

# Ugradnja V2O5 u reducirani grafenov oksid i njegova primjena u vodenim Zn-ionskim baterijama

---

**Mišković, Anđela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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:149:451607>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Andela Mišković**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, veljača 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Andela Mišković

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. veljače 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 23. veljače 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Andela Mišković**

Ugradnja  $V_2O_5$  u reducirani grafenov oksid i njegova primjena u  
vodenim Zn-ionskim baterijama

**DIPLOMSKI RAD**

Mentorica: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
2. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
3. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Zagreb, veljača 2024.

*Zahvaljujem se prof. dr.sc. Marijani Kraljić Roković na prenesenom znanju i savjetima te prijateljskom pristupu tijekom svog mentorstva. Prenijela mi je obilje znanja i izvan opsega teme rada te posvetila puno vremena za pomoć pri izradi navedenog.*

*Od srca hvala svim prijateljima i kolegama na velikom strpljenju, stalnoj motivaciji i uljepšavanju studentskog života.*

*Zahvaljujem se roditeljima, braći i sestri i njihovim obiteljima koji su mi bili najveća podrška tijekom studiranja. Hvala na neograničenoj ljubavi, strpljenju i svemu što sam naučila od njih.*

*Na koncu, hvala dragom Bogu na svim više i manje radosnim trenucima tijekom studiranja. Hvala Mu na gore navedenim dragim ljudima koji su bili uz mene na bilo koji način.*

# SAŽETAK RADA

U ovom radu provedena je ugradnja  $V_2O_5$  u reducirani grafenov oksid (rGO) te karakterizacija dobivenog materijala u troelektrodnom sustavu. Osim toga provedena je sinteza i karakterizacija rGO papira u koji je ugrađen  $V_2O_5$ . Cilj rada bio je dobiti stabilan, savitljiv i samostojeći materijal koji će biti pogodan kao katoda u Zn-ionskim vodenim baterijama.

Ispitivanje različitih rGO/ $V_2O_5$  elektroda je pokazalo da se u 2 mol  $dm^{-3}$  otopini  $ZnSO_4$  dobivaju veći kapaciteti u odnosu na 3 mol  $dm^{-3}$  otopina  $ZnSO_4$ . Isto tako pokazano je da su veći kapaciteti dobiveni kod elektroda s 50 %  $V_2O_5$  nego kod elektroda s 70%  $V_2O_5$  te da je materijal bolje iskorišten kad je manja masa aktivnog materijala nanosena na elektrodu.

U ovom istraživanju pripremljen je GO papir s 70 %  $V_2O_5$  koji je reduciran elektrokemijskim putem pri -1.4 V, pri čemu je grafenov oksid (GO) preveden u rGO. U priređenoj bateriji Zn je imao ulogu anode dok je rGO/ $V_2O_5$  korišten kao katoda. Svojstva Zn//rGO/ $V_2O_5$  baterije su ispitana metodama kronoamperometrije (CA) i cikličke voltometrije (CV). U cikličkim voltamogramima zabilježeni su anodni i katodni strujni vrhovi koji odgovaraju redoks reakciji  $V_2O_5$ . Vrijednosti kapaciteta baterije, dobiveni metodom CV kreću se u rasponu od 41.06 mAh  $g^{-1}$  do 311.85 mAh  $g^{-1}$  pri brzinama promjene potencijala od 50 do 1 mV  $s^{-1}$ . Proveden je i galvanostatski proces punjenja i pražnjenja baterije. Vrijednosti kapaciteta baterije, zabilježeni tijekom galvanostatskog ispitivanja, kreću se u rasponu od 77.78 mAh  $g^{-1}$  pri najvećoj struji (4.3 mA, 5.0 A  $g^{-1}$ ), do 306.07 mAh  $g^{-1}$  pri najmanjoj struji (0.7 mA, 0.8 A  $g^{-1}$ ).

**Ključne riječi:** grafenov oksid, grafenski papir,  $V_2O_5$ , Zn-ionska baterija

# ABSTRACT

In this work, the incorporation of  $V_2O_5$  into reduced graphene oxide (rGO) and the characterization of the obtained material in a three-electrode system were carried out. In addition, the synthesis and characterization of rGO paper in which  $V_2O_5$  was incorporated was carried out. The goal of the work was to obtain a stable, flexible and free-standing material that will be suitable as a cathode material in Zn-ion water based batteries.

Examination of different rGO/  $V_2O_5$  electrodes showed that higher capacities are obtained in  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$  solution compared to  $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$  solution. It was also shown that higher capacities were obtained with electrodes with 50%  $V_2O_5$  than with electrodes with 70%  $V_2O_5$  and that the material was better utilised when a smaller mass of active material was applied to the electrode.

In this research, GO paper with 70%  $V_2O_5$  was prepared and it was reduced electrochemically at -1.4 V, in order to convert graphene oxide (GO) to rGO. In the prepared battery, Zn played the role of the anode while rGO/  $V_2O_5$  was used as the cathode. The properties of the Zn//rGO/  $V_2O_5$  battery were tested by chronoamperometry (CA) and cyclic voltammetry (CV) methods. In the cyclic voltammograms, anodic and cathodic current peaks corresponding to the  $V_2O_5$  redox reaction were recorded. The battery capacity values, obtained by the CV method, range from  $41.06 \text{ mAh g}^{-1}$  to  $311.85 \text{ mAh g}^{-1}$  at scan rates from 50 to  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . The galvanostatic process of charging and discharging the battery was also carried out. The battery capacity values, recorded during the galvanostatic test, range from  $77.78 \text{ mAh g}^{-1}$  at the highest current ( $4.3 \text{ mA}$ ,  $5.0 \text{ A g}^{-1}$ ), to  $306.07 \text{ mAh g}^{-1}$  at the lowest current ( $0.7 \text{ mA}$ ,  $0.8 \text{ A g}^{-1}$ ).

**Keywords:** graphene oxide, graphene paper,  $V_2O_5$ , Zn-ion battery

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Grafen .....	2
2.1.1. Svojstva grafena.....	2
2.1.2. Primjena grafena .....	3
2.2. Grafenov oksid (GO) .....	4
2.3. Reducirani grafenov oksid (rGO) .....	5
2.4. Ugljikove nanocjevčice (CNT).....	5
2.5. Vanadijev (V) oksid .....	6
2.4. Baterije.....	8
2.4.1. Zn-ionske baterije .....	9
2.5. Metode karakterizacije.....	11
2.5.1. Kronoamperometrija .....	11
2.5.2. Ciklička voltometrija.....	12
2.5.3. Kronopotencimetrija .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Priprema otopine GO .....	14
3.2. Postupak nanošenja GO na GC elektrodu.....	15
3.3. Redukcija GO pomoću CA metode.....	16
3.5. Ispitivanje elektrode CV metodom .....	16
3.6. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s Zn i rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> elektrodama.....	17
3.7. Priprema GO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> papira vakuum filtracijom .....	17
3.8. Redukcija GO/ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> papira CA metodom.....	18
3.9. Sastavljanje Zn//rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> baterije .....	19
3.10. Ispitivanje Zn//rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> baterije CV metodom .....	19
3.12. Ciklusi punjenja i pražnjenja Zn//rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> baterije .....	20
4. REZULTATI.....	21
4.1. Redukcija GO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sloja metodom kronoamperometrije .....	21
4.2. Ispitivanje rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sloja na GC elektrodi .....	22



4.3. Ispitivanje rGO/20%CNT sloja na GC elektrodi .....	26
4.4. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava rGO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Zn na GC elektrodi .....	26
4.4.1. Ispitivanje Zn//rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> baterije metodom cikličke voltametrije.....	27
4.5. Ispitivanje baterije Zn//rGO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> metodom kronopotencimetrije.....	28
5. RASPRAVA .....	29
6. ZAKLJUČAK .....	39
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	40
8. LITERATURA.....	41

# 1. UVOD

Baterije su poznate još od Voltinog doba, uz kojeg se vezuje otkriće prve baterije temeljene na Cu i Zn iz 1799. godine ali tek posljednjih pola stoljeća je počeo intenzivan razvoj novih tehnologija i pravo iskorištavanje njezinih mogućnosti. Zahvaljujući baterijama veliki broj svakodnevno korištenih uređaja su neovisni o mreži i mogu se koristiti bilo kad i bilo gdje. Važno svojstvo punjivih baterija jest da se procesi punjenja i pražnjenja odvijaju reverzibilno, odnosno da je proces energetski učinkovit. Punjive baterije imaju ograničen životni vijek te s vremenom i korištenjem, degradiraju. Ekološka pitanja vezana za klimatske promjene, obnovljive izvore energije i povećanje tržišta električnih vozila, uzrokovali su ubrzani razvoj različitih tehnologija punjivih baterija.

