala od kojeg je izrađen disk. Na obje GC elektrode nakapano je 10  $\mu\text{l}$  komercijalnog GO.

#### A) GC/rGO elektroda (tanji sloj, 10 $\mu\text{l}$ )

Na *slici 4.1 a*) prikazan je kronoamperometrijski odziv pri katodnoj polarizaciji radne elektrode odnosno GO sloja na GC elektrodi u otopini 0,1 M KCl (pH=10). Polarizacija GO sloja na GC elektrodi provedena je pri potencijalu od -1,4 V tijekom 2 ciklusa u trajanju od 60 s. Vidljivo je da se najprije javlja nagli skok struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO te posljedica nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu. U drugom ciklusu (crvena krivulja) početni skok koji odgovara nabijanju dvosloja znatno je veći što se može objasniti porastom vodljive površine u prvom ciklusu redukcije GO sloja. Na *slici 4.1 b*) prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v = 50 \text{ mV/s}$ . Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje vrlo male struje u cijelom području potencijala. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala. Može se uočiti nagli skok struje u polazu gdje postiže maksimalnu vrijednost pri 0 V nakon čega počinje padati, a zatim počinje ponovo rasti do konačnog potencijala od 0,8 V. Za razliku od anodnog dijela u kojem se uočavaju formirani maksimumi, u katodnom dijelu krivulje oni izostaju te to ukazuje na lošu reverzibilnost koja se uočava iz odstupanja cikličkog voltamograma od idealnog odziva kod kojeg se anodni i katodni dio odnose kao predmet i zrcalna slika. Plava krivulja snimljena je nakon drugog ciklusa redukcije rGO sloja te se može uočiti nagli skok struje u polazu, a maksimalna vrijednost struje postiže se već pri potencijalu od -0,2 V. Na *slici 4.1 c*) prikazana je krivulja koja odgovara depoziciji cinka na rGO sloj. Od polaznog potencijala od 0,5 V do potencijala od -1,25 V iznos struje ima približnu vrijednost nula, a nakon što potencijal prijeđe vrijednost

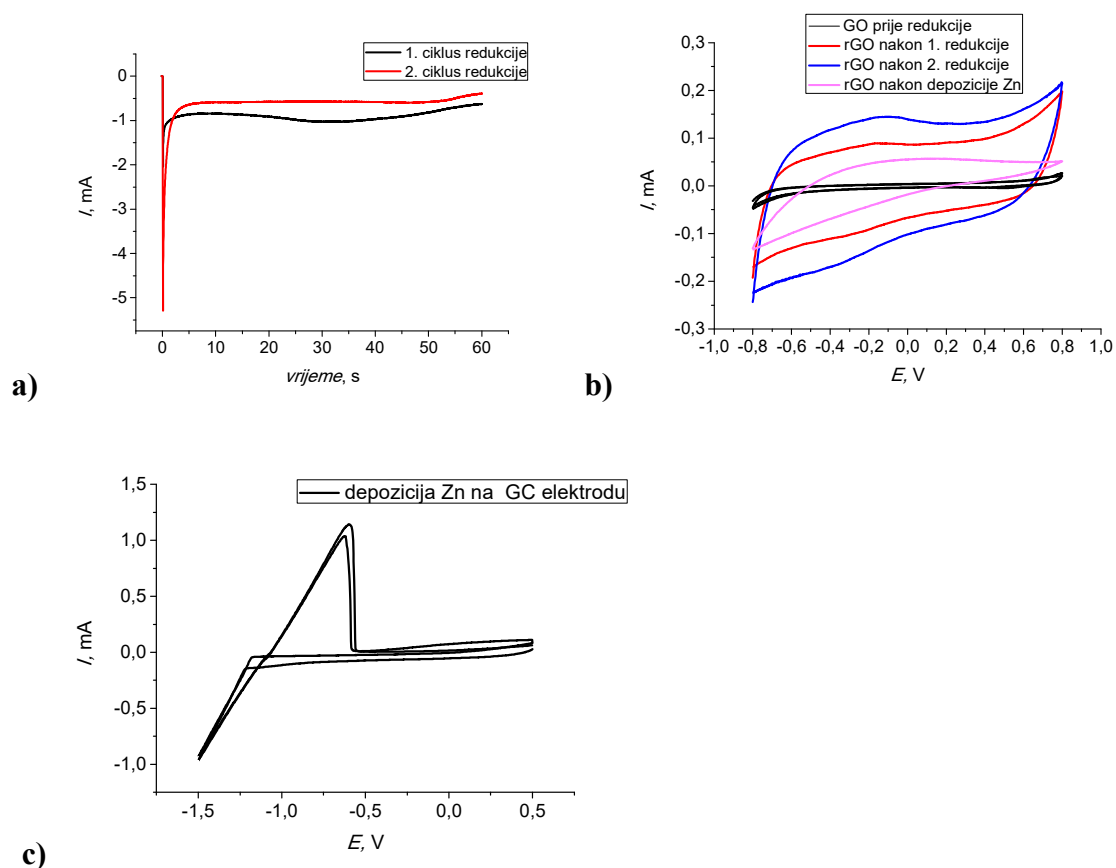
od -1,25 V struja linearno raste što je posljedica redukcije  $Zn^{2+}$  iona iz 0,1 M otopine  $ZnSO_4$ . Nakon što se dostigne maksimalni potencijal od -1,5 V u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se nakon -1,1 V javljaju anodne struje i formira se strujni vrh u anodnom dijelu voltamograma koji odgovara otapanju cinka te ukazuje i na količinu istaloženog odnosno reduciranog cinka na *GC/rGO elektrodi*. Nakon ispitivanja u 0,1 M  $ZnSO_4$  provjereno je stanje *GC/rGO elektrode* u 0,1 M KCl. Iz dobivenog cikličkog voltamograma prikazanog na *slici 4.1 b)* koji pokazuje jako male struje u cijelom području potencijala kao i kod polaznog cikličkog voltamograma *GC/GO elektrode* prije redukcije, može se zaključiti kako je moguće da se rGO sloj djelomično odlijepio od GC elektrode zbog čega je kontakt na granici faza *GC/rGO* loš.



**Slika 4.1.** **a)** kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja (tanji sloj, 10  $\mu$ l, komercijalni GO) na GC elektrodi u 0,1 M KCl pri -1,4 V; **b)** ciklički voltamogrami *GC/rGO elektrode*; **c)** depozicija Zn na *GC/rGO elektrodi* u 0,1 M  $ZnSO_4$ . Dobiveni rezultat se odnosi na GC elektrodu čiji je disk izrađen od hidrofilnog materijala (na GC formira tanji sloj rGO).

## B) GC/rGO elektroda (deblji sloj, 10 $\mu$ l)

Kao i u prethodnom slučaju, na *slici 4.2 a)* vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO te je također i posljedica nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu. U drugom ciklusu (crvena krivulja) početni skok koji odgovara nabijanju dvosloja znatno je veći što se može objasniti porastom vodljive površine tijekom prvog ciklusa redukcije GO sloja. Na *slici 4.2 b)* prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v = 50$  mV/s. Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje vrlo male struje u cijelom području potencijala kao i u prethodnom slučaju. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala. Ciklički voltamogram pokazuje nagli porast struje u polazu nakon čega struja počinje težiti konstantnoj vrijednosti što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 0,8 V. U katodnom dijelu uočava se slično ponašanje kao i u anodnom dijelu što je razlika u odnosu na prethodni slučaj sa tanjim rGO slojem. Ciklički voltamogram snimljen nakon drugog ciklusa redukcije pokazuje veće struje u cijelom području potencijala što ukazuje na postignut veći stupanj redukcije rGO. Na *slici 4.2 c)* prikazana je krivulja koja odgovara depoziciji cinka na rGO sloj. Ono što se ovdje može uočiti opisano je već u prethodnom slučaju. Usporede li se krivulje prikazane na *slici 4.1 c)* i *4.2 c)*, može se zamijetiti manja površina vrha u anodnom dijelu krivulje prikazane na *slici 4.2 c)* iz čega se zaključuje kako je u tom slučaju istaložena manja količina cinka na GC/rGO elektrodi. Nakon ispitivanja u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>, provjereno je stanje GC/rGO elektrode u 0,1 M KCl. Iz dobivenog cikličkog voltamograma prikazanog na *slici 4.2 b)* mogu se uočiti manje struje u cijelom području potencijala u odnosu na krivulje snimljene prije taloženja cinka na GC/rGO elektrodi, no u usporedbi sa tanjim rGO slojem ovdje struje ipak nisu toliko male.



**Slika 4.2.** **a)** kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja (deblji sloj, 10  $\mu\text{l}$ , komercijalni GO) na GC elektrodi u 0,1 M KCl pri -1,4 V; **b)** ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode; **c)** depozicija Zn na GC/rGO elektrodi u 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ . Dobiveni rezultat se odnosi na GC elektrodi čiji je disk izrađen od hidrofobnog materijala (na GC formira deblji sloj rGO).

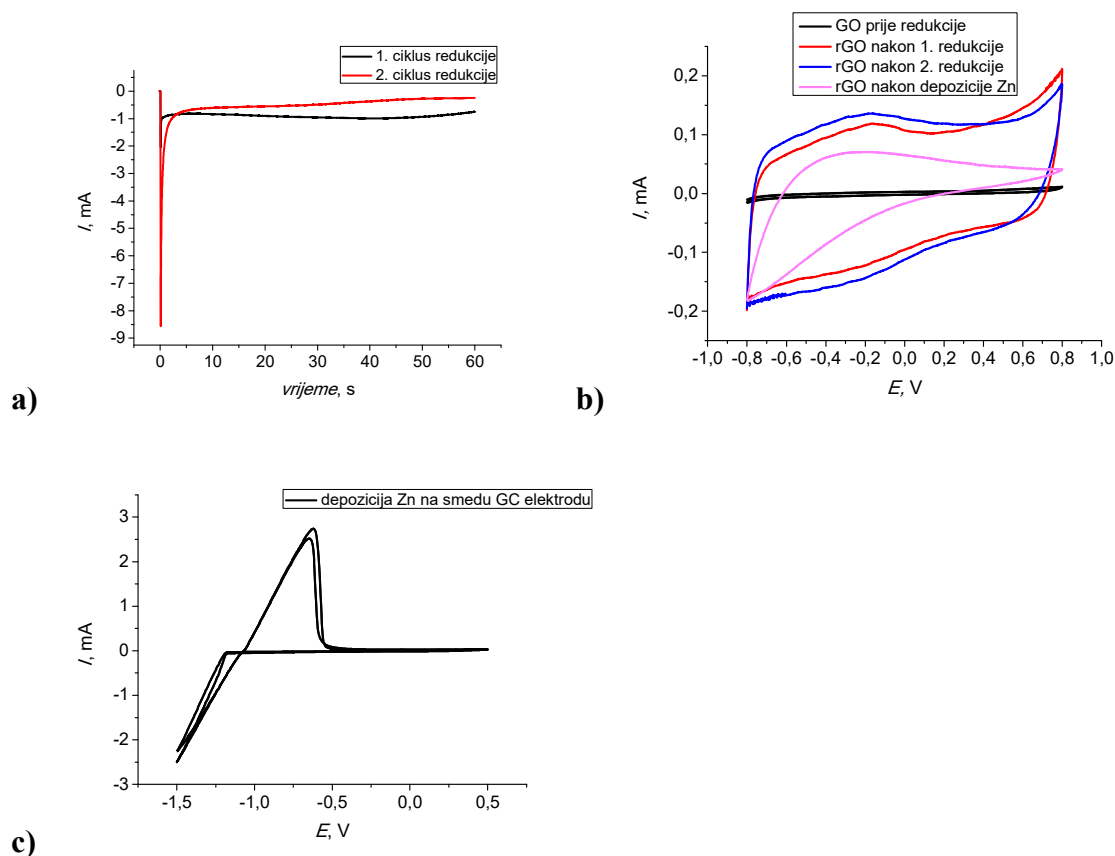
#### 4.1.2. Ispitivanja provedena uz GO sintetiziran u laboratoriju

Ispitivanja su, kao i u prethodnom slučaju, provedena s dvije elektrode od staklastog ugljika (glassy carbon, GC) koji je ugrađen u teflonski disk. Površinska svojstva teflona u slučaju dvije elektrode su bila različita. Tako je površina jednog teflona hidrofilnija te na njoj dolazi do razlijevanja nakapne GO otopine s površine GC na teflon što nije slučaj s drugom GC elektrodom. Iz navedenog razloga debljina sloja GO ovisila je o vrsti materijala od kojeg je izrađen disk. Na obje GC elektrode nakapano je 10  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO. Nakon toga, provedeno je još jedno ispitivanje na isti način uz nakapavanje 20  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO.



### A) GC/rGO elektroda (tanji sloj, 10 $\mu$ l)

Na *slici 4.3 a*) vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO te je također i posljedica nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu. U drugom ciklusu (crvena krivulja) početni skok koji odgovara nabijanju dvosloja znatno je veći što se može objasniti nastankom velike vodljive površine u prvom ciklusu redukcije GO sloja. Na *slici 4.3 b*) prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v=50$  mV/s. Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje vrlo male struje u cijelom području potencijala kao i u prethodnom slučaju. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala. Ciklički voltamogram pokazuje nagli porast struje u polazu nakon čega struja počinje težiti konstantnoj vrijednosti što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 0,8 V. U katodnom dijelu uočava se slično ponašanje kao i u anodnom dijelu što je razlika u odnosu na slučaj s tanjim slojem rGO na GC elektrodi gdje je korišten komercijalni GO. Ciklički voltamogram snimljen nakon drugog ciklusa redukcije pokazuje veće struje u cijelom području potencijala što ukazuje na postignut veći stupanj redukcije rGO. Na *slici 4.3 c*) prikazana je krivulja koja odgovara depoziciji cinka na rGO sloj. Ono što se ovdje također može uočiti opisano je u prvom slučaju. Usporede li se krivulje prikazane na *slici 4.1 c*) i *4.3 c*), može se zamijetiti manja površina ispod krivulje u njezinom anodnom dijelu prikazane na *slici 4.3 c*) iz čega se zaključuje kako je u tom slučaju istaložena manja količina cinka na *GC/rGO elektrodi*. Nakon ispitivanja u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>, provjereno je stanje *GC/rGO elektrode* u 0,1 M KCl. Iz dobivenog cikličkog voltamograma prikazanog na *slici 4.3 b*) mogu se uočiti manje struje u cijelom području potencijala u odnosu na krivulje snimljene prije taloženja cinka na *GC/rGO elektrodi*, no u usporedbi s prvim slučajem s tanjim rGO slojem na GC elektrodi dobivenim od komercijalnog GO, struje ovdje ipak nisu toliko male.