Dosad su najbolje karakteristike pokazale Li-ionske baterije: veliki kapacitet, velika gustoća energije, nisko samopražnjenje, nizak unutarnji otpor, nema pojave efekta pamćenja te ne zahtijevaju održavanje.<sup>1</sup> Ograničenja Li-ionskih baterija su visoka cijena, kratak životni vijek te zapaljivost i toksičnost organskog elektrolita, stoga navedene baterije više ne zadovoljavaju potrebe suvremenog društva. Razvoj novih tehnologija baterija se temelji na pronalasku anodnih materijala koji će biti jeftiniji i sigurniji, katodnih materijala s velikim kapacitetom pohrane energije i elektrolitima koji će biti stabilni i sigurni za okoliš i zdravlje čovjeka. Zelena baterija koja ispunjava navedene uvjete je cink-ionska vodena baterija, u čiji se razvoj danas ulažu veliki naponi.

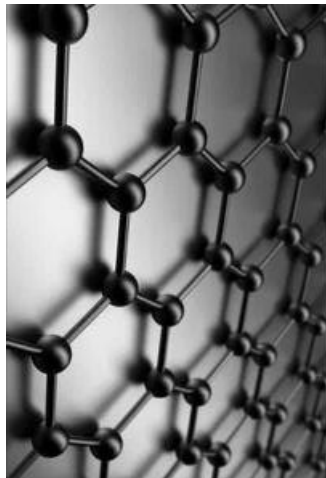
Metalni cink kao materijal za dizajniranje elektrode je pogodan zbog visoke električne vodljivosti, nezapaljivosti, niske toksičnosti, stabilnosti u vodi, lakoći obrade, velike zastupljenosti i niske cijene. Elektrode od cinka posjeduju vrlo visoku vrijednost specifičnog kapaciteta (820 mA/h), relativno nisku polariziranost u odnosu na druge metale i odgovarajući redoks potencijal u vodenom elektrolitu (-0.76 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE)).

Cilj ovog rada bio je ugraditi aktivni materijal u grafensku strukturu, koja će biti primjenjiva u Zn-ionskoj vodenoj bateriji. Priređen je reducirani grafenov oksid (rGO) koji sadrži  $V_2O_5$ , u formi grafenskog papira. Navedeni papir se koristio kao katoda, a Zn je bio anoda u bateriji. Svojstva priređenih elektroda i Zn//rGO/ $V_2O_5$  baterije su određena metodama cikličke voltametrije (CV) i i kronopotencijometrije (CP).<sup>2</sup>

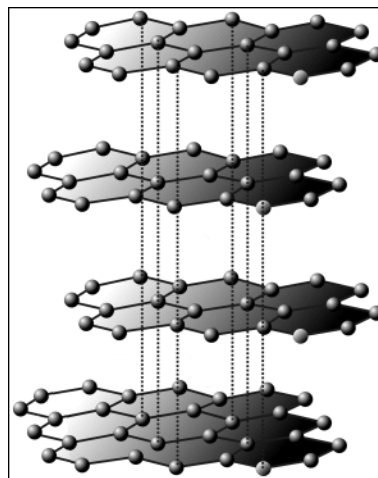
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Grafen

Grafen je materijal kojeg čini mreža ugljikovih atoma heksagonalne strukture, debljine jednog atoma i duljine nekoliko mikrometara, često se naziva predstavnikom nove skupine materijala - 2D materijala.<sup>3</sup> Prvi put je izdvojen 2004.godine iz dijela grafita. Grafit debljine jednog milimetra se sastoji od tri milijuna slojeva grafena, labavo povezanih jedan na drugi.<sup>4</sup>



Slika 2.1. Struktura grafena



Slika 2.2. Slojevi grafena koji čine grafit

#### 2.1.1. Svojstva grafena

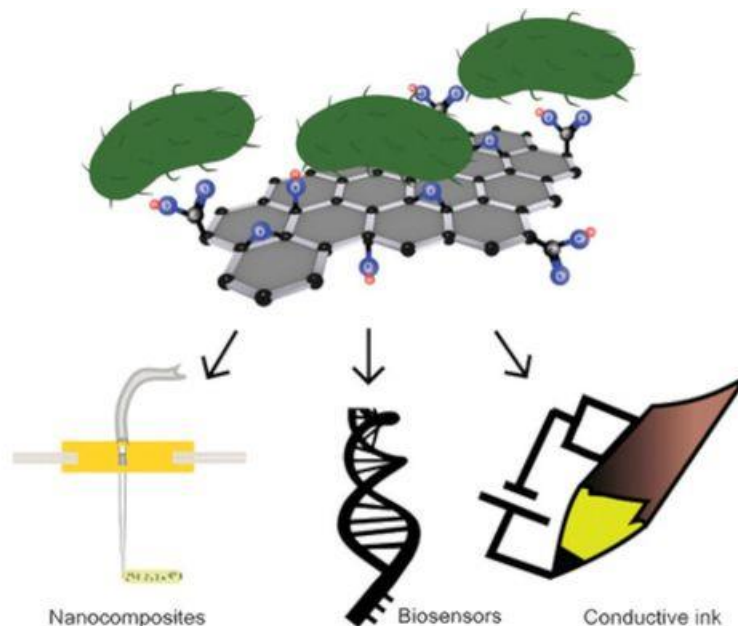
Grafen karakteriziraju izuzetno specifična svojstva. U pitanju je toliko gusta struktura da ni najmanji atom plina ne može proći kroz njegovu strukturu. Posjeduje rekordnu toplinsku vodljivost i najveću elektronsku provodnost ikad izmjerenu pri sobnoj temperaturi.<sup>3</sup> To je veliki kristal, optički proziran, vodljivost topline mu je bolja od dijamanta, 1000 puta je čvršći od čelika i provodi struju 1000 puta bolje nego bakar.<sup>5</sup> Jako je elastičan i fleksibilan što je posljedica jakih kovalentnih veza, koje čine po tri elektrona od svakom atomu ugljika. Četvrti elektron svakog ugljika je delokaliziran što omogućava grafenu dobro električnu kao i toplinsku vodljivost.<sup>4</sup> Izuzetno jake kemijske veze daju mu termodinamičku stabilnost te je mehanički i kemijski postojan, na zraku je otporan na oksidaciju i pri temperaturi od 200 °C.<sup>5</sup>

### 2.1.2. Primjena grafena

Zbog dobrih mehaničkih svojstava i električne vodljivosti, koristi se za kompozite, električne sklopove te zaslone osjetljive na dodir. Prozirnost mu omogućuje upotrebu u providnim zaslonima, svjetlosnim panelima i solarnim člancima. Koristi se za materijale koji će se koristiti za konstrukciju automobila, zrakoplova i satelita.<sup>4</sup> S obzirom da ima toliku gustu strukturu da ni najmanji atom plina ne može proći kroz njegovu strukturu, koristi se za pročišćavanje vode od otpada i različitih sitnih nečistoća. U jednom istraživanju se pokazalo da oksidirani grafen može zaustaviti i radioaktivnu tvar.<sup>6</sup> Svijetla mu je budućnost korištenja na području energije. Njime se može unaprijediti brzina punjenja i energetska kapacitet baterija, kapacitet u pohrani energije te poboljšanja katalizatora. Smatra se da bi u budućnosti mogao zamjeniti silicij koji se koristi za izradu tranzistora. Dolazi do potrebe za novim materijalom, a grafen je dobra alternativa jer mu elektroni brže putuju u odnosu na silicij te bi grafenovi tranzistori trebali biti brži.<sup>3</sup>

Neke od metoda proizvodnje grafena su:

- Eksfolijacija grafita
- Kemijska redukcija grafenovog oksida
- Kemijska depozicija iz parne faze<sup>5</sup>

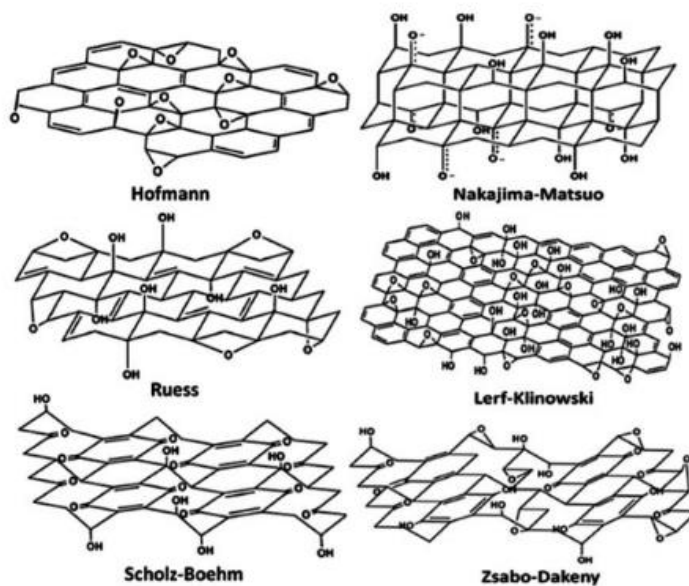


Slika 2.3. Primjeri primjene grafena

## 2.2. Grafenov oksid (GO)

Grafenov oksid je grafen koji je kemijski modificiran te pripremljen oksidacijom i raslojavanjem. U pitanju je monoslojni materijal s velikim udjelom kisika. On se ne pojavljuje sam u prirodi nego određenim kemijskim tretiranjem grafita.<sup>7</sup> U odnosu na grafen, grafenov oksid ima nisku proizvodnu cijenu, mogućnost lakog dobivanja velikih količina te jednostavan proces sinteze.<sup>2</sup> Postupak sinteze je bio modificiran nekoliko puta s različitim kemikalijama jer je grafenov oksid nova vrsta spoja koji je kemijski nestabilan i higroskopan. Ovisno o vrsti kemikalije, nastajali su spojevi koji se vrlo malo razlikuju po sastavu.

Grafenov oksid sadrži različite kisikove funkcionalne skupine kao što su karboksilne (COOH), epoksidne (C-O-C), hidroksidne (C-OH), karbonilne (C=O), pa čak i laktonske, na temelju kojih je grafenov oksid topiv u vodi i organskim otapalima. Navedene funkcionalne skupine mogu služiti kao aktivni katalitički centri za kreiranje modifikacije ovisno o specifičnosti primjene. Prisutnost skupina koje sadrže kisik, povećava razmak između slojeva grafenovog oksida te on postaje hidrofilan, za razliku od grafena koji je hidrofoban. Spomenuta hidrofilnost omogućuje raslojavanje grafitnog oksida na jedan sloj grafenovog oksida u vodi, koristeći ultrazvuk. Grafenov oksid posjeduje sp<sup>3</sup> hibridiziranu strukturu te se smatra izolatorom.<sup>7</sup>



Slika 2.4. Strukture GO kao rezultat različitih metoda sinteze

### 2.3. Reducirani grafenov oksid (rGO)

Reducirani grafenov oksid nastaje upotrebom jakog redukcijskog sredstva nad grafenovim oksidom koje uzrokuje uklanjanje kisika.



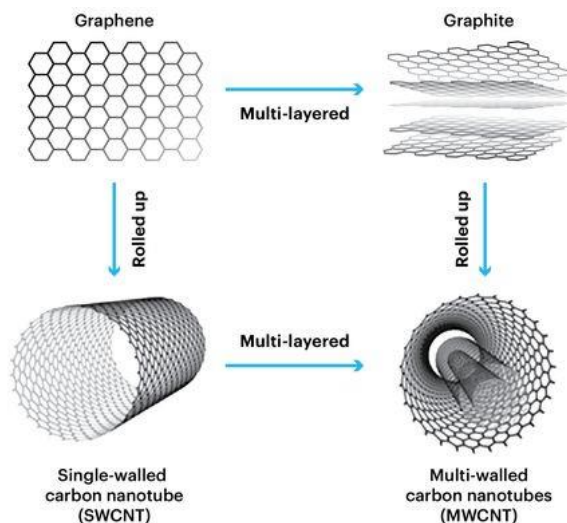
Slika 2.5. Struktura grafita, GO i rGO

rGO je vodljiv za razliku od grafenovog oksida ali znatno manje vodljiv u odnosu na mehanički raslojeni grafen. Sam proces redukcije je vrlo bitan jer određuje kvalitetu proizvedenog rGO, odnosno koliko će rGO biti sličan grafenu po pitanju strukture. rGO se koristi kao jeftinija alternativa grafenu u proizvodnjama gdje su potrebne njegove velike količine i zbog jednostavnije sinteze, koja rezultira odgovarajućom kvalitetom.<sup>7</sup>

Razlikujemo više procesa redukcije GO i svi se temelje na elektrokemijskim, kemijskim ili toplinskim metodama. Visoko kvalitetan rGO, gotovo identične strukture grafenu, daje upravo elektrokemijska redukcija GO. Ovako dobiven reducirani grafenov oksid posjeduje vrlo visok omjer ugljika u odnosu na kisik, a još jedna prednost ove tehnike je što ne rezultira toksičnim otpadom te je ekološki prihvatljiva.<sup>2</sup>

### 2.4. Ugljikove nanocjevčice (CNT)

Ugljikove nanocjevčice su alotropska modifikacija ugljika, velike valjkaste molekule od heksagonalno raspoređenih atoma ugljika. Grafen može saviti samo jedan sloj i tako stvoriti jednoslojnu šuplju cjevčicu (engl. *singlewall carbon nanotubes*, SWCNT) ali može saviti i više slojeva i konstruirati višeslojne nanocjevčice (engl. *multiwall carbon nanotubes*, MWCNT). Ovisno o kutu namotaja sloja grafena, CNT će imati vodička ili poluvodička svojstva.<sup>8</sup>



Slika 2.6. Prikaz jednoslojnih i višeslojnih ugljikovih nanocjevčica

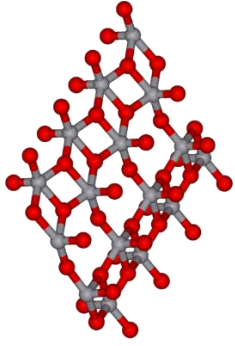
Nakon grafena, nanocjevčice su drugi najtvrdi materijal, izuzetno su dobri vodiči elektriciteta i topline te imaju izvrsna elastična svojstva.<sup>4</sup> Zanimljivi su jer provode struju samo po dužini cijevi i posjeduju izuzetno velik omjer čvrstoće prema masi. Mogu se kemijski modificirati, dodati ili oduzimati slojeve, ovisno o svrhi i radi poboljšanja svojstava. CNT se koriste u različitim industrijama: za pohranu energije, u elektrotehnici, kao katalizatori, za nanotehnologiju, optiku, medicinu te mogući budući izvori električne energije.