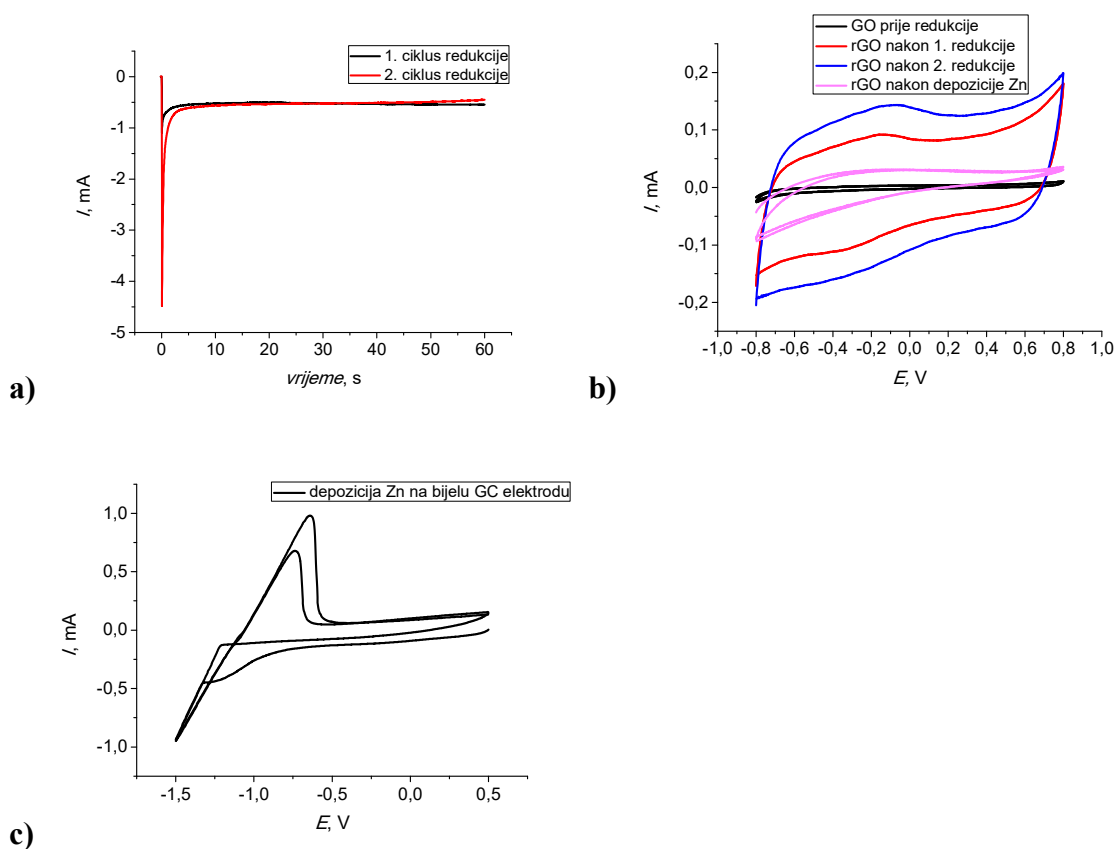


**Slika 4.3. a)** kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja (tanji sloj, 10  $\mu\text{l}$ , GO sintetiziran u laboratoriju) na GC elektrodi u 0,1 M KCl pri -1,4 V; **b)** ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode; **c)** depozicija Zn na GC/rGO elektrodi u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>. Dobiveni rezultat se odnosi na GC elektrodu čiji je disk izrađen od hidrofilnog materijala (na GC formira tanji sloj rGO).

## B) GC/rGO elektroda (deblji sloj 10 $\mu\text{l}$ )

Slično kao i u prethodnim slučajevima, na *slici 4.4 a)* vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO te je također i posljedica nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu. U drugom ciklusu (crvena krivulja) početni skok koji odgovara nabijanju dvosloja znatno je veći što se može objasniti nastankom velike vodljive površine u prvom ciklusu redukcije GO sloja. Na *slici 4.4 b)* prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v = 50 \text{ mV/s}$ . Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje vrlo male struje u cijelom području potencijala kao i u prethodnom slučaju. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala. Ciklički voltamogram pokazuje nagli porast

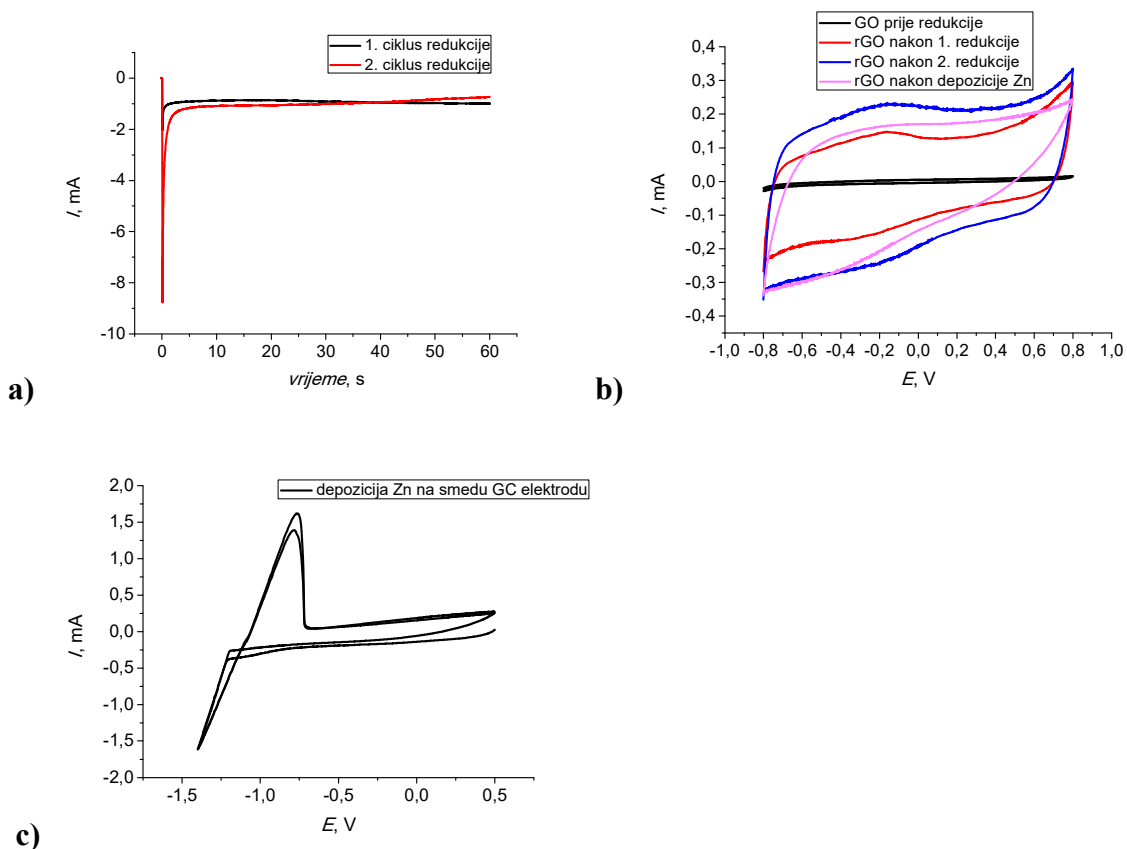
struje u polazu nakon čega struja počinje težiti konstantnoj vrijednosti što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 0,8 V. Ciklički voltamogram snimljen nakon drugog ciklusa redukcije pokazuje veće struje u cijelom području potencijala. Na slici 4.4 c) prikazana je krivulja koja odgovara depoziciji cinka na rGO sloj. Ono što se ovdje također može uočiti opisano je u prvom slučaju. Usporede li se krivulje prikazane na slici 4.3 c) i 4.4 c), može se zamijetiti manja površina vrha u anodnom dijelu krivulje prikazane na slici 4.4 c) iz čega se zaključuje kako je u tom slučaju istaložena manja količina cinka na GC/rGO elektrodi. Nakon ispitivanja u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>, provjereno je stanje GC/rGO elektrode u 0,1 M KCl. Iz dobivenog cikličkog voltamograma prikazanog na slici 4.4 b) mogu se uočiti manje struje u cijelom području potencijala u odnosu na krivulje snimljene prije taloženja cinka na GC/rGO elektrodi, no u usporedbi s tanjim rGO slojem dobivenim od komercijalnog GO, struje su u ovom slučaju manje.



**Slika 4.4.** a) kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja (deblji sloj, 10  $\mu$ l, GO sintetiziran u laboratoriju) na GC elektrodi u 0,1 M KCl pri -1,4 V; b) ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode; c) depozicija Zn na GC/rGO elektrodi u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>. Dobiveni rezultat se odnosi na GC elektrodu čiji je disk izrađen od hidrofobnog materijala (na GC formira deblji sloj rGO).

### C) GC/rGO elektroda (tanji sloj, 20 $\mu$ l)

Ovaj slučaj razlikuje se od svih prethodnih jer je u tom slučaju na GC elektrodu nakapano 20  $\mu$ l laboratorijski sintetiziranog GO. Na *slici 4.5 a)* rezultati su slični kao i u prethodnim slučajevima te je ranije opisano što se događa. Na *slici 4.5 b)* prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v = 50$  mV/s. I ove krivulje također prate trend prethodnih krivulja što je ranije opisano. Na *slici 4.5 c)* prikazana je krivulja koja odgovara depoziciji cinka na rGO sloj. Ono što se ovdje uočava također je opisano i to u prvom slučaju. Usporede li se krivulje prikazane na *slici 4.3 c)* i *4.5 c)*, može se zamijetiti manja površina vrha u anodnom dijelu krivulje prikazane na *slici 4.5 c)* iz čega se zaključuje kako je u tom slučaju istaložena manja količina cinka na *GC/rGO elektrodu*. Nakon ispitivanja u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>, provjereno je stanje *GC/rGO elektrode* u 0,1 M KCl. Iz dobivenog cikličkog voltamograma prikazanog na *slici 4.5 b)* mogu se uočiti manje struje u cijelom području potencijala u odnosu na krivulje snimljene prije taloženja cinka na *GC/rGO elektrodu*.

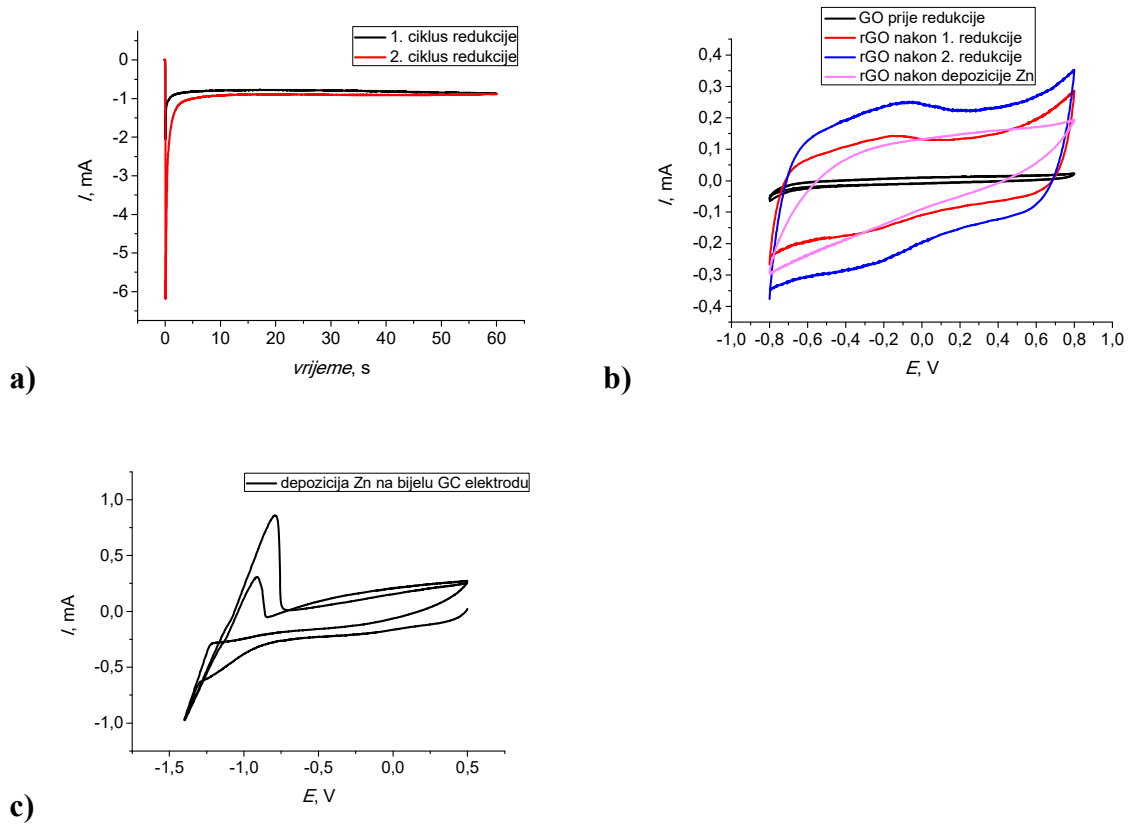


**Slika 4.5.** **a)** kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja (tanji sloj, 20  $\mu$ l, GO sintetiziran u laboratoriju) na GC elektrodi u 0,1 M KCl pri -1,4 V; **b)** ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode; **c)** depozicija Zn na GC/rGO elektrodu u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>. Dobiveni rezultat se odnosi na GC elektrodu čiji je disk izrađen od hidrofilnog materijala (na GC formira tanji sloj rGO).

#### D) GC/rGO elektroda (deblji sloj, 20 $\mu$ l)

Na slici 4.6 a) rezultati su slični kao i u prethodnim slučajevima te je ranije opisano što se događa. Na slici 4.6 b) prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v = 50$  mV/s. I ove krivulje također prate trend prethodno opisanih krivulja. Na slici 4.6 c) prikazana je krivulja koja odgovara depoziciji cinka na rGO sloj. Ono što se ovdje uočava također je opisano u prvom slučaju. Usporede li se krivulje prikazane na slici 4.5 c) i 4.6 c), može se zamijetiti manja površina vrha u anodnom dijelu krivulje prikazane na slici 4.6 c) iz čega se zaključuje kako je u tom slučaju istaložena manja količina cinka na GC/rGO elektrodu i općenito najmanja količina cinka uopće. Nakon ispitivanja u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>, provjereno je stanje GC/rGO elektrode u 0,1 M KCl. Iz dobivenog cikličkog voltamograma prikazanog na slici 4.6 b) mogu se uočiti nešto manje struje u gotovo cijelom području

potencijala u odnosu na krivulje snimljene prije taloženja cinka na *GC/rGO elektrodu*, no bez obzira na to ovo je drugi najbolji slučaj uz prethodni.

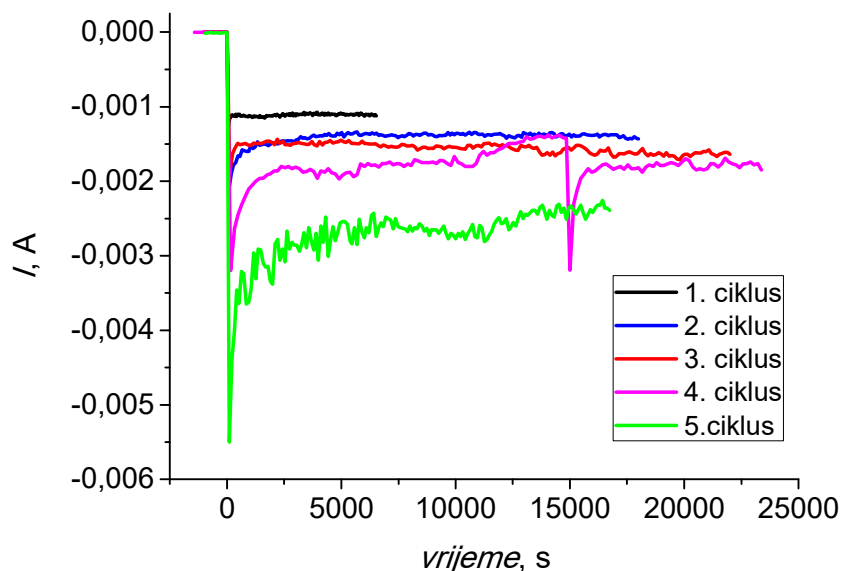


**Slika 4.6.** **a)** kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja (deblji sloj, 20  $\mu$ l, GO sintetiziran u laboratoriju) na GC elektrodi u 0,1 M KCl pri -1,4 V; **b)** ciklički voltamogrami *GC/rGO elektrode*; **c)** depozicija Zn na *GC/rGO elektrodu* u 0,1 M ZnSO<sub>4</sub>. Dobiveni rezultat se odnosi na GC elektrodu čiji je disk izrađen od hidrofilnog materijala (na GC formira deblji sloj rGO).

## 4.2. Sinteza i karakterizacija rGO papira

### 4.2.1. Sinteza papira

Na slici 4.7 prikazan je kronoamperometrijski odziv pri katodnoj polarizaciji radne elektrode odnosno GO papira u otopini 0,1 M KCl (pH=10). Polarizacija je provedena pri potencijalu od -1,4 V u 5 ciklusa različitog trajanja. Vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO i posljedica je nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.