Danas postoje više načina dobivanja nanocijevi, od kojih se tri najviše koriste. Sve imaju nesavršenosti, ozbiljna ograničenja te nastaju brojni nusprodukti. Potrebne su inertne atmosfere, visoke temperature i složene metode pročišćavanja. Nanocijevi nisu topive u vodi i organskim otapalima te imaju tendenciju da se agregiraju. Izazovi nanocjevčica su problemi masovne proizvodnje kao i nepoznati utjecaji na zdravlje ljudi i okoliš.<sup>8</sup>

## 2.5. Vanadijev (V) oksid

Vanadijev (V) oksid je oksid viševalentnog prijelaznog metala vanadija, koji stvara velik broj stabilnih oksida. Oni se u posljednje vrijeme sve više koriste u superkondenzatorima, u katalizi, kao optički uređaji i pametna stakla, kao memorijski elementi te kao katodni materijali za baterije.

Vanadijev (V) oksid se može dobiti: taloženjem iz peroksovanadijskih vrsta, pripremom  $V_2O_5$  gela ionskom izmjenom i ponovno taloženje iz  $V_2O_5$  praha suspendiranog u vodi.  $V_2O_5$  se može dobiti u obliku gela i stabilnih koloidnih čestica.<sup>9</sup>



Slika 2.8. Struktura  $V_2O_5$

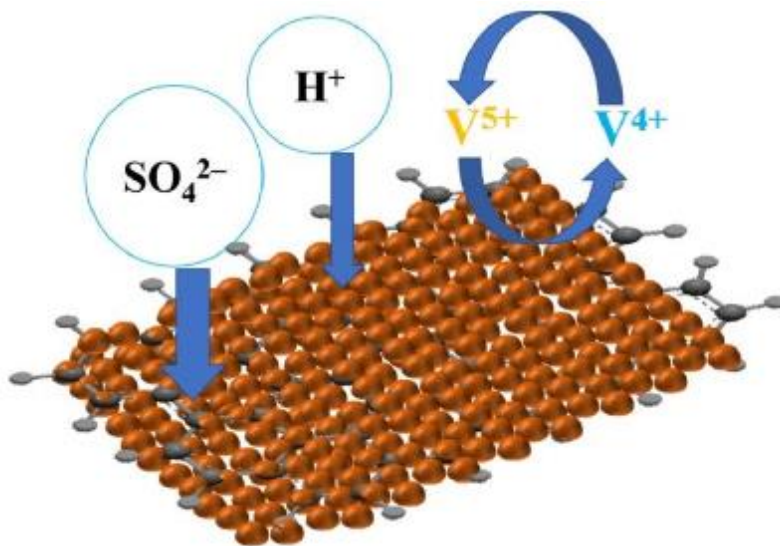


Slika 2.9.  $V_2O_5$  u prahu

Baterije s anorganskim elektrodama uglavnom imaju nizak kapacitet, zbog strukture nalik otvorenom kavezu, omogućavaju laganu interkalaciju Zn-iona ali i njegovu deinterkalaciju. Stoga su konstruirani različiti slojeviti materijali koji će olakšati interkalaciju cinkovih iona. Među tim spojevima je i  $V_2O_5$  koji pruža malen otpor, a visok specifični kapacitet.

S obzirom da vanadij ima različita oksidacijska stanja, u mogućnosti je prenijeti više od jednog elektrona tijekom redoks reakcije te pohraniti veliku količinu energije. Vanadij je topiv u kiselinama stoga je potrebno pažljivo odabrati elektrolit koji će se koristiti.

Ugljični materijali baterijama pružaju sposobnost visoke brzine struje kao i dobru cikličku stabilnost ali imaju nisku gustoću energije i nizak specifični kapacitet. Upravo zato se rGO kombinira s  $V_2O_5$  koji osigurava mehaničku stabilnost tijekom punjenja i pražnjenja baterije i dobru električnu vodljivost. Konstruiranjem ovakvog kompozita očekuje se sinergijsko djelovanje dvaju materijala koje će osigurati veću pohranu energije.<sup>2</sup>



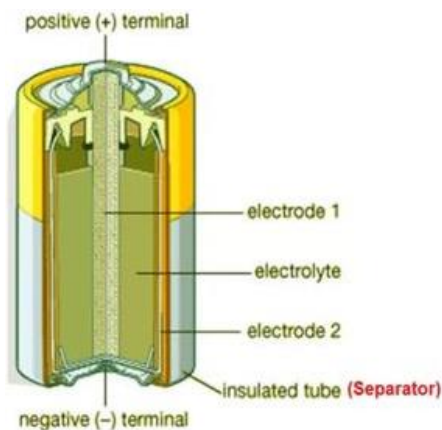
Slika 2.7. Prikaz kompozita rGO/  $V_2O_5$



## 2.4. Baterije

Baterija je elektrokemijski uređaj koji kemijsku energiju pretvara u električnu. U njoj se odvijaju elektrodne reakcije na anodi i katodi koje su uronjene u otopinu elektrolita, čija je uloga olakšavanje prijenosa iona. Elektrodne reakcije uključuju prijenos elektrona kroz vanjski električni krug s jedne elektrode na drugu, između kojih se nalazi separator, čija je uloga elektrolitna izolacija.<sup>9</sup>

Razlikujemo primarne baterije koje se ne mogu puniti, od kojih su najpoznatije alkalna, živina, srebrna i litijeva te sekundarne, punjive baterije koje se mogu višekratno puniti nakon pražnjenja (akumulatorske baterije). Životni vijek baterije najviše skraćuje visoka temperatura same baterije te radne okoline. Međutim, padom temperature pada i kapacitet baterije, zbog čega recimo akumulatori zataje kada je prehladno.<sup>4</sup>

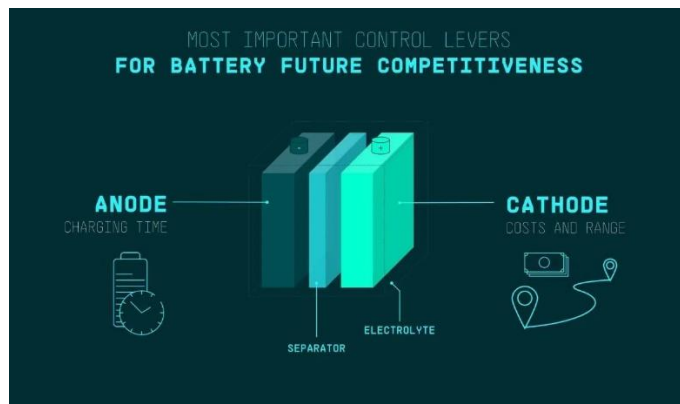


Slika 2.10. Izgled baterije

Temeljna razlika među baterijskim sustavima je materijal koji se koristi za elektrode i elektrolit. Upravo priroda materijala određuje specifične karakteristike same baterije. Vanjska kućišta su od čelika ili polimera, dok su separatori od papira ili polimera. Materijali od kojih su elektrode se razlikuju, ovisno o namjeni baterije. Često su to i potencijalno opasne komponente, kao što su živa, olovo, kadmij ili mangan. Danas se puno radi na poboljšanju tehnologije baterija, odnosno na razvoju materijala, što je ključno za napredak mnogih industrija; od hibridnih električnih vozila do potrošačke elektronike.<sup>9</sup>

Posljednjih desetljeća dolazi do drastičnog rasta globalne proizvodnje električne energije. Elektrane za svoj rad uglavnom koriste fosilna goriva, a s obzirom na onečišćenja i da bi se smanjila emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu, nastoji se napredovati u području proizvodnje električne energije pomoću obnovljivih izvora energije. Kao najbolji pristup, prepoznati su uređaji za skladištenje električne energije, odnosno baterije.