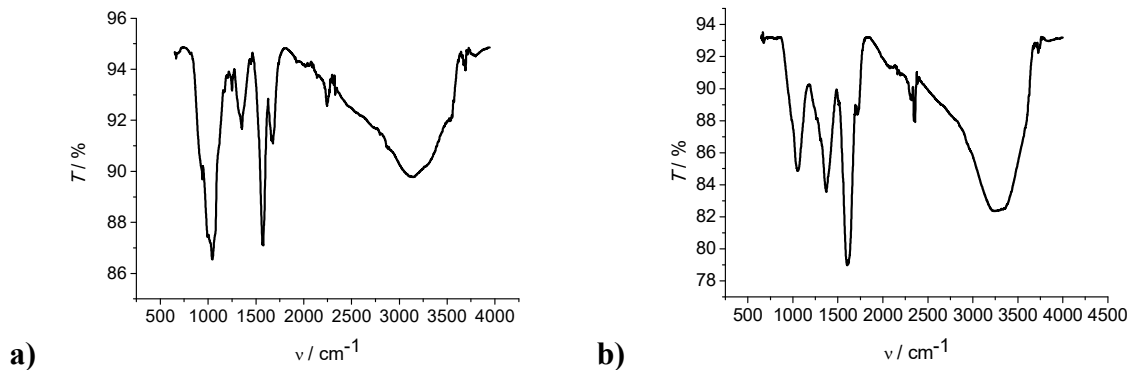


**Slika 4.7.** Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije rGO papira u 0,1 M KCl pri -1,4 V

### 4.2.2. Karakterizacija GO i rGO papira metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Na slici 4.8 a) prikazan je infracrveni spektar uzorka GO papira, dok je na slici 4.8 b) prikazan infracrveni spektar uzorka rGO papira. Apsorpcijska vrpca od 2500-3600  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se istezanjima -OH grupa vode koja je ugrađena u strukturu GO. Slabo izraženi pik na 1730  $\text{cm}^{-1}$  odgovara karbonilnim skupinama (C=O). Na 1640  $\text{cm}^{-1}$  nalazi se apsorpcijska vrpca koja se pripisuje asimetričnom istezanju C=C veze zbog prisustva kisika ili -OH grupa fizikalno vezanih na strukturu GO. Vrpca na 1410  $\text{cm}^{-1}$  odgovara deformacijama -OH

skupine, dok istezanja epoksi i alkoksi C–O veza opisuje apsorpcijska vrpca na  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Kod uzorka rGO na  $1600\text{ cm}^{-1}$  okarakterizirana je vrpca koja odgovara C=C dvostrukoj vezi. Na  $1340\text{ cm}^{-1}$  je vrpca koja je karakteristična za etere, a vrpca koja se nalazi na  $1015\text{ cm}^{-1}$  odgovara C–O jednostrukoj vezi. Iz dobivenih grafičkih prikaza može se uočiti da se redukcijom GO omjer između intenziteta vrpce mijenja te dolazi do pomaka u valnom broju.



**Slika 4.8.** Infracrveni spektar uzorka **a)** GO papira; **b)** rGO papira

#### 4.2.3. Debljina i električna provodnost rGO papira

U *tablici 4.1* prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem debljine i otpora slojeva GO i rGO te njihova električna provodnost izračunata prema relaciji (13 i 14). Debljina tanjeg rGO papira iznosi  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Mjerenjem otpora dobivena je srednja vrijednost  $0,065\text{ k}\Omega$ , a njegova električna provodnost iznosi  $678,9\text{ S/m}$ . Isti postupak je proveden i s debljim rGO papirom te su dobivene sljedeće vrijednosti: debljina sloja iznosi  $18\text{ }\mu\text{m}$ , električni otpor  $0,00858\text{ }\Omega$ , električna provodnost iznosi  $1428,8\text{ S/m}$ .

Valja napomenuti kako se u svim daljnjim ispitivanjima, kao i u superkondenzatorima, koristio samo deblji rGO papir zbog njegovih boljih mehaničkih svojstava, odnosno lakšeg rukovanja.



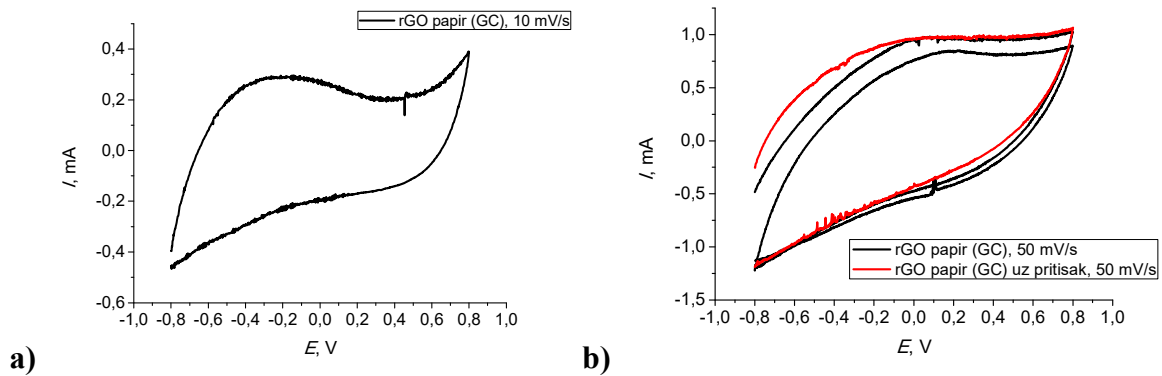
**Tablica 4.1.** Debljina GO i rGO papira, njihov otpor i električna provodnost

vrsta papira	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$R$ ( $\text{k}\Omega$ )	$\kappa$ (S/m)
GO (tanji)	13	110	6
rGO (tanji)	5	0,065	678,9
rGO (deblji)	18	0,00858	1428,8

#### 4.2.4. Ispitivanje rGO papira u troelektrodnom sustavu

Ispitivanje je provedeno u 0,1 M KCl u troelektrodnom sustavu: GC elektroda s rGO papirom (radna elektroda), Pt elektroda (protu-elektroda), zasićena Kalomel elektroda (referentna elektroda). Ispitivanje je provedeno samo za deblji rGO papir koji je korišten za izradu superkondenzatora.

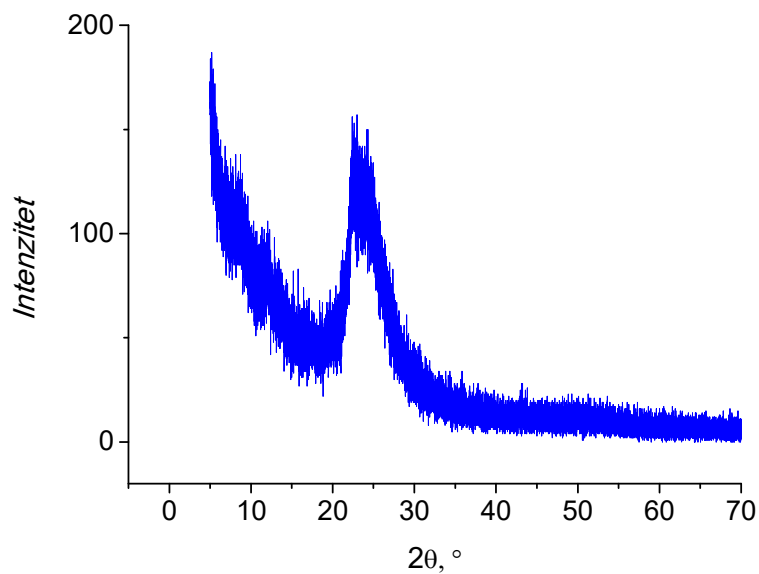
Na *slici 4.9 a*) prikazan je ciklički voltamogram rGO papira snimljen u 0,1 M KCl pri brzini promjene potencijala 10 mV/s. Može se uočiti nagli skok struje u polazu što odgovara nabijanju dvosloja. Isto se događa i kod brzine promjene potencijala 50 mV/s (*slika 4.9 b*) nakon čega struja počinje težiti konstantnoj vrijednosti što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 0,8 V. U slučaju brzine promjene potencijala od 10 mV/s postignuta je bolja reverzibilnost. Valja napomenuti kako je također provedeno i mjerenje uz dodatni pritisak GC elektrode na rGO papir u svrhu postizanja boljeg kontakta, no rezultat se nije bitno promijenio osim što su se javile nešto veće struje u polaznom dijelu krivulje (*slika 4.9 b*), crvena krivulja. Također se može zamijetiti sličnost ovih krivulja s prethodno snimljenim cikličkim voltamogramima koji se odnose na *GC/rGO elektrode*.



**Slika 4.9.** Ciklički voltamogram rGO papira pri brzini promjene potencijala **a)** 10 mV/s; **b)** 50 mV/s

#### 4.2.5. Rendgenska difrakcijska analiza rGO papira

Na slici 4.10 prikazan je difraktogram uzorka rGO papira na koji je taložen cink i može se uočiti pojava maksimuma između  $23^\circ$  i  $24^\circ$ . Maksimum je karakterističan za rGO papir koji se nakon sinteze sušio na zraku.



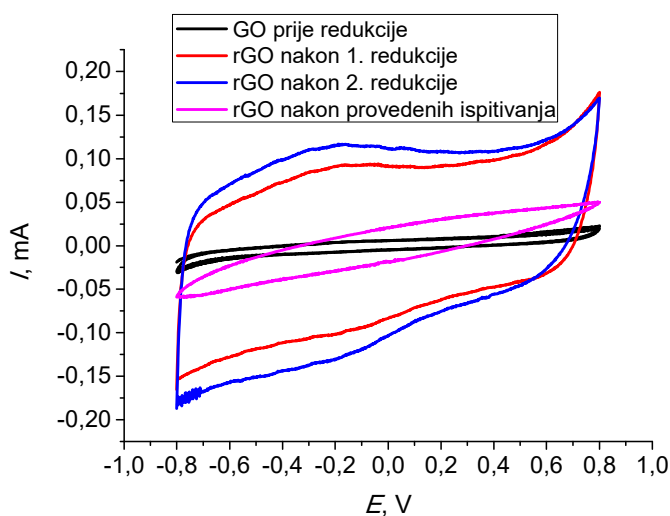
**Slika 4.10.** Difraktogram uzorka rGO papira

### 4.3. Izrada i ispitivanje hibridnih superkondenzatora

#### 4.3.1. Zn pločica/rGO papir hibridni superkondenzator

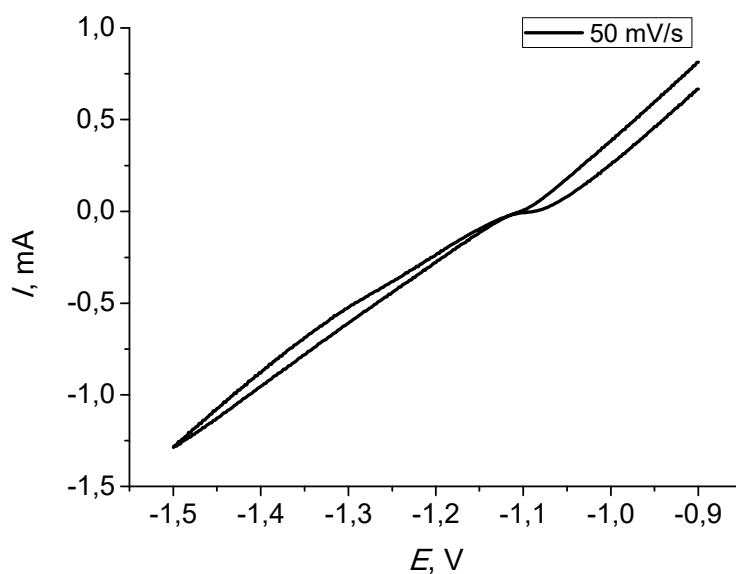
##### 4.3.1.1. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava GC/rGO i Zn pločica

Na slici 4.11 prikazani su ciklički voltamogrami za *GC/rGO* elektrode zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v=50$  mV/s. Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje vrlo male struje u cijelom području potencijala. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala jer u tom slučaju već postoji vodljivi rGO nastao u prvom ciklusu redukcije GO sloja. Ciklički voltamogram pokazuje nagli porast struje u polazu nakon čega struja počinje težiti konstantnoj vrijednosti što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 0,8 V. U katodnom dijelu uočava se slično ponašanje kao i u anodnom dijelu. Ciklički voltamogram snimljen nakon drugog ciklusa redukcije pokazuje veće struje u cijelom području potencijala što ukazuje na postignut veći stupanj redukcije rGO. Također je snimljen i ciklički voltamogram za *GC/rGO* elektrodu nakon provedenih ispitivanja (roza krivulja) te se uočava kako je odziv sloja rGO na GC elektrodi značajno narušen.



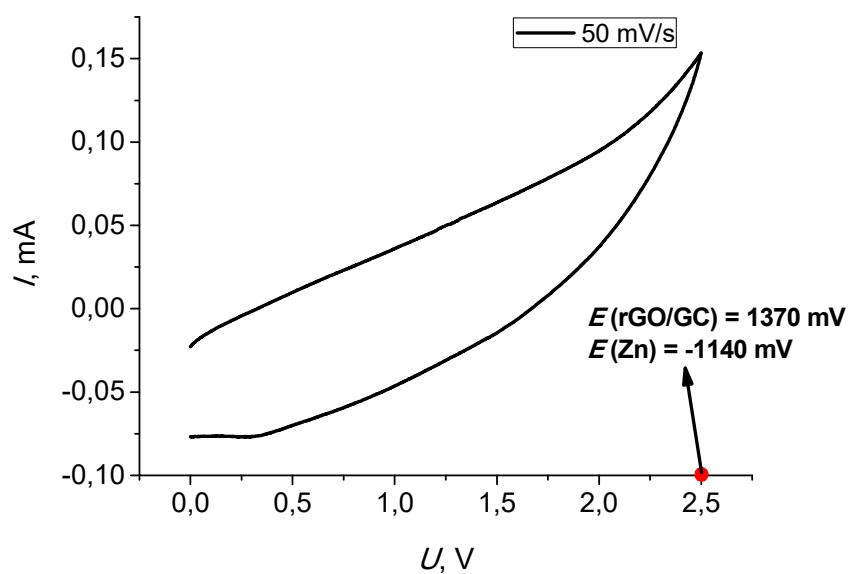
Slika 4.11. Ciklički voltamogram *GC/rGO* elektrode

Nakon toga, provedena je polarizacija Zn pločice u troelektrodnom sustavu u kojem je Zn pločica radna elektroda, Pt žica protu-elektroda, a kao referentna korištena je zasićena kalomel elektroda. Snimljeni ciklički voltamogram prikazan je na slici 4.12. Tijekom polarizacije elektode struja se linearno mijenja.

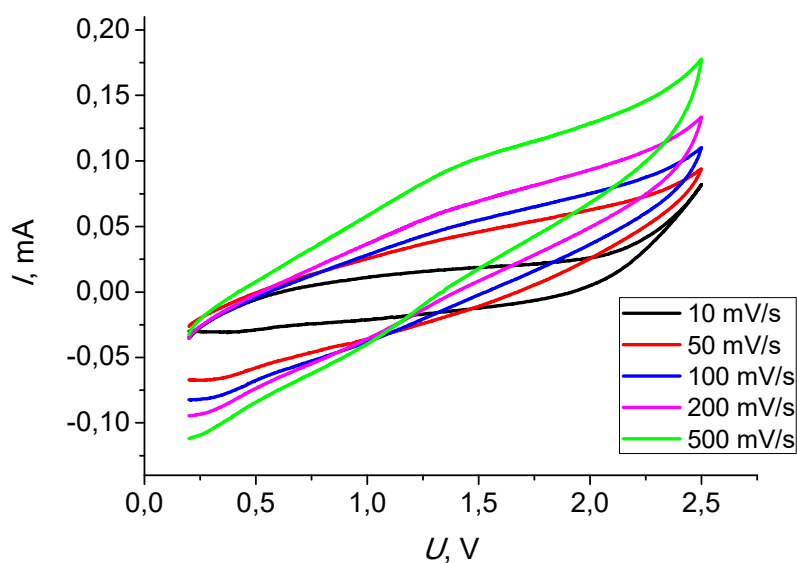


**Slika 4.12.** Polarizacija Zn pločice u troelektrodnom sustavu

Nakon ispitivanja pojedinačnih elektroda, uslijedila su ispitivanja dvoelektrodnog sustava *GC/rGO* i *Zn pločica* u 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ . Na *slici 4.13* prikazan je ciklički voltamogram snimljen za navedeni dvoelektrodni sustav. Osim što je snimljen ciklički voltamogram za dvoelektrodni sustavu području napona od 0 V do 2,5 V, zabilježen je i potencijal pojedinačne elektrode pri naponu od 2,5 V. Potencijal *GC/rGO* elektrode u tom slučaju iznosi 1370 mV, dok je vrijednost potencijala *Zn pločice* -1140 mV. Valja napomenuti kako se tijekom praćenja potencijala pojedinačnih elektroda potencijal *Zn pločice* nije mijenjao, dok se potencijal *GC/rGO* mijenjao kontinuirano. Na cikličkom voltamogramu se uočava da su dobivene struje u širokom području potencijala, ali je slaba reverzibilnost odziva s obzirom da struja nije konstantna nego kontinuirano raste. Na *slici 4.14* prikazani su ciklički voltamogrami za dvoelektrodni sustav *GC/rGO* i *Zn pločica* snimljeni pri različitim brzinama promjene napona. Može se primijetiti kako porastom brzine promjene napona rastu i zabilježene struje u cijelom području ispitivanja.



**Slika 4.13.** Ciklički voltamogram dvoelektrodnog sustava *GC/rGO* i *Zn* pločica

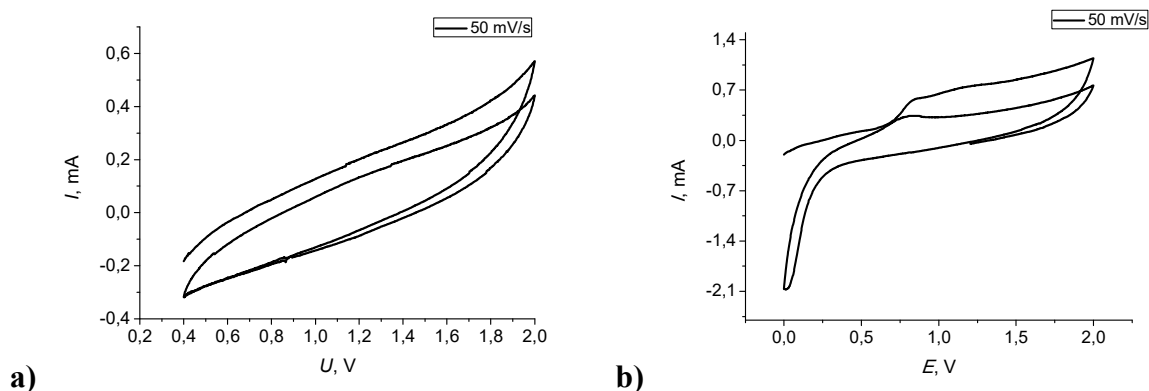


**Slika 4.14.** Ciklički voltamogrami dvoelektrodnog sustava *GC/rGO* i *Zn* pločica snimljeni pri različitim brzinama promjene potencijala

#### 4.3.1.2. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora *Zn* pločica/*rGO* papir

Na *slici 4.15 a)* prikazani je ciklički voltamogram snimljen za hibridni superkondenzator *Zn pločica/rGO papir* u rasponu napona 0,4 – 2,0 V. Može se uočiti bitna razlika između spomenutog cikličkog voltamograma i onog prikazanog na *slici 4.15 b)* snimljenog u rasponu

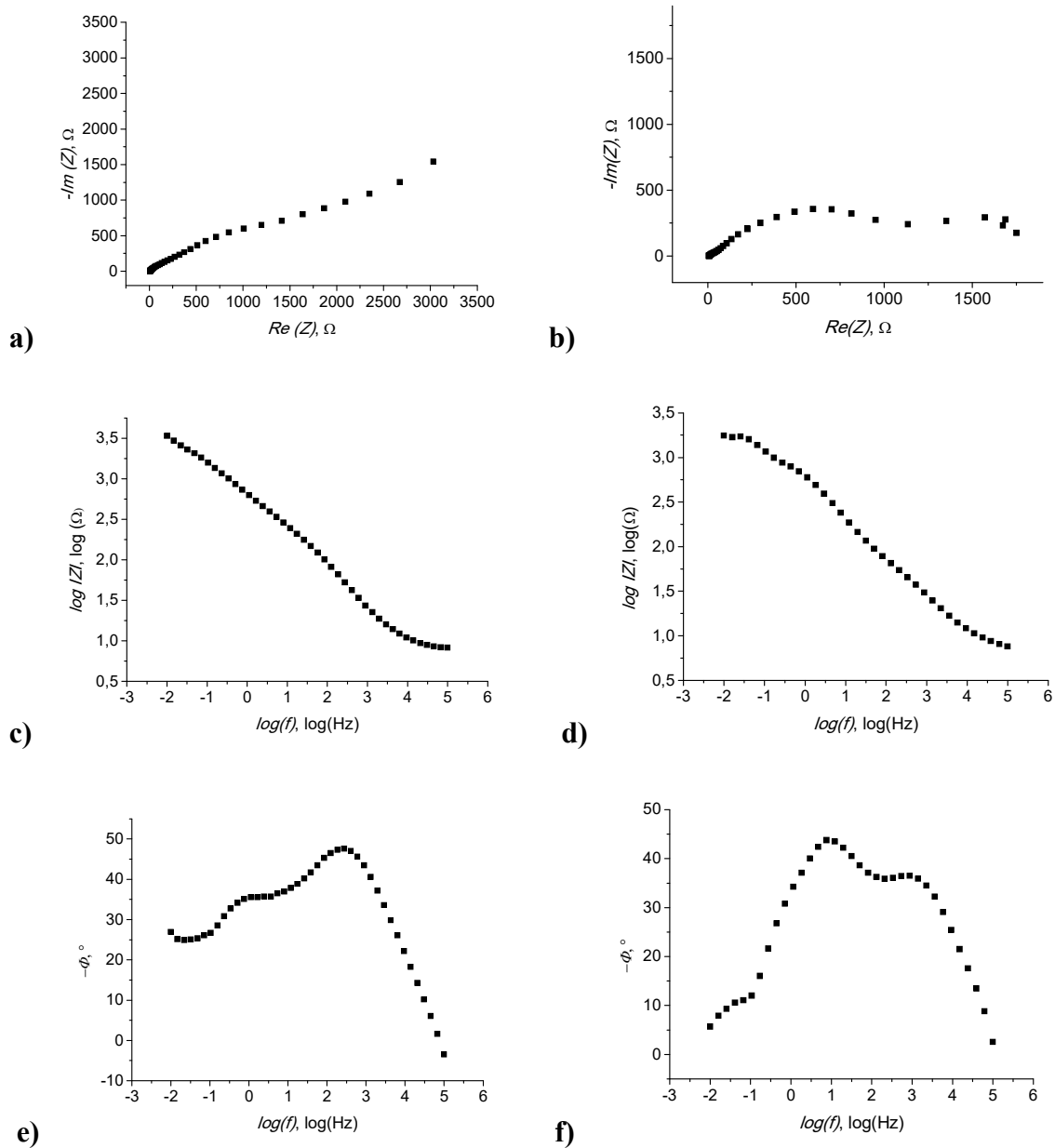
napona 0 – 2,0 V koji pokazuje pojavu formiranja vrha na otprilike 0,25 V karakterističnog za otapanje cinka. Također su zabilježene struje u cijelom području potencijala te se javlja i mali skok struje na 0,6 V koji je vezan uz redukciju odnosno taloženje cinka na rGO papir.



**Slika 4.15.** Ciklički voltamogrami snimljeni za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator u rasponu potencijala **a)** 0,4 – 2,0 V; **b)** 0 – 2,0 V

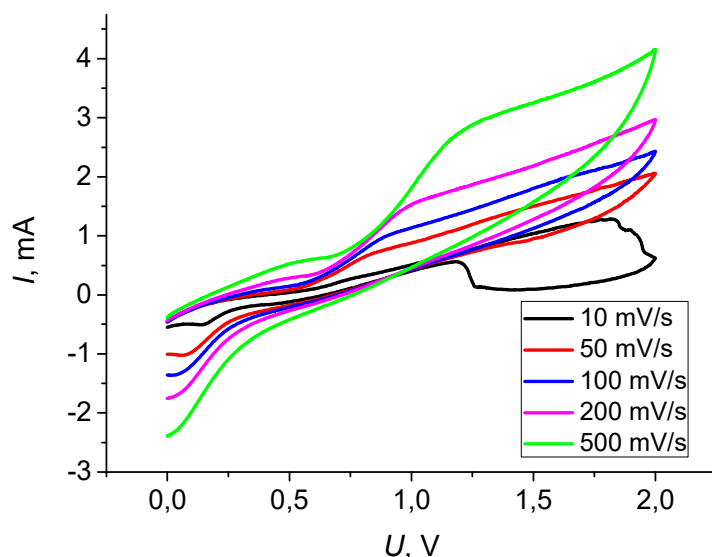
Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan je navedeni hibridni superkondenzator. Na *slici 4.16 a)* prikazan je Nyquistov dijagram te se može uočiti kako je u području visokih frekvencija registriran polukrug kojeg karakteriziraju dvije otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi predstavlja otpor prijenosu naboja na međufazi rGO/Ni elektroda. Na *slici 4.16 c)* može se uočiti više linearnih ovisnosti. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga. U Bodeovom prikazu prikazanom na *slici 4.16 e)* u području visokih frekvencija fazni kut najprije raste sa smanjenjem frekvencije te potom pada što ukazuje na prisustvo dvije otporne komponente. Kod frekvencije oko 10 Hz fazni kut ponovno raste te pada što ukazuje da osim dvije otporne komponente postoji i treća. Dakle, iz ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije može se zaključiti da električni ekvivalentni krug sadrži osim otpora elektrolita i dvije RC komponente. Nakon provedenih mjerenja ponovo su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije određena svojstva *Zn pločica/rGO papir* hibridnog superkondenzatora. Na *slici 4.16 b)* prikazan je Nyquistov dijagram te se može uočiti kako je u području visokih frekvencija registrirana dva polukruga koje karakteriziraju tri otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a druga dva otpora predstavlja otpor prijenosu naboja na međufazi rGO/Ni i Zn/elektrolit. Na *slici 4.16 d)* može se uočiti više linearnih ovisnosti. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga. U Bodeovom prikazu prikazanom na *slici 4.16 f)* u području visokih frekvencija fazni kut najprije raste sa smanjenjem frekvencije te potom pada što ukazuje na prisustvo dvije otporne

komponente. Kod frekvencije oko 100 Hz fazni kut ponovno raste te pada što ukazuje da osim dvije otporne komponente postoji i treća. Također se kod frekvencije od 0,1 Hz javlja i treća vremenska konstanta. Dakle, iz ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije može se zaključiti da električni ekvivalentni krug sadrži osim otpora elektrolita i tri RC komponente.



**Slika 4.16.** Nyquistov dijagram **a)** prije provedenih ispitivanja, **b)** nakon provedenih ispitivanja; Bodeov dijagram ovisnosti  $\log|Z|$  o logaritmu frekvencije **c)** prije provedenih ispitivanja, **d)** nakon provedenih ispitivanja; Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije **e)** prije provedenih ispitivanja, **f)** nakon provedenih ispitivanja

Na slici 4.17 prikazani su ciklički voltamogrami za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator snimljeni pri različitim brzinama promjene napona. Može se primijetiti kako su struje u anodnom dijelu voltamograma zabilježene od 0,5 V do 2,0 V, dok je u katodnom dijelu voltamograma zabilježen vrh u području napona od 0,25 do 0 V. S porastom brzine promjene potencijala struje rastu.

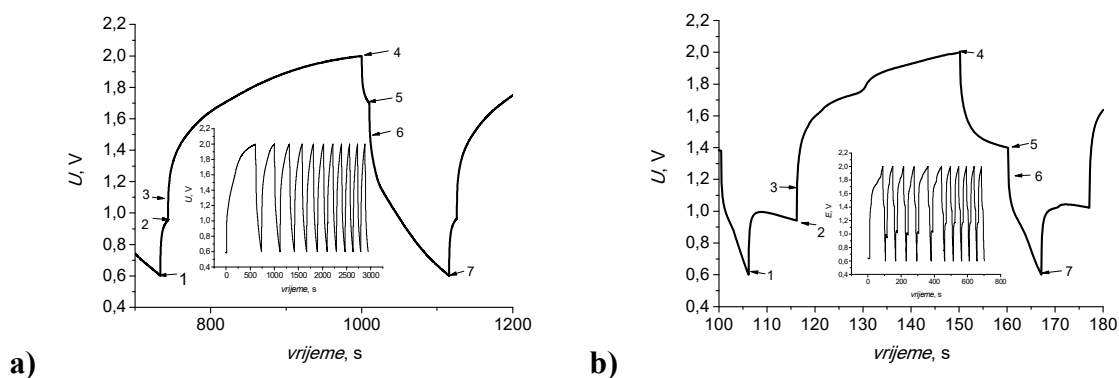


**Slika 4.17.** Ciklički voltamogrami snimljeni za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator pri različitim brzinama promjene napona

Na slici 4.18 a) prikazana je krivulje punjenja/pražnjenja za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator u području potencijala 0,6 V do 2,0 V uz struju 0,1 mA. Napon najprije raste pri otvorenom krugu na 0,95 V (od 1 do 2), nakon čega prilikom punjenja skače naglo na 1,15 V (od 2 do 3) te potom usporava pri čemu je dobivena logaritamska ovisnost napona u vremenu (od 3 do 4). Nagli skok napona je posljedica otpora u sustavu. Nakon punjenja hibridni superkondenzator se drži tijekom 10 s na otvorenom krugu te se potom prazni. Tijekom stajanja na otvorenom krugu, napon pada od 2,0 V do 1,7 V (od 4 do 5), a tijekom pražnjenja najprije naglo pada na 1,55 V (od 5 do 6) te potom slijedi linearna promjena napona do konačne vrijednosti od 0,6 V (od 6 do 7). Sa slike se također uočava da se vrijeme punjenja/pražnjenja smanjuje kako raste broj ciklusa punjenja/pražnjenja. Na slici 4.18 b) prikazana je krivulje punjenja/pražnjenja za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator u području napona 0,6 V do 2,0 V uz struju 0,5 mA. Napon najprije raste pri otvorenom krugu na 0,94 V (od 1 do 2), nakon toga prilikom punjenja skače naglo na 1,14 V (od 2 do 3) te potom usporava pri čemu je dobivena logaritamska ovisnost napona u vremenu (od 3 do 4).



Nagli skok napona je posljedica otpora u sustavu. Nakon punjenja hibridni superkondenzator se drži tijekom 10 s na otvorenom krugu te se potom prazni. Tijekom stajanja na otvorenom krugu napon pada od 2,0 V do 1,40 V (od 4 do 5), a tijekom pražnjenja najprije naglo pada na 1,28 V (od 5 do 6) te potom slijedi linearna promjena napona do konačne vrijednosti od 0,6 V (od 6 do 7). Sa slike se također uočava da se vrijeme punjenja/pražnjenja smanjuje kako raste broj ciklusa punjenja/pražnjenja.