Baterija je vrsta održive tehnologije upravo zbog njezine mogućnosti skladištenja energije, dobivene iz obnovljivih izvora, poput energije vjetra, mehaničke te sunčeve energije. Pohranjena energija se može usmjeriti u električnu mrežu kad je to potrebno te je napajanje predvidljivo i lagano.<sup>2</sup> Baterije koje bi bile dizajnirane od ekološki prihvatljivih i jeftinih materijala te pružale velik reverzibilni kapacitet uz odgovarajuću brzinu rada. Međutim vrlo je izazovno istovremeno ispuniti sve navedene kriterije.



Slika 2.12. Izazovi za konstruiranje budućih baterija

Danas se kao uređaji za pohranu energije najčešće koriste Li-ionske baterije. Njihove prednosti su mala masa i visoka vrijednost gustoće energije, međutim skupe su i imaju kratak životni vijek što vrlo ograničava njihovu primjenu. Iz navedenog razloga se traže alternativni materijali, što je potaklo razvoj Zn-ionskih baterija koje imaju prihvatljiviju cijenu i sigurne su za okoliš.<sup>10</sup>

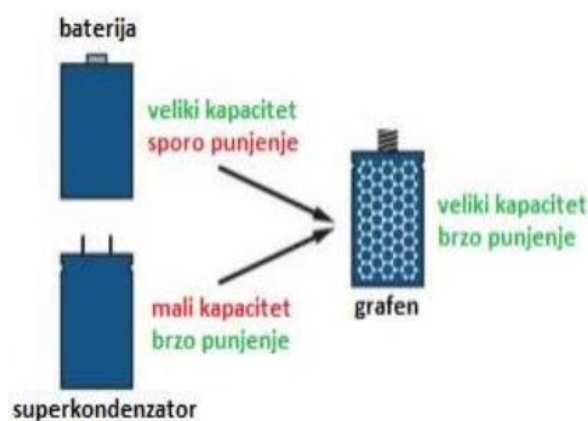
#### 2.4.1. Zn-ionske baterije

Metalni cink kao materijal za dizajniranje elektrode je pogodan zbog visoke električne vodljivosti, nezapaljivosti, niske toksičnosti, stabilnosti u vodi, lakoći obrade, velike zastupljenosti i niske cijene.<sup>2</sup> Elektrode od cinka posjeduju vrlo visoku vrijednost specifičnog kapaciteta (820 mA/h), relativno nisku polarizibilnost u odnosu na druge metale i odgovarajući redoks potencijal u vodenom elektrolitu (-0.76 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE)). Mogu se koristiti u punjivim vodenim baterijama jer cinku ne smeta vodeno okruženje. Osim u vodenim, može se koristiti i u nevodenim elektrolitima.

Problem koji se javlja kod cinkovih baterija je korozivnost cinka u kiselim medijima te stvaranje dendrita na njegovoj površini.<sup>10</sup> Ioni  $Zn^{2+}$  se talože na nehomogenim područjima s velikom gustoćom struje, što dovodi do stvaranja igličastih dendrita. Dendriti mogu lako prodrijeti kroz separator baterije i dotaknuti katodu, što će uzrokovati kratki spoj te nekontrolirano oslobađanje topline i energije, što je opet veliki sigurnosni problem. Zbog podložnosti cinka koroziji i pasivizacije ZnO, može doći do naglog pada kapaciteta što uzrokuje oštećenje baterije.

Učinkovito rješenje za ovaj problem može biti integracija nanostrukturiranih Zn aktivnih materijala koji će imati fleksibilne 3D ugljikove slojeve i biti električni vodljivi. Navedene kompozitne elektrode posjeduju veliku specifičnu površinu koja osigurava homogen raspored gustoće struje i ograničava širenje cinka.<sup>2</sup>

Kao odgovarajuća fleksibilna matrica, može se koristiti grafen. Dodatkom grafena Zn-ionskim baterijama, raste električna vodljivost što osigurava homogeno električno polje, povećava se kapacitet i osigurava bolja kemijska postojanost. Zbog smanjenog zagrijavanja unutar elektrode, osigurava se i rad na nižim temperaturama kao i poboljšanje same sigurnosti baterije.<sup>10</sup> Upotreba grafena omogućuje veće skladištenje energije, brži ciklus punjenja i sve to po pristupačnoj cijeni.<sup>3</sup> Naposljetku grafen i cink imaju strukturu heksagonalne rešetke s ~ 92% podudaranosti, što je bitan parametar za dizajniranje kompozita.<sup>2</sup>

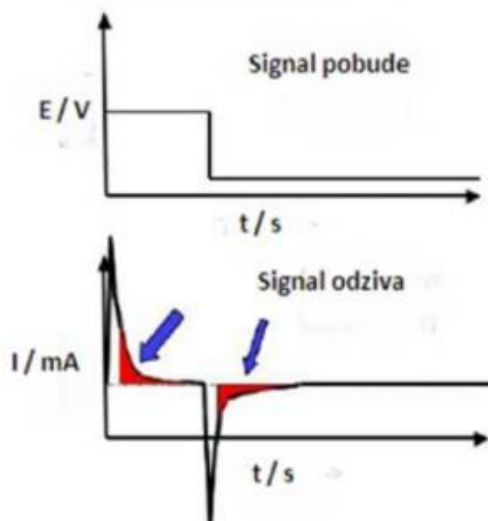


Slika 2.13. Prednosti grafenske baterije

## 2.5. Metode karakterizacije

### 2.5.1. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija (CA) je elektrokemijski postupak kojim se proučava kinetika elektrodnih reakcija.<sup>2</sup> U ovoj tehnici potencijal radne elektrode se održava konstantnim određeno vremensko razdoblje (reda veličine od sekundi do minuta), dok se struja, dobivena iz procesa koji se odvijaju na elektrodi, gleda kao funkcija vremena. CA stvara velike struje koje eksponencijalno padaju tijekom vremena. Kada je potencijal dovoljno velik, tada smo u području graničnih struja difuzije te dolazi do pada koncentracije reaktanata u elektrodi na nulu.<sup>11</sup>



Slika 2.13. Signali pobude i odziva u kronoamperometriji

Na temelju  $I-t$  krivulje, možemo saznati podatke o kinetici elektrodnih reakcija, kao što su konstanta brzine, redosljed reakcije i koeficijent prijenosa. Ovaj elektrokemijski postupak je odgovarajući za proučavanje elektrodnih reakcija, čija je kinetika spora ili ju je teško proučavati ostalim elektrokemijskim tehnikama.