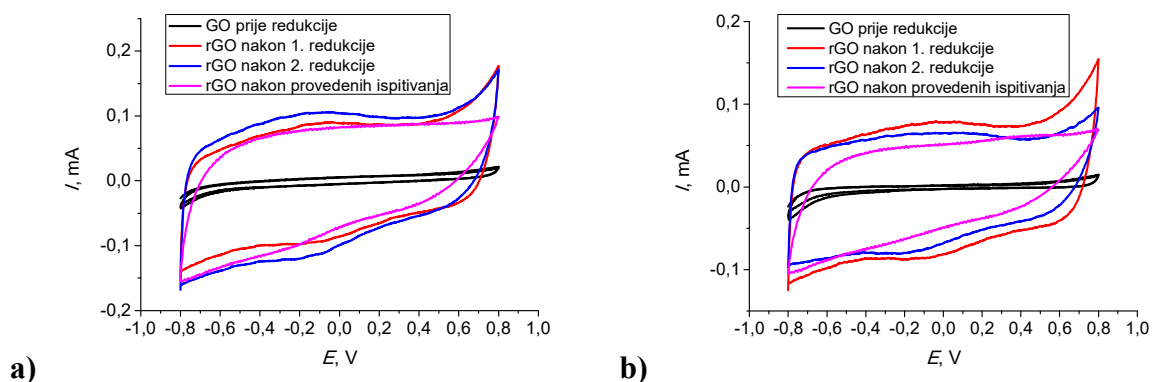
**Slika 4.18.** Krivulje punjenja/pražnjenja za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator mjerene pri struji **a)** 0,1 mA; **b)** 0,5 mA

### 4.3.2. rGO papir-Zn/rGO papir hibridni superkondenzator

#### 4.3.2.1. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s GC/rGO elektrodama

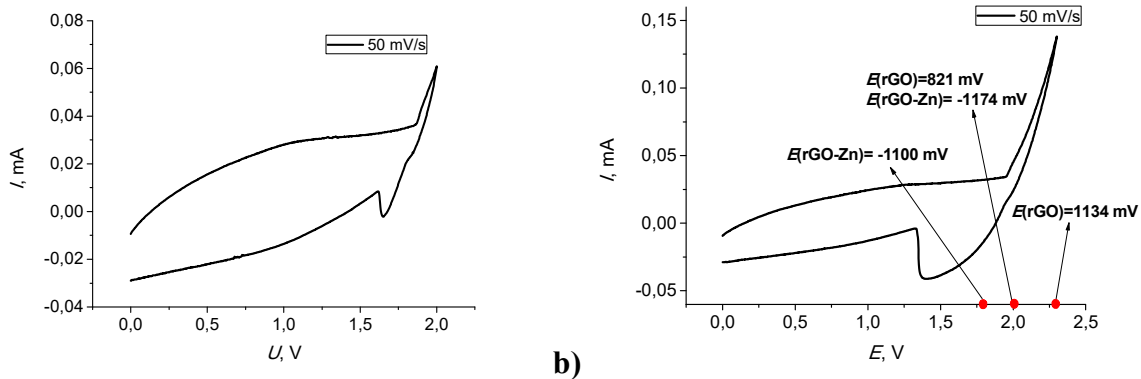
Na *slici 4.19 a) i b)* prikazani su ciklički voltamogrami za sustav GC/rGO zabilježeni pri brzini promjene potencijala  $v = 50$  mV/s. Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) u oba slučaja pokazuje vrlo male struje u cijelom području potencijala. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala jer u tom slučaju već postoji vodljivi rGO sloj nastao u prvom ciklusu redukcije GO sloja. Ciklički voltamogram pokazuje nagli porast struje u polazu nakon čega struja počinje težiti konstantnoj vrijednosti što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 0,8 V. U katodnom dijelu uočava se slično ponašanje kao i u anodnom dijelu. Ciklički voltamogram snimljen nakon drugog ciklusa redukcije pokazuje veće struje u cijelom području potencijala što ukazuje na postignut veći stupanj redukcije rGO. Također su snimljeni i ciklički voltamogrami oba sustava GC/rGO nakon punjenja/pražnjenja hibridnog superkondenzatora (roza krivulja) iz čega se mogu uočiti nešto

manje struje u cijelom području potencijala. Na temelju strujnog odziva može se zaključiti da su zadržana prvotna svojstva materijala što se uočava iz sličnog odziva cikličke voltametrije prije i nakon provedenih ispitivanja. Zapaža se također da nakon punjenja/praznjenja izostaje formiranje vrha u području potencijala 0,5 – 0,8 V.



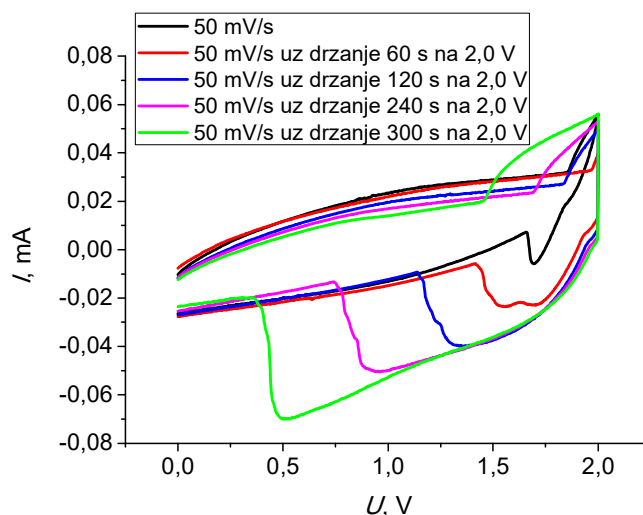
**Slika 4.19.** Ciklički voltamogrami **a)** pozitivne *GC/rGO* elektrode; **b)** negativne *GC/rGO* elektrode

Nakon ispitivanja pojedinačnih elektroda, uslijedila su ispitivanja dvoelektrodnog sustava s dvije *GC/rGO* elektrode u 0,1 M  $ZnSO_4$  u cilju praćenja potencijala pojedinačne elektrode. Na slici 4.20 a) prikazan je ciklički voltamogram snimljen za navedeni dvoelektrodni sustav u rasponu napona 0 – 2,0 V, dok je na slici 4.20 b) prikazan ciklički voltamogram snimljen u rasponu napona 0 – 2,3 V. Može se uočiti razlika u količini istaloženog cinka na temelju linearnog porasta anodne struje iznad 1,5 V i na temelju površine katodnog strujnog vrha, odnosno pri većem potencijalu (slika 4.20 b)) reducira se i otapa veća količina cinka. Potencijali *GC/rGO* elektrode zabilježeni su kod napona od 1,8 V gdje za negativnu elektrodu (rGO-Zn) iznosi -1100 mV, zatim pri 2,0 V potencijal negativne elektrode (rGO-Zn) iznosi -1174 mV, a potencijal pozitivne elektrode (rGO) 821 mV, i na kraju, pri 2,3 V zabilježen je potencijal pozitivne elektrode koji iznosi 1134 mV.



**Slika 4.20.** Ciklički voltamogram dvoelektrodnog sustava s dvije *GC/rGO* elektrode snimljen u rasponu napona **a)** 0 – 2,0 V; **b)** 0 – 2,3 V

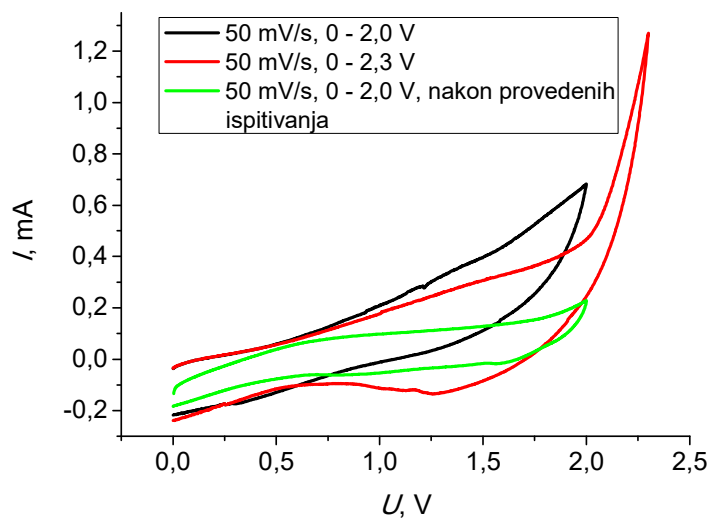
Na slici 4.21 prikazani su ciklički voltamogrami dvoelektrodnog sustava s dvije *GC/rGO* elektrode snimljeni pri brzini promjene napona od 50 mV/s uz određeni vremenski period polarizacije na 2,0 V. U svim slučajevima može se uočiti pojava maksimuma u katodnom dijelu krivulje koja odgovara otapanju cinka. Polarizacijom elektroda 60 s na 2,0 V (crvena krivulja) strujni vrh se proširuje i maksimum se pomiče prema nižim vrijednostima napona što ukazuje na veću količinu otopljenog cinka na *GC/rGO* elektrodi. U anodnom dijelu krivulje struja raste nakon 1,5 V. Kako je napredovalo ispitivanje struja je rasla pri nižim naponima. Povećanjem vremenskog perioda polarizacije na 2,0 V, krivulje prate opisani trend te se može zaključiti kako je najveća količina cinka otopljena kod sustava držanog 300 s na 2,0 V (zeleno krivulja).



**Slika 4.21.** Ciklički voltamogrami dvoelektrodnog sustava s dvije *GC/rGO* elektrode

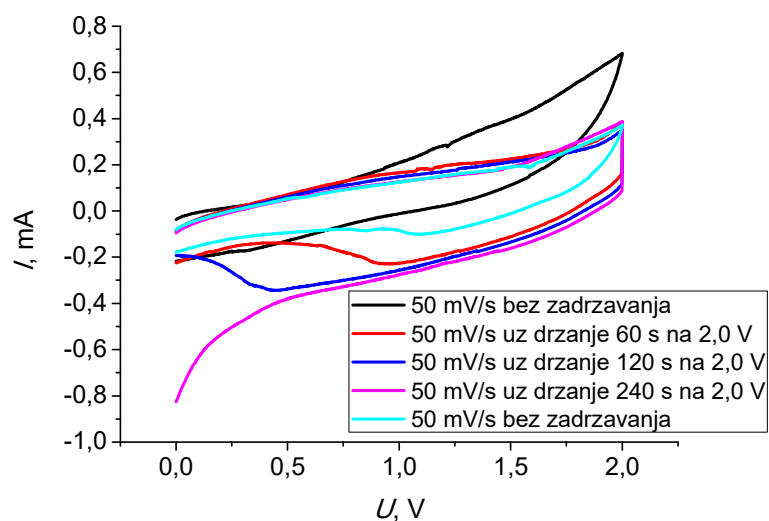
#### 4.3.2.2. Ispitivanje rGO papir-Zn/rGO papir hibridnog superkondenzatora

Na slici 4.22 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni za rGO papir-Zn/rGO papir hibridni superkondenzator. Usporede li se ciklički voltamogram snimljen u rasponu napona 0 – 2,0 V (crna krivulja) s cikličkim voltamogramom snimljenim u rasponu napona 0 – 2,3 V (crvena krivulja), može se uočiti izražen porast struje u anodnom dijelu voltamograma (crvena krivulja) pri 2,0 V, te u povratnom dijelu krivulje njezino proširenje. Upravo to bi moglo biti povezano s većom količinom istaloženog cinka. Nakon provedenih ispitivanja ponovo je snimljen ciklički voltamogram u rasponu napona 0- 2,0 V, a kao rezultat dobivena je polegnutija krivulja sa znatno nižim strujama u širokom području napona.



**Slika 4.22.** Ciklički voltamogrami snimljeni za rGO papir-Zn/rGO papir hibridni superkondenzator

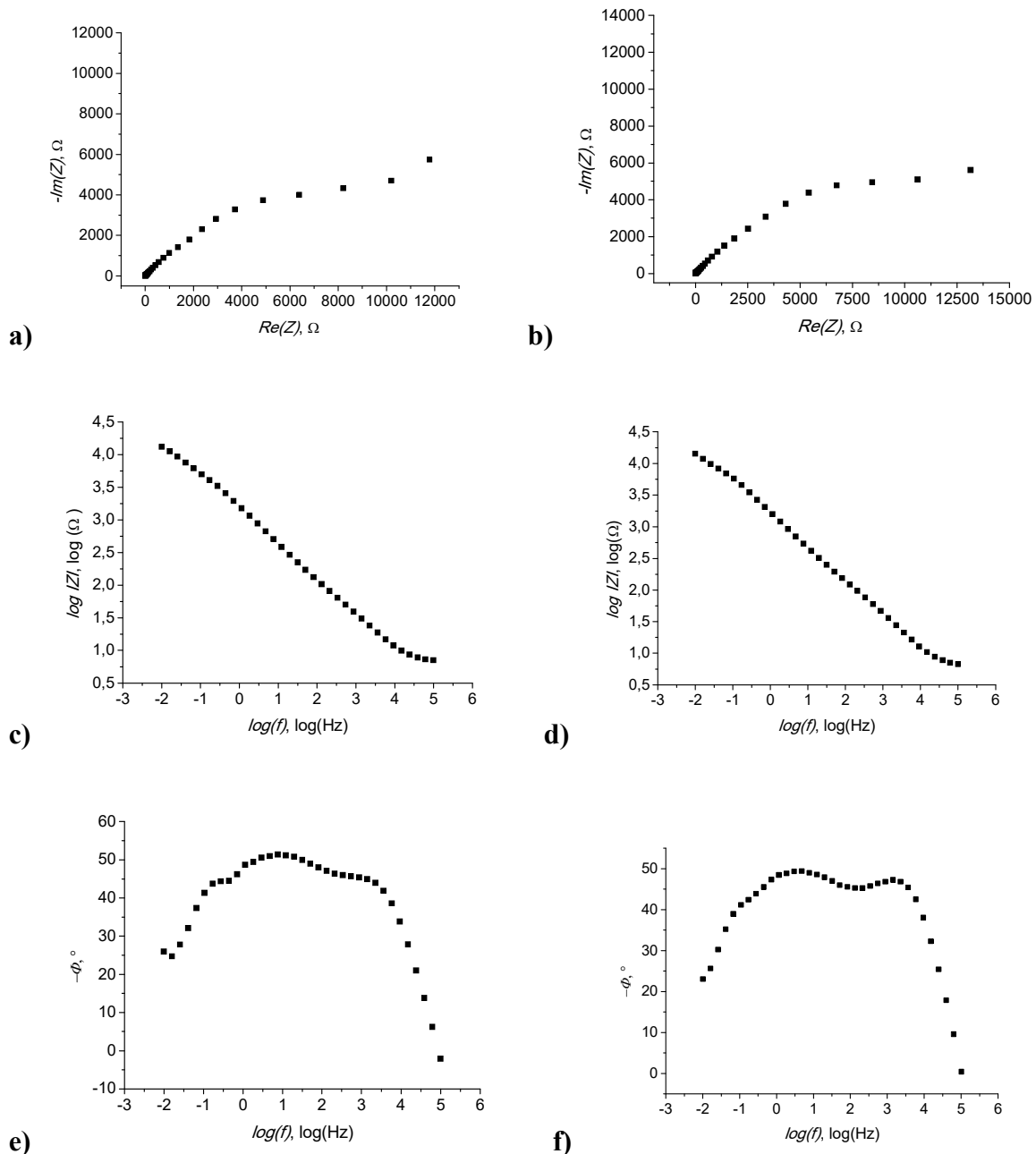
Slika 4.23 prikazuje cikličke voltamograme snimljene u rasponu napona 0 – 2,0 V uz brzinu promjene napona 50 mV/s i određeni vremenski period polarizacije na 2,0 V. Sve krivulje se u svom polaznom dijelu preklapaju, osim crne krivulje snimljene bez vremenskog perioda polarizacije koja pokazuje veće struje u rasponu napona 0,7 do 2,0 V. Također se može uočiti trend porasta struje u katodnom dijelu s vremenom polarizacije sustava na naponu od 2,0 V, odnosno postižu se veće struje koje se mogu povezati s većom količinom otopljenog cinka tijekom polarizacije na 2,0 V.