CA se može koristiti za proučavanje metala, poluvodiča i elektrokatalize. Također se koristi za proučavanje elektroda u različitim uvjetima, kao što su vodene ili nevodene otopine te otopine plinova. Ovom tehnikom se mogu proučavati i utjecaji različitih parametara kao što su tlak, temperatura i prenapon.<sup>2</sup>

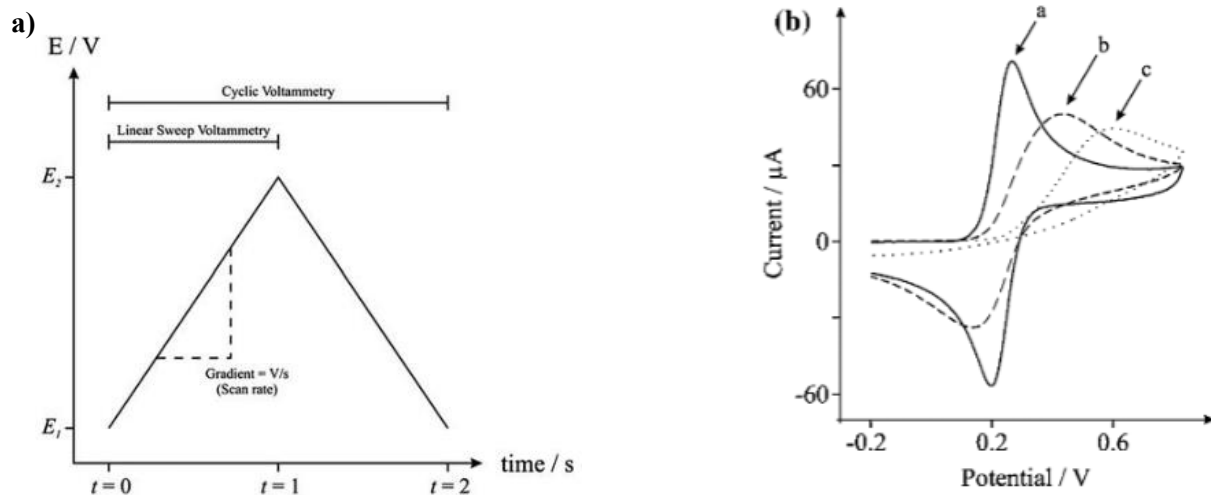
## 2.5.2. Ciklička voltimetrija

Ciklička voltimetrija (CV) je vrsta elektrokemijske tehnike za proučavanje mehanizma i kinetike elektrodnih reakcija. Mjeri se struja koja teče kroz ćeliju, a potencijal radne elektrode se kontrolira i linearno vremenski mijenja u naprednom i povratnom smjeru. Jakost struje se mjeri u odnosu na namješteni napon a signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode, dok je struja signal odziva.

Najprije se potencijal mijenja od početnog do maksimalnog potencijala u jednom smjeru, a zatim u suprotnom, od maksimalne do početne vrijednosti. Proces se izvodi jednom ili u više ciklusa.<sup>7</sup>

Prednosti CV u odnosu na ostale:

- Može se saznati je li kemijska reakcija reaktanata reverzibilna ili ireverzibilna
- Moguće je odrediti potencijal pri kojem dolazi do reakcija oksidacije i redukcije
- Omogućeno je mjerenje pri promjeni uvjeta ispitivanja kao što su temperatura, promjena koncentracije reaktanata i brzina promjene potencijala<sup>2</sup>

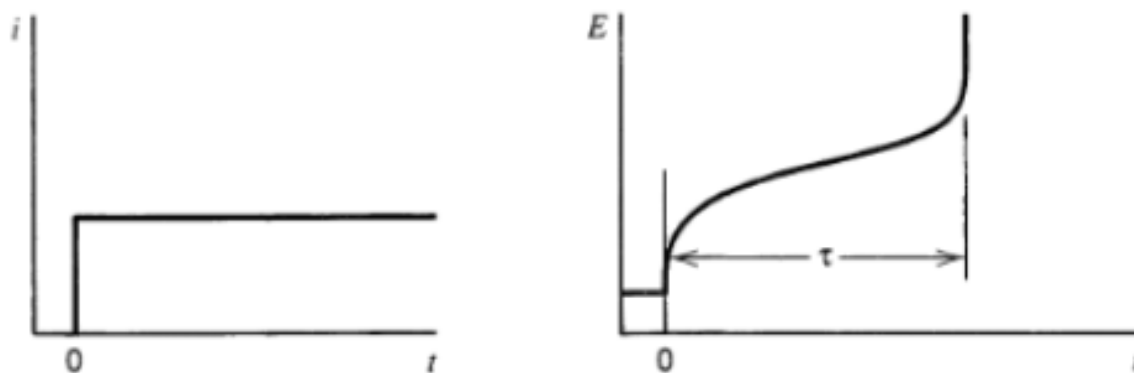


Slika 2.14. (a) Signal pobude u CV i (b) Signal odziva u CV

Na *Slici 2.14.* pod (b), prikazani su ciklički voltamogrami za reverzibilni (a), kvazireverzibilni (b) i ireverzibilni (c) prijenos elektrona.

### 2.5.3. Kronopotenciometrija

Kod kronopotenciometrije (CP), prati se promjena potencijala radne elektrode s vremenom, a putem galvanostata se kontrolira električna varijabla napona. Kada se kroz elektrokemijsku ćeliju, između pomoćne i radne elektrode, pusti struja, dolazi do intenzivne promjene potencijala radne elektrode. Napon raste na međupovršini elektroda-otopina dok ne postigne odgovarajuću vrijednost pri kojoj dolazi do elektrolize elektroaktivne komponente u samoj otopini. Ako je određena komponenta u oksidiranom stanju, dolazi do njezine redukcije te pada koncentracije na površini elektrode sve dok ona ne dođe do nule. Tada dolazi do nagle promjene potencijala.<sup>11</sup>



*Slika 2.15.* Signali pobude i odziva u kronopotenciometriji

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija

KEMIKALIJE	OTOPINE	PROIZVOĐAČ
<b>Grafenov oksid (GO)</b>	Otopina GO sintetizirana u laboratoriju	
	Suspenzija GO/20% CNT	
	Suspenzija GO/50% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Suspenzija GO/70% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<b>Cinkov sulfat, ZnSO<sub>4</sub></b>	2 mol dm <sup>-3</sup> otopina ZnSO <sub>4</sub>	Lach-Ner
	3 mol dm <sup>-3</sup> otopina ZnSO <sub>4</sub>	
<b>Kalijev klorid, KCl</b>	0.1 mol dm <sup>-3</sup> otopina KCl	Lach-Ner
<b>Vanadijev (V) oksid, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Priređen u laboratoriju Fakulteta za fizičku kemiju Sveučilišta u Beogradu	
<b>Ugljikove nanocjevčice (CNT)</b>	Chengdu Organic Chem. Co, (Kineska akademija znanosti). CNT (> 90%) imaju promjer od 10-30 nm, prosječnu duljinu od 10-30 μm i maseni udio karboksilnih skupina 1,55 %.	

#### 3.1. Priprema otopine GO

Za pripremu reduciranog grafenovog oksida koristi se prethodno sintetizirana otopina GO. Njezina masena koncentracija iznosi  $\gamma = 5.67 \text{ mg (mL)}^{-1}$  te je razrijeđena s redestiliranom vodom na  $\gamma = 3.36 \text{ mg (mL)}^{-1}$ .

Sve priređene suspenzije GO su rađene iz otopine  $3.36 \text{ mg (mL)}^{-1}$  GO, a navedene su u *Tablici 3.1.* Sve suspenzije uronjene su 30 minuta u ultrazvučnu kupelj kako bi se homogenizirale prije nanošenja na elektrodu.

### 3.2. Postupak nanošenja GO na GC elektrodu

Za ovaj eksperimentalni dio ispitivanja elektroda, korištene su elektrode od staklastog ugljika (GC). Najprije ih je potrebno ispolirati pomoću suspendirane glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zatim isprati redestiliranom vodom, odmastiti etanolom i ponovno isprati redestiliranom vodom. Nakon što su elektrode očišćene, spremne su za nanošenje alikvota mikropipetom.

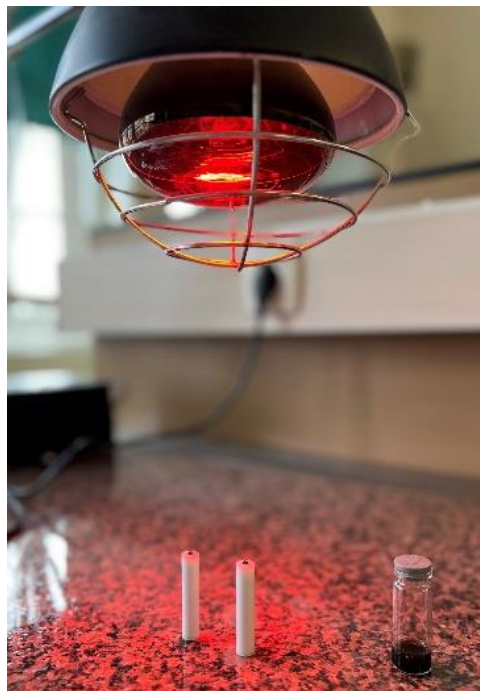
Na GC elektrode se nanosi:

- 10  $\mu\text{L}$  GO/ 20% CNT, naziv elektrode: 10\_rGO/20% CNT
- 10  $\mu\text{L}$  GO/50 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , naziv elektrode: 10\_rGO/50%  $\text{V}_2\text{O}_5$
- 5  $\mu\text{L}$  GO/50 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , naziv elektrode: 5\_rGO/50%  $\text{V}_2\text{O}_5$
- 5  $\mu\text{L}$  GO/ 70 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , naziv elektrode: 5\_rGO/70%  $\text{V}_2\text{O}_5$

Elektrode je zatim potrebno sušiti pod infracrvenom (IR) lampom u prosjeku 20-30 minuta.



Slika 3.1. Poliranje GC elektrode s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lampom



Slika 3.2. Sušenje GC elektroda IR lampom



### 3.3.Redukcija GO pomoću CA metode

Da bi poboljšali svojstva GO, provodi se njegova redukcija u troelektrodnom sustavu (*Slika 3.4.*). GO se nanosi na podlogu od staklastog ugljika (GC) na kojoj se provodi njegova redukcija. Radnu elektrodu čini GC elektroda s nanesenim GO slojem, protuelektroda je platina, a kao referentna se koristi zasićena kalomel elektroda (ZKE). Sustav se spoji s uređajem PalmSens4 potenciostatom/galvanostatom (*Slika3.5.*) kao i software-om PSTrace te se koristi 0.1 mol dm<sup>-3</sup> otopina KCl. Redukcija se provodi metodom kronoamperometrije u trajanju od dva ciklusa po 60 sekundi, pri potencijalu od -1.4 V.



*Slika 3.4.* Troelektroadni sustav: 1-protuelektroda  
2-referentna, 3-radna



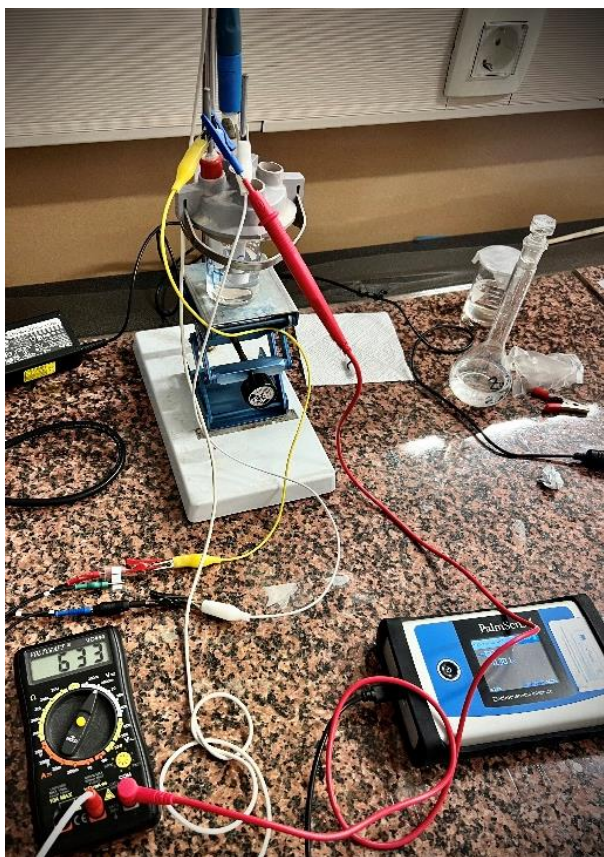
*Slika 3.5.* PalmSens4 uređaj

### 3.5. Ispitivanje elektrode CV metodom

Nakon što se dobio reducirani grafenov oksid (rGO), slijedi ispitivanje elektrode metodom cikličke voltametrije. Metoda se provodi uz PalmSens4 potenciostat/galvanostat te PSTrace. Ovom metodom prati se depozicija cinka na elektrodu iz otopine ZnSO<sub>4</sub> čija je koncentracija 2 ili 3 mol dm<sup>-3</sup>. Raspon potencijala koji se koristio za taloženje cinka na rGO/CNT elektrodu je 0.5 V – 1.3 V i to pri brzinama promjene potencijala 2, 10, 20 i 50 mV s<sup>-1</sup>. Osim toga, rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektroda se karakterizirala u rasponu potencijala – 0.8 V-0.8V pri brzinama promjene potencijala od 1, 5, 10, 20 i 50 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.6. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s Zn i rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodama

Na GC elektrode se nanose alikvoti suspenzije GO te nakon sušenja pod IR lampom i redukcije GO kod rGO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , dolazi do spajanja u dvoelektrodni sustav. Koristi se i referentna elektroda na temelju koje se preko voltmetra očitavaju potencijali pojedinih elektroda. Provodi se polarizacija dvoelektrodnog sustava, pri čemu se zapisuju potencijali anode i katode. Provodeći cikličku voltametriju, bilježi se promjena struje o namještenom naponu u dvoelektrodnom sustavu.



Slika 3.6. Aparatura korištena tijekom ispitivanja potencijala u dvoelektrodnom sustavu

### 3.7. Priprema GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papira vakuum filtracijom

Da bi se konstruirala baterija, potrebno je pripremiti GO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papir (Slika 3.8.). On se priprema pomoću otopine GO masene koncentracije  $\gamma = 3.36 \text{ mg (mL)}^{-1}$  s dodanim V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kao podloga se koristi PES filter papir (polietersulfonska membrana) čije su pore 0.1  $\mu\text{m}$ .

Aparatura (Slika 3.7.) za ovaj proces sastoji se od vakuum sušionika, boce za odsisavanje te Büchnerovog lijevka. Filter papir se postavi na Büchnerov lijevak koji je potrebno spojiti na vakuum. Kapaljkom se malo pomalo dodaje otopina GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pazeći da se ne razlije preko rubova papira.

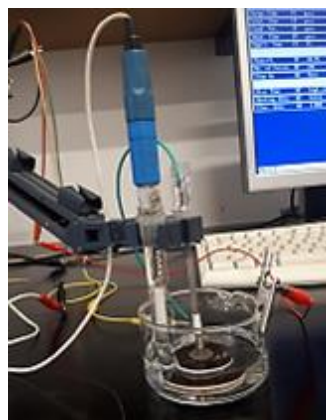


Slika 3.7. Aparatura za pripremu GO papira

### 3.8. Redukcija GO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papira CA metodom

Kada se pripremljeni GO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papir potpuno osuši, potrebno ga je reducirati metodom kronoamperometrije. Proces traje 40 sati i provodi se u otopini KCl koncentracije 0.1 mol L<sup>-1</sup> pri potencijalu od -1.4 V. Potrebno je dodati i NH<sub>3</sub> kako bi se postigla odgovarajuća pH vrijednost u bateriji, a to je 9.