**Slika 4.23.** Ciklički voltamogrami snimljeni za *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator

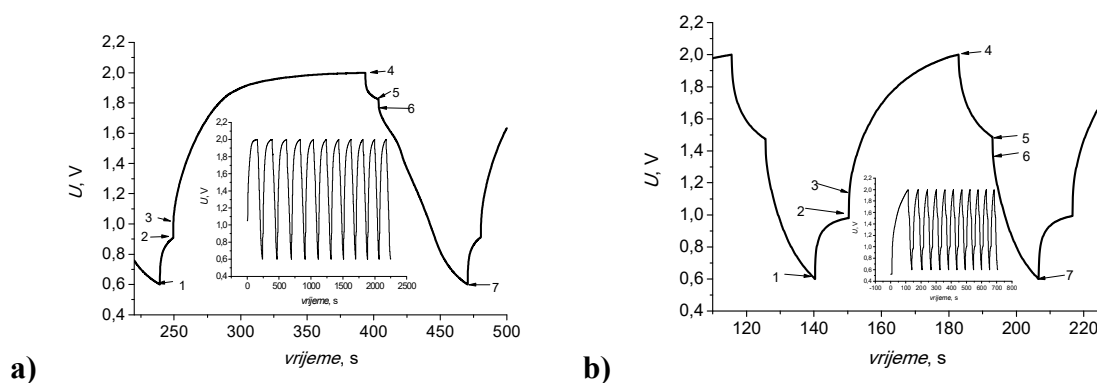
Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan je navedeni hibridni superkondenzator. Na *slici 4.24 a)* prikazan je Niquistov dijagram te se može uočiti kako je u području visokih frekvencija registriran polukrug kojeg karakteriziraju dvije otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi predstavlja otpor prijenosu naboja na međufazi rGO/Ni elektroda. Na *slici 4.24 c)* može se uočiti više linearnih ovisnosti. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga. U Bodeovom prikazu prikazanom na *slici 4.24 e)* u području visokih frekvencija fazni kut najprije raste sa smanjenjem frekvencije te potom pada što ukazuje na prisustvo dvije otporne komponente. Kod frekvencije oko 300 Hz fazni kut ponovno raste te pada što ukazuje da osim dvije otporne komponente postoji i treća. Kod frekvencije oko 0,5 Hz također se može zamijetiti kako fazni kut najprije raste te potom pada, a to upućuje na prisustvo četvrtne otporne komponente. Dakle, iz ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije može se zaključiti da električni ekvivalentni krug sadrži ukupno tri RC komponente. Nakon provedenih mjerenja ciklusa punjenja/pražnjenja ponovo su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije određena svojstva *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridnog superkondenzatora. Na *slici 4.24 b)* prikazan je Nyquistov dijagram te se može uočiti kako je registriran polukrug kojeg karakteriziraju dvije otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi predstavlja otpor prijenosu naboja na međufazi rGO/Ni elektroda. Na *slici 4.24 d)* može se uočiti više linearnih ovisnosti. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga. U Bodeovom prikazu prikazanom na *slici 4.24 f)* u području visokih frekvencija fazni kut najprije raste sa smanjenjem frekvencije te potom pada što

ukazuje na prisustvo dvije otporne komponente. Kod frekvencije oko 120 Hz fazni kut ponovno raste te pada što ukazuje da osim dvije otporne komponente postoji i treća. Četvrta komponenta registrira se kod frekvencija nižih od 0,3 Hz. Dakle, iz ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije može se zaključiti da električni ekvivalentni krug sadrži osim otpora elektrolita i tri RC komponente.



**Slika 4.24.** Nyquistov dijagram **a)** prije provedenih ispitivanja, **b)** nakon provedenih ispitivanja; Bodeov dijagram ovisnosti  $\log|Z|$  o logaritmu frekvencije **c)** prije provedenih ispitivanja, **d)** nakon provedenih ispitivanja; Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije, **e)** prije provedenih ispitivanja, **f)** nakon provedenih ispitivanja

Na slici 4.25 a) prikazana je krivulje punjenja/pražnjenja za *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator u području napona 0,6 V do 2,0 V uz struju 0,05 mA. Napon najprije raste pri otvorenom krugu na 0,90 V (od 1 do 2), nakon toga prilikom punjenja skače naglo na 1,07 V (od 2 do 3) te potom usporava pri čemu je dobivena logaritamska ovisnost napona o vremenu (od 3 do 4). Nagli skok napona je posljedica otpora u sustavu. Nakon punjenja, hibridni superkondenzator se drži tijekom 10 s na otvorenom krugu te se potom prazni. Tijekom stajanja na otvorenom krugu napon pada od 2,0 V do 1,83 V (od 4 do 5), a tijekom pražnjenja najprije naglo pada na 1,77 V (od 5 do 6) te potom slijedi linearna promjena napona do konačne vrijednosti od 0,6 V (od 6 do 7). Sa slike se također uočava da se vrijeme punjenja/pražnjenja smanjuje kako raste broj ciklusa punjenja/pražnjenja. Na slici 4.25 b) prikazana je krivulje punjenja/pražnjenja za *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator u području napona 0,6 V do 2,0 V uz struju 0,1 mA. Napon najprije raste pri otvorenom krugu na 0,98 V (od 1 do 2), a nakon toga prilikom punjenja skače naglo na 1,14 V (od 2 do 3) te potom usporava pri čemu je dobivena logaritamska ovisnost napona u vremenu (od 3 do 4). Nagli skok napona je posljedica otpora u sustavu. Nakon punjenja, hibridni superkondenzator se drži tijekom 10 s na otvorenom krugu te se potom prazni. Tijekom stajanja na otvorenom krugu napon pada od 2,0 V do 1,48 V (od 4 do 5), a tijekom pražnjenja najprije naglo pada na 1,34 V (od 5 do 6) te potom slijedi linearna promjena napona do konačne vrijednosti od 0,6 V (od 6 do 7). Sa slike se također uočava da se vrijeme punjenja/pražnjenja smanjuje kako raste broj ciklusa punjenja/pražnjenja.



**Slika 4.25.** Krivulje punjenja/pražnjenja za *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator mjerene pri struji **a)** 0,05 mA; **b)** 0,1 mA

## 5. DISKUSIJA

Napredni sustavi za skladištenje energije kao što su superkondenzatori i baterije moraju osigurati velike gustoće snage i energije. Od njih se često očekuje i fleksibilnost te određeni dizajn kako se tijekom deformacija pri radu ne bi oštetili. Superkondenzatori imaju znatno veću snagu u odnosu na baterije te dulji vijek trajanja. Ono što ih ograničava je relativno niska gustoća energije. Veliki naponi uloženi su u dizajniranje novih materijala i kontrolu njihove strukture kako bi se postigla dobra elektrokemijska i mehanička svojstva. Superkondenzatori se obično sastoje od tradicionalne dvoelektrodne „sendvič“ strukture koristeći niklene pjene ili aluminijske folije kao kolektore struje. Osim što dodatak veziva, kao što je politetrafluoroetilen, dovodi do nepoželjnog niskog omjera mase aktivnog materijala u ukupnoj masi elektrode, također može dovesti i do smanjenja električne provodnosti. Znanstveni je interes i tehnološka važnost projektirati i izraditi elektrodni materijal superkondenzatora koji je visoko fleksibilan, mehanički robustan i ultra lagan, koji može isporučiti veliki specifični kapacitet. Materijali na bazi ugljika, npr. aktivni ugljik ili ugljikove nanocjevčice obično se odabiru kao elektroda superkondenzatora zbog svojih jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava (velika površina kao i velika vodljivost te stabilnost u elektrokemijskim uvjetima) u usporedbi s ostalim materijalima. Grafen je od posebnog značaja jer posjeduje fleksibilnu 2D geometriju koja se sastoji od  $sp^2$  ugljikovih atoma u šesterokutnoj rešetki i kao takav je idealan elektrodni materijal za uređaje koji zahtijevaju brzo punjenje, skladištenje i transport. Međutim, još je uvijek izazov integrirati pojedinačne grafenske listove u makroskopske strukture pogodne za praktične primjene. U novije vrijeme kemijski reducirani grafenski papir (GP) privukao je puno pažnje zahvaljujući tome što ima veliki potencijal kada se koristi u različitim uređajima za skladištenje energije. Osim što se koristi kao elektroda u superkondenzatorima, rGO papir se može koristiti izravno ili kao kompozit s drugim funkcionalnim materijalima kod anode litij-ionskih baterija koje pokazuju izvanredna elektrokemijska svojstva.<sup>30</sup>

Kako bi se smanjila aglomeracija i zbijanje listova grafena, dodaju se ugljikove nanocjevčice, mezoporozni ugljik, porozni silicijev dioksid i kationske površinski aktivne tvari koje se smještaju između slojeva grafena kako bi se formirale „sendvič“ strukture i na taj način u potpunosti iskoristila površina grafena.<sup>30</sup>

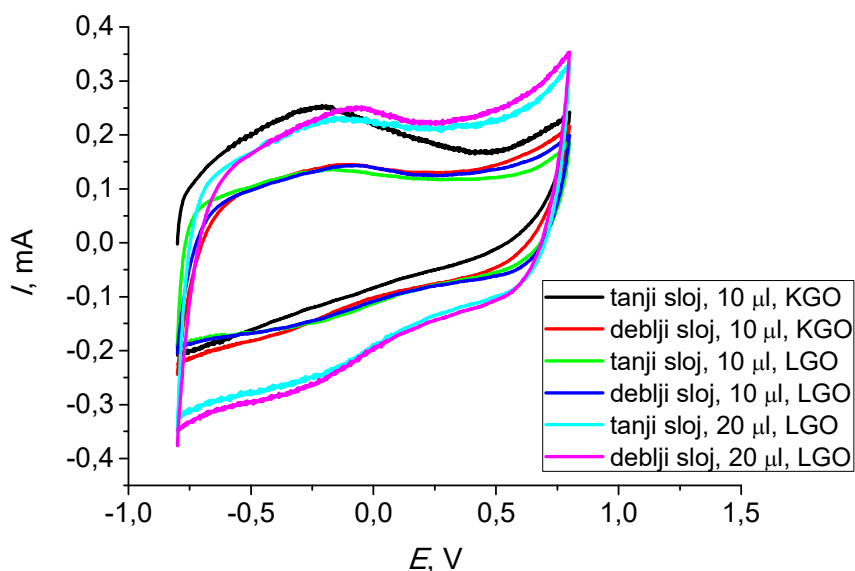


Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s galvanskim člancima. U svrhu povećanja količine uskladištene energije kod superkondenzatora, istražuju se različiti aktivni materijali među koje se ubraja i grafen koji svojom velikom površinom može osigurati visoke kapacitete. Povećanje količine uskladištene energije postiže se kod hibridnih superkondenzatora. Naime, takav kondenzator je kombinacija elektrokemijskog dvoslojnog superkondenzatora (EDLC) i pseudokondenzatora. To su asimetrični superkondenzatori gdje je jedna elektroda napravljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem, a druga od materijala kod kojeg se odvija pseudokapacitivna reakcija. Kombinacijom različitih materijala pokušava se povećati količina uskladištene energije na način da se da se poveća potencijalno područje u kojem je materijal aktivan.<sup>14</sup>

Pod hibridne superkondenzatore spadaju i izvori energije kod kojih se kombinira elektroda baterijskog tipa i elektroda tipična za superkondenzator. Karakteristika elektroda koje se upotrebljavaju u baterijama je da se redoks-reakcija odvija kod određenog potencijala, dok se kod kapacitivnih elektroda u superkondenzatoru nabijanje elektrode odvija u širokom području potencijala. S obzirom na to da jedna elektroda u navedenom slučaju ne pokazuje ponašanje tipično za superkondenzatore kod te vrste uređaja, tijekom punjenja i pražnjenja bit će dobivena karakteristika koja, dakle, nije tipična za superkondenzatore. Prvi takav uređaj patentirali su *Varakin i sur.* 1995. godine. Jedan od hibridnih uređaja koji privlači pažnju znanstvenika u novije vrijeme je cink-ionski hibridni superkondenzator kod kojeg se Zn upotrebljava kao negativna elektroda, dok je aktivni ugljik pozitivna elektroda.<sup>14</sup>

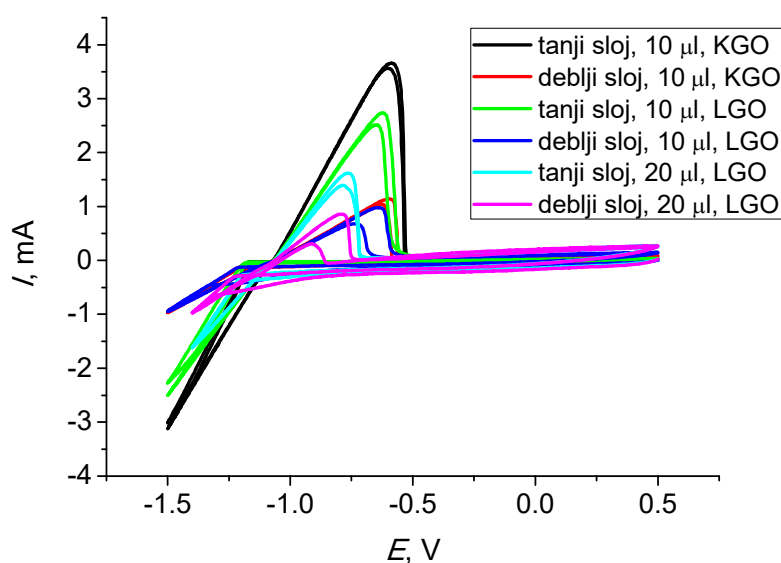
Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost korištenja grafenskog papira kod hibridnih superkondenzatora. Pri tome su istraženi različiti sustavi kod kojih je jedna elektroda sadržavala Zn ili rGO papir-Zn aktivni materijal, a aktivni materijal druge elektrode bio je rGO papir. U prvom koraku ispitana je elektrokemijska redukcija GO i mogućnost nanošenja Zn na rGO elektrodu. Ispitivanje je provedeno u troelektrodnom sustavu gdje je na radnu površinu od staklastog ugljika metodom nakapavanja nanesen GO koji je potom reduciran kod konstantnog potencijala. Debljina sloja GO ovisila je o vrsti materijala od kojeg je izrađen teflonski disk. Prvo je provedeno ispitivanje uz korištenje komercijalnog GO na način da je na svaku od elektroda nakapano 10  $\mu$ l otopine GO. Nakon sušenja nakapanog sloja, provedena je elektrokemijska redukcija GO te su dobivene rGO elektrode ispitane u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije (*slika 4.1 b) - 4.2 b)*). Ciklički voltamogrami snimljeni za *GC/rGO elektrode* dobivene nakon drugog ciklusa redukcije

prikazani su na *slici 5.1*. Uspoređujući dobivene odzive, može se zaključiti kako debljina sloja komercijalnog GO utječe na zabilježene struje koje su u slučaju tanjeg rGO sloja veće, odnosno s porastom debljine sloja dobivene struje su nižih vrijednosti. Razlog tomu je veća dostupnost aktivnog materijala za nabijanje dvosloja, odnosno njegova veća iskoristivost. Nakon toga su ispitivanja provedena uz nakapavanje 10  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO (*slika 4.3 b*) - *4.4 b*). U tom slučaju debljina sloja nije utjecala na zabilježene struje. Dobiveni rezultat ukazuje na to da uzorak komercijalnog i laboratorijski priređenog GO nisu isti. Potom je uslijedilo nakapavanje 20  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO na GC elektrode (*slika 4.5 b*) - *4.6 b*). Usporede li se međusobno odzivi za rGO priređen iz 20  $\mu\text{l}$  laboratorijski sintetiziranog GO, može se uočiti kako su anodne i katodne struje podjednake vrijednosti te se zaključuje kako u tom slučaju debljina sloja nije utjecala na zabilježene struje. Također se može zamijetiti kako su u tom slučaju zabilježene najveće struje. Usporede li se odzivi zabilježeni za rGO priređen iz komercijalnog GO i GO sintetiziranog u laboratoriju, može se zamijetiti kako su u slučaju tanjeg rGO sloja dobivene veće struje za komercijalni uzorak, dok su struje zabilježene kod debljeg rGO sloja za komercijalni i uzorak sintetiziran u laboratoriju podjednake vrijednosti. Razlog navedenog ponašanja može biti nešto malo veća koncentracija komercijalnog GO, ali također i razlika u sastavu GO i stupnju redukcije dobivenog rGO sloja.



**Slika 5.1.** Ciklički voltamogrami snimljeni za GC/rGO elektrode nakon drugog ciklusa redukcije (KGO – komercijalni GO; LGO – laboratorijski sintetiziran GO)

Depozicijom cinka na pripremljene elektrode istaloži se različita količina cinka što se vidi po anodnim strujama otapanja (*slika 4.1 c) - 4.6 c), slika 5.2*). Utvrđeno je da do depozicije cinka dolazi na potencijalu od -1,1 V. U slučaju tanjeg sloja rGO dobivenog nakapavanjem komercijalnog GO, deponira se veća količina cinka u odnosu na tanji sloj rGO dobivenog nakapavanjem GO sintetiziranog u laboratoriju. Također, uspoređujući debljinu slojeva zasebno za komercijalni GO, odnosno GO sintetiziran u laboratoriju, dolazi se do zaključka kako je količina deponiranog cinka veća što je sloj rGO na GC elektrodi tanji.



**Slika 5.2.** Krivulje depozicije Zn na GC/rGO elektrode u 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$  (KGO – komercijalni GO; LGO – laboratorijski sintetiziran GO)

Nakon provedenog ispitivanja u 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ , GC/rGO elektrode su ponovo ispitane u 0,1 M KCl kako bi se dobio uvid u njihovo stanje. Ono što se može uočiti iz dobivenih cikličkih voltamograma su lošiji odzivi koji se očituju u manjim strujama u širokom području potencijala. To se može objasniti činjenicom da se Zn najvjerojatnije deponira na podlogu što dovodi do odvajanja rGO sloja od podloge ili se pak deponira unutar sloja što razdvaja listove rGO te dolazi do porasta otpora unutar sloja. Uočava se da su slojevi priređeni iz komercijalnog GO više oštećeni tijekom depozicije cinka (*slika 4.1 b) - 4.6 b)*). Stoga je u daljnjem radu za sintezu rGO korišten GO priređen u laboratoriju.

Nakon provedenih ispitivanja s GC/rGO elektrodama, uslijedila je sinteza i ispitivanje grafenskog papira (GP). U prvom koraku je dobiven GO papir vakuum filtracijom koloidne disperzije GO listova kroz filter (PES) veličine pora 0,1 $\mu\text{m}$ , nakon čega je uslijedila druga

faza, odnosno sušenje pri čemu nastaje samostojeći GO papir određene debljine. S obzirom da je grafenov oksid topiv u vodi, relativno je jednostavno formirati GO filmove ili papire, ali isto tako je jednostavno prirediti kompozitne materijale. Dobiveni GO papir nije vodljiv s obzirom da su ugljikovi atomi  $sp^3$  hibridizirani te su na njih vezane različite kisikove skupine kao što su karbonilne, karboksilne, hidroksilne i epoksidne. Kako bi se poboljšala vodljivost takvog materijala, provodi se elektrokemijska redukcija kod povišenog pH pri čemu se kisikove skupine reduciraju, odnosno uklanjaju te tako postizemo veći broj  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika čime se postiže znatno bolja električna provodnost materijala. <sup>6</sup>

Dakle, nakon vakuum filtracije, provedena je elektrokemijska redukcija GO papira u bazičnim uvjetima pri  $pH=10$  i potencijalu od  $-1,4$  V. Budući da je GO papir smeđe boje, nakon određenog vremena redukcije počinje se širiti crna fronta od mjesta kontakta Ti elektrode prema rubovima papira što ukazuje na to da zaista dolazi do redukcije. No kako bi se to dodatno potvrdilo, provedeno je mjerenje električne provodnosti *metodom četiri točke* gdje je kod nereduciranog GO papira vrijednost otpora velika, a električna provodnost vrlo mala. Kao što je već rečeno, razlog tomu su kisikove funkcionalne skupine prisutne na ugljikovim atomima. Elektrokemijskom redukcijom te se skupine uklanjaju, nastaju  $sp^2$  hibridizirani ugljikovi atomi te se na taj način znatno smanjuje otpor i povećava električna provodnost rGO papira što je prikazano u *tablici 4.1*.

Pomoću jednadžbe 13, odnosno 14 koje su opisane u teorijskom dijelu rada mogu se usporediti vrijednosti izmjerenih otpora te izračunati vrijednosti električne provodnosti tanjeg i debljeg rGO. Debljina tanjeg rGO papira iznosi  $5 \mu m$ . Mjerenjem otpora dobivena je srednja vrijednost  $0,065 k\Omega$ , a njegova električna provodnost iznosi  $678,9 S/m$ . Isti postupak je proveden i s debljim rGO papirom te su dobivene sljedeće vrijednosti: debljina sloja iznosi  $18 \mu m$ , električni otpor  $0,00858 \Omega$ , dok električna provodnost iznosi  $1428,8 S/m$ . Valja napomenuti kako su sva daljnja ispitivanja provedena za deblji rGO papir zbog njegovih boljih mehaničkih svojstava i lakšeg rukovanja te su od istog priređeni i superkondenzatori.

Metodom FTIR spektroskopije potvrđeno je da tijekom redukcije GO dolazi do njegove strukturne promjene, odnosno da je dobiven rGO. Kod rGO papira zapaža se djelomični ostanak kisikovih skupina u samoj strukturi nakon procesa redukcije što je vidljivo iz *slike 4.8*.

rGO papir je ispitan i u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije gdje je zabilježen karakteristični odziv za rGO koji ukazuje na njegova kapacitivna svojstva što je prikazano na *slici 4.9*.

XRD metodom izmjeren je difraktogram uzorka rGO papira na koji je prethodno taložen cink (*slika 4.10*). Iz difraktograma se uočava kako odziv za Zn izostaje, a razlog tomu može biti da se Zn otopio nakon sinteze i ispiranja lista ili se pak istaložio na strujnom kolektoru od Ni umjesto na rGO papiru. Može se uočiti samo jedan maksimum pri  $2\Theta$  između  $23^\circ$  i  $24^\circ$ . Dobivena  $2\Theta$  vrijednost je karakteristična za rGO papir i odgovara razmaku među monoslojevima rGO. Dobiveni rezultat ukazuje da je ovaj razmak veći od razmaka u grafitu što se i očekuje kod rGO gdje zaostale funkcionalne skupine sprječavaju potpunu aglomeraciju.<sup>31</sup> Vrh nije izražen što znači da je prisutan mali stupanj kristaliničnosti odnosno uzorak je dosta amorfan.

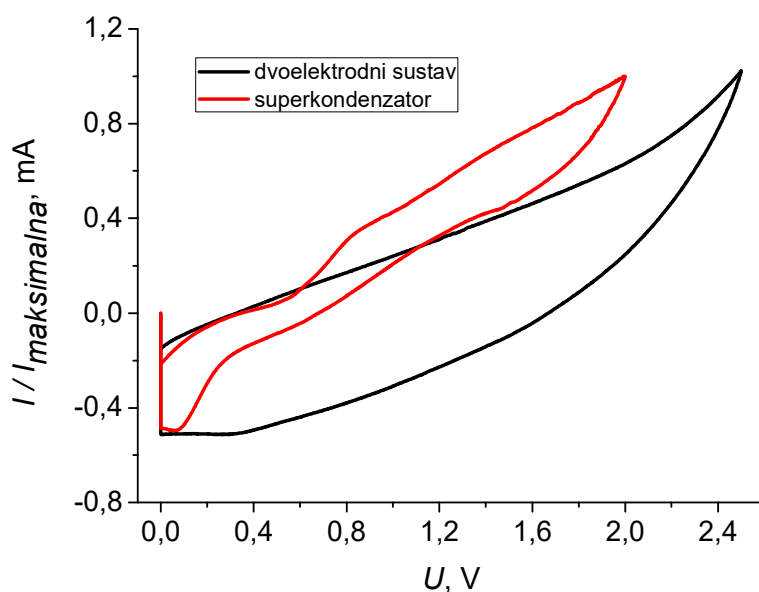
Nakon karakterizacije i ispitivanja GO i rGO papira pristupilo se izradi superkondenzatora. U ovom radu pripravljena su dva superkondenzatora, *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator te *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator. Prije sastavljanja prvog hibridnog superkondenzatora, ispitan je dvoelektrodni sustav *GC/rGO* i *Zn pločica* u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji. Prvo su snimljeni ciklički voltamogrami za *GC/rGO* elektrodu prikazani na *slici 4.11* koji ukazuju na to kako rGO ima konstantne struje u širokom području potencijala. Nakon toga uslijedilo je ispitivanje Zn pločice u troelektrodnom sustavu čiji je ciklički voltamogram prikazan na *slici 4.12*. Uočava se kako se kod potencijala pozitivnijih od - 1,1 V cink kontinuirano otapa bez formiranja strujnih maksimuma, isto kao što se kod negativnijih potencijala kontinuirano reducira također bez formiranja maksimuma. Nakon što je provedeno ispitivanje pojedine elektrode, ispitan je dvoelektrodni sustav *GC/rGO* i *Zn pločica*. U dvoelektrodnom sustavu nisu dobivene konstantne struje u širokom području potencijala što je karakteristično za superkondenzatore već struja kontinuirano raste što je posljedica ireverzibilnosti odziva (*slika 4.14*). Uočavaju se i slabo izraženi strujni vrhovi koji bi se mogli odnositi na reakcije vezane uz Zn. Važno je napomenuti kako su utvrđeni potencijali pojedinačne elektrode tijekom ispitivanja superkondenzatora što je važno kako bi se utvrdio optimalni napon pri kojem pozitivna elektroda neće biti polarizirana u područje potencijala u kojem dolazi do oksidacije rGO (*slika 4.13*). Utvrđivanjem potencijala pojedinačnih elektroda, dolazi se do zaključka kako napon mora biti veći od 0 V jer Zn uvijek

stoji na istom potencijalu od oko -1,1 V. Drugim riječima, kada napon pada na nulu, pozitivna elektroda s rGO se polarizira previše negativno (negativnije od -0,8 V) pa se sloj rGO može odvojiti od GC podloge uslijed razvijanja vodika. Stoga je zaključeno da su optimalni uvjeti za rad superkondenzatora od 0,6 V do 2,0 V. Nakon sastavljanja *Zn pločica/rGO papir* hibridnog superkondenzatora provedeno je njegovo ispitivanje uz optimalne napone (*slika 4.15*). Također je provedeno i EIS ispitivanje prije i nakon ispitivanja hibridnog superkondenzatora što je prikazano na *slici 4.16*. EIS ne pokazuje kapacitivno ponašanje već dvije RC komponente prije provedenih ispitivanja, dok su nakon provedenih ispitivanja registrirane tri RC komponente. Otpor pri najvećim frekvencijama odgovara otporu elektrolita, dok se otpori iz druge dvije RC komponente najvjerojatnije odnose na kontakt strujni kolektor/rGO te na otpor vezan uz Zn elektrodu.

Na *slici 4.17* prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni za za *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator pri različitim brzinama promjene potencijala. Nisu dobivene konstantne struje karakteristične za tipični superkondenzator već se u anodnom i katodnom dijelu cikličkog voltamograma uočava porast struje koji je najvjerojatnije vezan uz redukciju/oksidaciju cinka. Iz kronopotenciometrijskog odziva koji prikazuje krivulje punjenja/pražnjenja (*slika 4.18*), vidljivo je da je odziv punjenja sličniji odzivu galvanskog članka kod kojeg se očekuje manja promjena napona u vremenu u odnosu na superkondenzator, dok je odziv pražnjenja sličniji odzivu superkondenzatora gdje je dobivena linearna promjena potencijala u vremenu. Stoga se može reći da je dobivena karakteristika hibridnog superkondenzatora. Vrijeme punjenja veće je od vremena pražnjenja što znači da hibridni superkondenzator ima malu kulonsku učinkovitost. U slučaju kad se prilikom punjenja/pražnjenja koriste veće struje, puno je izraženiji pad napona napunjenog superkondenzatora pri otvorenom krugu. Naime tijekom punjenja velikim brzinama nabija se samo dvosloj lako dostupnog dijela materijala i pri tome dio materijala ostaje neiskorišten. Na otvorenom krugu taj naboj se može potrošiti u reakciji s nečistoćama ili se raspoređuje u dubinu materijala pri čemu dolazi do pada napona. Napon kod otvorenog kruga značajnije pada jer se hibridni superkondenzator nije napunio do željenog napona zbog omskih gubitaka napona tijekom punjenja.

Ako se usporede odzivi zabilježeni za dvoelektrodni sustav i superkondenzator prikazani na *slici 5.3*, uočava se da su u oba slučaja dobiveni slabo izraženi strujni vrhovi koji su najvjerojatnije posljedica redoks reakcije cinka. U dvoelektrodnom sustavu strujni vrh je

zabilježen samo u povratnom dijelu cikličkog voltamograma. Kod superkondenzatora vrhovi su slabo izraženi u anodnom i katodnom dijelu cikličkog voltamograma.



**Slika 5.3.** Ciklički voltamogrami snimljeni za dvoelektrodni sustav *GC/rGO* i *Zn pločica* te *Zn pločica/rGO* papir hibridni superkondenzator

Nakon ispitivanja prvog superkondenzatora, pristupilo se izradi *rGO* papir-*Zn/rGO* papir hibridnog superkondenzatora. No prije toga, ispitane su pojedinačno *GC/rGO* elektrode čiji su ciklički voltamogrami prikazani na slici 4.19. Vidljivo je kako *rGO* pokazuje konstantne struje u širokom području potencijala. Potom je uslijedilo ispitivanje dvoelektrodnog sustava s dvije *GC/rGO* elektrode u otopini  $\text{ZnSO}_4$ . Na slici 4.20 i 4.21 prikazani su ciklički voltamogrami iz kojih se uočava kako u dvoelektrodnom sustavu nisu dobivene konstantne struje u širokom području potencijala što je karakteristično za superkondenzatore već je porast struje izražen u određenom području potencijala, odnosno u određenom području potencijala dolazi do formiranja strujnih vrhova što je posljedica depozicije *Zn* na negativnu *GC/rGO* elektrodu. Ovdje su također utvrđeni potencijali svake pojedinačne elektrode što je važno kako ne bi došlo do polarizacije pozitivne elektrode u područje potencijala gdje se oksidira *rGO*. Pokazalo se da polarizacija elektrode pri naponu od 2,0 V neće dovesti do oštećenja elektrode, a elektroda će pri tome postići potencijal pri kojem je na negativnoj elektrodi moguće istaložiti cink odnosno dobiti punjivi hibridni superkondenzator. Stoga se može reći da je dokazano da je moguća izvedba *rGO* papir-*Zn/rGO* papir hibridnog superkondenzatora. Na slici 4.21 uočava se sve veća količina istaloženog *Zn* na *GC/rGO* elektrodu s porastom

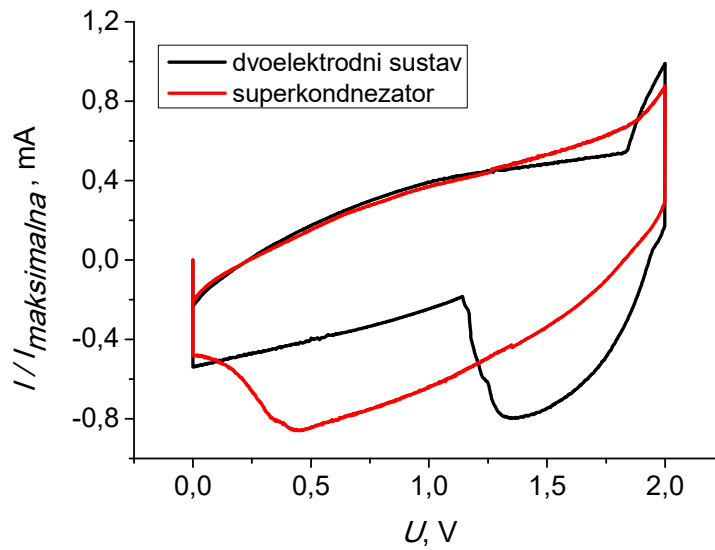
vremena polarizacije elektrode na 2,0 V. Kako bi hibridni superkondenzator bio aktivan tijekom pražnjenja u širokom području potencijala, trebalo je osigurati dovoljno dugo vrijeme taloženja cinka što je u ovom radu postignuto upravo polarizacijom na 2,0 V. Nakon ispitivanja dvoelektrodnog sustava s *GC/rGO elektrodama*, uslijedilo je sastavljanje i ispitivanje *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridnog superkondenzatora.

Na *slici 4.22* prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni za *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator u različitom rasponu napona iz kojih se uočava veća količina istaloženog Zn na rGO u slučaju većeg napona. S porastom vremena polarizacije elektrode na 2,0 V također raste količina istaloženog Zn (*slika 4.23*).

Provedeno je EIS ispitivanje prije i nakon ispitivanja hibridnog superkondenzatora što je prikazano na *slici 4.24*. EIS ne pokazuje kapacitivno ponašanje već tri RC komponente. Otpor u području visokih frekvencija odgovara otporu elektrolita, dok se druge dvije RC komponente najvjerojatnije odnose na kontakt strujni kolektor/rGO te na otpor vezan uz *rGO papir-Zn* elektrodu. Iz kronopotenciometrijskog odziva koji prikazuje krivulje punjenja/pražnjenja (*slika 4.25*), vidljivo je da je odziv punjenja sličniji odzivu galvanskog članka nego odzivu superkondenzatora, dok je odziv pražnjenja sličniji odzivu superkondenzatora. Stoga se može reći da je dobivena karakteristika hibridnog superkondenzatora. Vrijeme punjenja veće je od vremena pražnjenja što znači da hibridni superkondenzator ima malu kulonsku učinkovitost. U slučaju kad se prilikom punjenja/pražnjenja koriste veće struje, puno je izraženiji pad napona napunjenog superkondenzatora pri otvorenom krugu. Kao što je već rečeno, tijekom punjenja velikim brzinama nabija se samo dvosloj lako dostupnog dijela materijala i pri tome dio materijala ostaje neiskorišten. Na otvorenom krugu taj naboj se može potrošiti u reakciji s nečistoćama ili se raspoređuje u dubinu materijala pri čemu dolazi do pada napona. Osim toga pri većim strujama superkondenzator se neće napuniti do željenog napona zbog omskog pada napona (IR pad napona) pa odmah nakon punjenja na 2,0 V napon pada.

Ako se uspoređi odziv superkondenzatora s odzivom dvoelektrodnog sustava u klasičnoj ćeliji (*slika 5.4*), vidljivo je da su registrirani slični vrhovi samo u različitom području napona odakle se može zaključiti da se odvijaju i isti procesi. Pomaci u naponu su očekivani s obzirom da se radi o različitim strujnim kolektorima (GC i Ni) te s obzirom da u jednom slučaju imamo klasičan elektrolit, a u drugom separator navlažen elektrolitom.





**Slika 5.4.** Ciklički voltamogrami snimljeni za dvoelektrodni sustav s *GC/rGO* elektrodama te hibridni superkondenzator *rGO* papir-*Zn/rGO* papir

Metodom cikličke voltametrije te kronopotencijometrije određene su glavne karakteristike oba superkondenzatora, a to su specifični kapacitet,  $C_s$ , specifična energija,  $E_s$  te specifična snaga,  $P_s$ . Vrijednosti su izračunate prema jednadžbama 16 i 17, a prikazane su u *tablici 5.1*.

$$E_s = \frac{1}{2} \times C_s \times \Delta U^2 \quad (16)$$

$$P_s = \frac{\Delta U^2}{4 \times m \times R} \quad (17)$$

**Tablica 5.1.** Prikaz vrijednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifične snage za ispitane superkondenzatore

HIBRIDNI SUPERKONDENZATOR	Kronopotencimetrija			Ciklička voltometrija
	$C_s$ (F/g)	$E_s$ (Wh/kg)	$P_s$ (kW/kg)	$C_s$ (F/g)
Zn pločica/rGO papir $I=0,36$ A/g	44,48	12,11	1,26	15,65
Zn pločica/rGO papir $I=1,79$ A/g	20,56	5,60	4,90	
rGO papir-Zn/rGO papir $I=0,83$ A/g	47,83	13,02	10,13	36,95
rGO papir-Zn/rGO papir $I=1,67$ A/g	22,21	6,05	8,87	

Prema rezultatima dobivenim metodom kronopotencimetrije koji su prikazani u *tablici 5.1.* može se uočiti kako kod oba superkondenzatora s povećanjem struje specifični kapacitet pada. Razlog tomu je što se tijekom punjenja velikim brzinama nabija samo dvosloj lako dostupnog dijela materijala i pri tome dio materijala ostaje neiskorišten. Također, s povećanjem struje pada specifična energija hibridnih superkondenzatora. Uspoređujući rezultate s Ragoneovim dijagramom (*slika 2.12*), zaključuje se kako se ispitivani hibridni superkondenzatori nalaze u području vrijednosti karakterističnih za superkondenzatore. *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator pokazao je specifični kapacitet od 44,48 F/g pri struji od 0,36 A/g, specifičnu energiju od 12,11 Wh/kg i specifičnu snagu od 1,26 kW/kg, dok je kod *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridnog superkondenzatora zabilježen specifični kapacitet od 47,83 F/g pri struji od 0,83 A/g, specifična energija od 13,02 Wh/kg te specifična snage od 10,13 kW/kg. Na temelju dobivenih vrijednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifične snage, zaključuje se kako su u ovom radu uspješno pripremljeni hibridni superkondenzatori.

## 6. ZAKLJUČAK

- Ispitivanjem GC/GO elektroda uz korištenje komercijalnog GO (10  $\mu$ l) ustanovljeno je da su kod tanjeg sloja rGO na GC elektrodi ostvarene veće struje u širokom području potencijala, dok kod laboratorijski sintetiziranog GO (10, 20  $\mu$ l) debljina sloja ne utječe na zabilježene struje. Usporedi li se komercijalni GO s laboratorijski sintetiziranim, dolazi se do zaključka kako se veće struje postižu za rGO sloj dobiven nakapavanjem komercijalnog GO. To je posljedica nešto veće koncentracije GO u slučaju komercijalnog uzorka.
- Veća količina Zn taloži se na GC/rGO elektrodama s tanjim slojem rGO pa se pretpostavlja da se Zn taloži na strujnom kolektoru, a ne na rGO sloju; kod rGO sloja dobivenog nakapavanjem komercijalnog GO istaložena je veća količina Zn što dovodi do pretpostavke da sloj na elektrodi lakše propušta Zn ione do podloge. Veće struje također mogu biti i posljedica veće površine rGO dostupne za depoziciju cinka u slučaju da se Zn ipak istaložio na rGO papiru što je bio cilj ovog rada.
- Uspješno je provedena elektrokemijska redukcija GO papira što je dokazano mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke, metodom cikličke voltimetrije gdje dobiveni elektrokemijski odziv odgovara nabijanju/izbijanju dvosloja te FTIR analizom.
- U ovom radu uspješno su priređeni hibridni superkondenzatori: 1) *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator i 2) *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridni superkondenzator.
- Kod potencijala pozitivnijih od -1,1 V, Zn se kontinuirano otapa bez formiranja strujnog maksimuma tijekom linearne polarizacije elektrode, isto kao što se kod negativnijih potencijala tijekom linearne polarizacije elektrode kontinuirano reducira također bez formiranja strujnog maksimuma. U oba slučaja struja linearno raste s potencijalom.
- Utvrđivanjem potencijala pojedinačnih elektroda dolazi se do zaključka kako je optimalni raspon napona između 0,6 V i 2,0 V. Pri navedenim radnim uvjetima neće doći do oštećenja elektrode.
- EIS ne pokazuje kapacitivno ponašanje već više RC komponenti. Dobiveni otpori se najvjerojatnije odnose na kontakt strujni kolektor/rGO te na otpor prijelazu naboja na međufazi Zn/elektrolit.

- Iz kronopotenciometrijskog odziva, odnosno krivulja punjenja/pražnjenja, dobivena je karakteristika hibridnog superkondenzatora.
- *Zn pločica/rGO papir* hibridni superkondenzator karakterizira specifični kapacitet od 44,48 F/g pri struji od 0,36 A/g, specifična energija od 12,11 Wh/kg i specifična snaga od 1,26 kW/kg, dok je kod *rGO papir-Zn/rGO papir* hibridnog superkondenzatora zabilježen specifični kapacitet od 47,83 F/g pri struji od 0,83 A/g, specifična energija od 13,02 Wh/kg te specifična snaga od 10,13 kW/kg.
- Na temelju dobivenih vrijednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifične snage, zaključuje se kako su u ovom radu uspješno pripremljeni hibridni superkondenzatori.

## 7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

### POPIS SIMBOLA:

- $A$  – aktivna površina elektrode,  $m^2$   
 $C$  – kapacitet kondenzatora, F  
 $C_s$  – specifični kapacitet, F/g  
 $d$  – udaljenost između elektroda, m  
- udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi, nm  
 $E$  – potencijal, V  
 $E_{kon}$  – konačni potencijal, V  
 $E_{poč}$  – početni potencijal, V  
 $f$  – frekvencija, Hz  
 $I$  – jakost struje, A  
 $M$  – molarna masa, g/mol  
 $m_{el}$  – masa aktivnog materijala elektrode, g  
 $P_s$  – specifična snaga, W/kg  
 $Q$  – naboj, C  
 $R$  – otpor,  $\Omega$   
 $R_{CT}$  – otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda/aktivni materijal,  $\Omega$   
 $R_{el}$  – otpor elektrolita,  $\Omega$   
 $T$  – temperatura,  $^{\circ}C$   
 $t$  – vrijeme, s  
 $U$  – napon, V  
 $\nu$  – valni broj,  $cm^{-1}$   
 $E_s$  – specifična energija, Wh/kg  
 $Z$  – impedancija,  $\Omega$   
 $Z_{im}$  – imaginarna komponenta impedancije,  $\Omega$   
 $Z_{re}$  – realna komponenta impedancije,  $\Omega$   
 $\gamma$  – masena koncentracija, g/l  
 $\varepsilon$  – dielektrična konstanta, F/m  
 $\varepsilon_0$  – dielektrična konstanta vakuuma, F/m  
 $\kappa$  – električna provodnost, S/m  
 $\lambda$  – valna duljina, nm  
 $v$  – brzina promjene potencijala, mV/s  
 $\rho$  – električna otpornost,  $\Omega m$

$\varphi$  – fazni kut, °

$\omega$  – kutna frekvencija,

### POPIS KRATICA:

CA –kronoamperometrija

CP - kronopotenciometrija

CV - ciklička voltometrija

EDLC – elektrokemijski dvoslojni kondenzator

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

F-PES – polietersulfonska membrana

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

GC – glassy carbon, staklasti ugljik

GO – grafenov oksid

GP – grafenski papir

ITO – indij-kositar oksid (ITO stakalce)

KGO – komercijalni GO

LGO – laboratorijski sintetiziran GO

LSV – linearna rastavna voltometrija

MWI – mikrovalno zračenje

rGO – reducirani grafenov oksid

SHE – standardna vodikova elektroda

XRD – rendgenska difrakcija

ZKE – zasićena kalomel elektroda

## 8. LITERATURA

1. Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson and Craig E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Materials Today* 17 (2014), 426 - 432
2. M. Kralj, *Grafenska zemlja čudesna*, Institut za fiziku, Zagreb, 2010., str. 6-7
3. Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210 - 3228
4. Shaw Yong Toh, Kee Shyuan Loh, Siti Kartom Kamarudin, Wan Ramli Wan Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 422-434
5. Xiayu Feng, Wufeng Chen, Lifeng Yan, Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials, *The Royal Society of Chemistry* 6 (2016) 80106-80113
6. Javier A. Quezada-Renteria, Conchi O. Ania, Luis F. Chazaro-Ruiz, Jose R. Rangel-Mendez, Influence of protons on reduction degree and defect formation in electrochemically reduced graphene oxide, *Carbon* 149 (2019) 722-732
7. Andrea G. Marrani, Alessandro Motta, Ricardo Schrebler, Robertino Zanoni, Enrique A. Dalchiele, Insights from experiment and theory into the electrochemical reduction mechanism of graphene oxide 304 (2019) 231-238
8. Haiqun Chen, Marc B. Müller, Kerry J. Gilmore, Gordon G. Wallace, and Dan Li, Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3557–3561
9. Qi Li, Xinli Guo, Yao Zhang, Weijie Zhang, Chuang Ge, Li Zhao, Xiaojuan Wang, Hongyi Zhang, Jian Chen, Zengmei Wang, Litao Sun, Porous graphene paper for supercapacitor applications 33 (2017) 793-799
10. [https://www.google.com/search?q=graphite+and+graphene+oxide&source=lnms&tbnm=isch&sa=X&ved=2ahUKewiOtaeditvoAhVaBhAIHSQsCyUQ\\_AUoAXoECBIQAw&biw=1366&bih=657#imgcr=FPqCr-tODQNxGM](https://www.google.com/search?q=graphite+and+graphene+oxide&source=lnms&tbnm=isch&sa=X&ved=2ahUKewiOtaeditvoAhVaBhAIHSQsCyUQ_AUoAXoECBIQAw&biw=1366&bih=657#imgcr=FPqCr-tODQNxGM), pristup 9. travnja 2020.
11. Hyeokjo Gwon, Hyun-Suk Kim, Kye Ung Lee, Dong-Hwa Seo, Yun Chang Park, Yun-Sung Lee, Byung Tae Ahn, Kisuk Kang, Flexible energy storage devices based on graphene paper, *From the journal: Energy & Environmental Science* 4 (2011) 1277-1283
12. <https://inhabitat.com/new-graphene-super-paper-is-10x-stronger-than-steel/>, pristup 9. travnja 2020.

13. Cristina Valle's, J. David Nunez, Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser, Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper, *Carbon* 50 (2012) 835 – 844
14. G. Ljubeka, M. Kraljić Roković, Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima, *Kem. Ind.* 68 (2019) 507–520
15. S. Chen, L. Ma, K. Zhang, Md. Kamruzzaman, C. Zhi and J. A. Zapien, *J. Mater. Chem. A*, A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres, *Journal of Materials Chemistry* 7 (2019) 7784-7790
16. Kyung E. K. Sun, Tuan K. A. Hoang, The Nam Long Doan, Yan Yu, Xiao Zhu, Ye Tian, and P. Chen, Suppression of Dendrite Formation and Corrosion on Zinc Anode of Secondary Aqueous Batteries, Department of Chemical Engineering and Waterloo Institute for Nanotechnology, University of Waterloo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 11 (2017) 9681–9687
17. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, 2010., str. 391.
18. Spajić, *Kemijska i elektrokemijska modifikacija grafen oksida*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 16.
19. E. A. Gosipić, *Elektrokemijska detekcija antioksidansa na elektrodi od grafitne paste s nanočesticama titan dioksida*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015. , str. 9
20. D. Sačer, *Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima*, Doktorski rad, FKIT, Zagreb 2018. , str. 4- 17
21. P. Kurzweil, *Electrochemical capacitors*, u C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand and B. Scrosati J. Garche (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 1 (2009) 607–684
22. Šoić, *Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2017., str. 15-16
23. Željka Petrović, Jozefina Katić, *nastavni materijali*, FKIT, Zagreb, *KT-vježbe* , str. 34-40
24. F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, 2001., Australija, str. 52.-54
25. K. Ivić, *Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016., str. 14-15
26. J.C. Li, Y. Wang, D.C. Ba, *Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique*, *Phy. Proc.* 32 ( 2012 ) 347 – 355



27. Krošl, I. Peran, G. Radić, Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama, FKIT, Zagreb, (2016) 30-31
28. M. Raić, D. Sačer, and M. Kraljić Roković, Structural and Capacitive Properties of Graphene Obtained by a Green Method of Graphene Oxide Reduction, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb, 33 (2019) 385-393
29. M. Wissle, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, Journal of Power Sources 156 (2006) 142–150
30. Gongkai Wang, Xiang Sun, Fengyuan Lu, Hongtao Sun, Mingpeng Yu, Weilin Jiang, Changsheng Liu, and Jie Lian, Flexible Pillared Graphene-Paper Electrodes for High-Performance Electrochemical Supercapacitors, New York, USA, 8 (2012) 452 – 459
31. Radić Gabrijela, Šajnović Ivan, Petrović Željka, Kraljić Roković Marijana, Reduced Graphene Oxide/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibres as Active Material for Supercapacitor Application // Croatica chemica acta, 91 (2018) 481-490

## 9. ŽIVOTOPIS

Martin Cvetić [REDACTED] Nakon završene Osnovne škole Ljubo Babić Jastrebarsko, upisuje smjer opće gimnazije u Srednjoj školi Jastrebarsko. Maturirao je 2015. godine i iste upisao studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. 2018. godine završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu *Priprema biorazgradljivih kompozita na osnovi LLDPE i rižinih ljuskica* te stječe titulu „sveučilišni prvostupnik inženjer kemijskog inženjerstva“, magna cum laude (s velikom pohvalom). Iste godine mu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, povodom obilježavanja 99. obljetnice Kemijsko-inženjerskog studija, dodjelje priznanje za najboljeg studenta preddiplomskog studija Kemija i inženjerstvo materijala generacija 2017./2018. 2018. godine uspisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. 2019. godine sudjeluje na konferenciji *NanoCon* u Brnu u Češkoj s radom pod naslovom *Preparation and Characterization of Polymer Biocomposites Based on Linear Low Density Polyethylene and Rice Husks*.