Za redukciju GO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papira sastavljena je elektrokemijska ćelija, koristio se potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263 A te je korišten program za kronoamperometriju, model 270. Elektrokemijska ćelija je troelektrodni sustav koju čine radna elektroda od titanija koji je stavljen u kontakt s GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, protuelektroda od platine te zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda.(Slika 3.9)



Slika 3.8.rGO papir dobiven nakon elektrokemijske redukcije Slika 3.9.Aparatura za redukciju GO papira

### 3.9. Sastavljanje Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterije

Nakon što je pripremljen reducirani GO/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papiri, izrezan je na dijelove veličine  $\approx 1 \text{ cm}^2$  ( $m=0.86 \text{ mg}$ ) te uronjen u otopinu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Papiri su postavljeni na niklenu pločicu koja se prethodno ispolirala s 3 vrste brusnog papira. Cinkovu pločicu je također potrebno očistiti u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Između elektroda, postavljen je separator, papir od staklastih vlakana. Otopina ZnSO<sub>4</sub> koncentracije 2 mol dm<sup>-3</sup> je korištena kao elektrolit te su njome namočeni papiri. Tako namočene elektrode, obložene su parafilmom kako ne bi došlo do isparavanja vode te učvršćene stezaljkom radi dobrog kontakta.

a)



b)



Slika 3.10. a) GO papiri  $\approx 1 \text{ cm}^2$  te niklena i cinkova elektroda i b) sastavljena Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterija

### 3.10. Ispitivanje Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterije CV metodom

Konstruirana baterija se pomoću pločica od nikla spaja s PalmSens4 potencijostat/galvanostatom te se PSTrace software koristi za mjerenja. Provodi se punjenje baterije u rasponima potencijala 0.4 V – 2.0 V. Opisani postupak se provodio pri brzini od 1 i 50 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.12. Ciklusi punjenja i pražnjenja Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterije

Kronopotenciometrija je metoda kojom baterija prolazi kroz cikluse punjenja i pražnjenja. Uređaj koji se koristi je SP-150 BioLogic Science Instruments. Sam proces punjenja i pražnjenja provodi se u 4 etape od kojih se svaka etapa sastoji od 6 ciklusa punjenja i pražnjenja.

Kronopotenciometrija se izvodi u granicama napona od 0.4 V do 2.0 V pri vrijednostima struje:

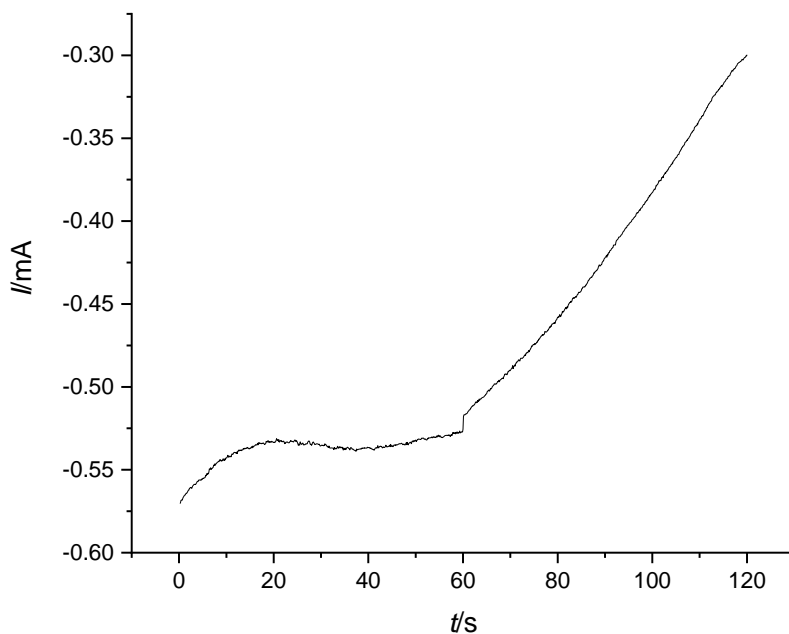
1. 0.7 mA (0.8 A/g)
2. 2.3 mA (2.7 A/g)
3. 4.3 mA (5.0 A/g)
4. 0.7 mA (0.8 A/g)



Slika 3.11. SP-150 BioLogic Science Instruments potenciostat

## 4. REZULTATI

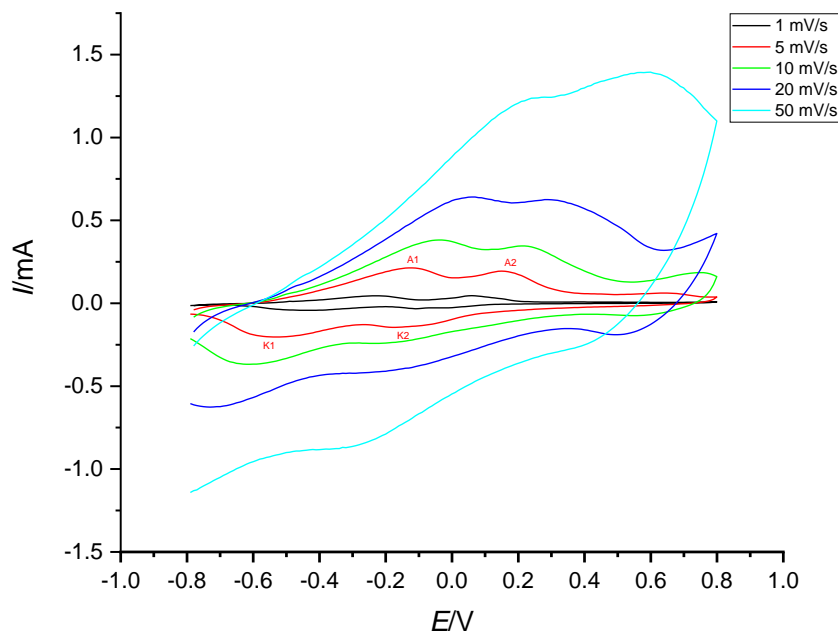
### 4.1. Redukcija GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sloja metodom kronoamperometrije



*Slika 4.1.* Kronoamperometrijski odziv zabilježen za vrijeme redukcije GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sloja na GC elektrodi u 0.1 mol dm<sup>-3</sup> otopini KCl pri -1.4 V

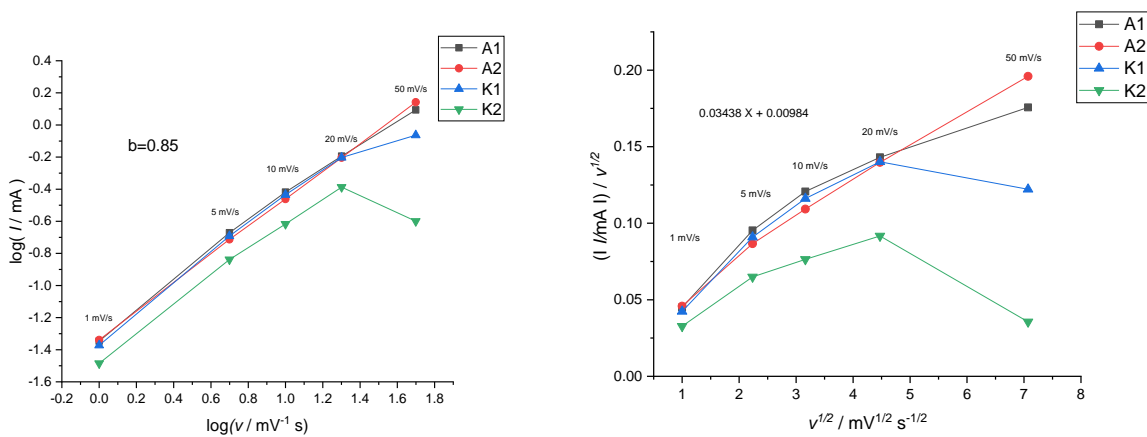
Katodna polarizacija GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sloja na GC elektrodi se provodila pri konstantnom potencijalu od -1.4 V po dva ciklusa, u trajanju od 60 sekundi. Tijekom prvih 60 sekundi struja blago pada, a nakon 60 sekundi pad struje je znatno izraženiji.

## 4.2. Ispitivanje rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sloja na GC elektrodi

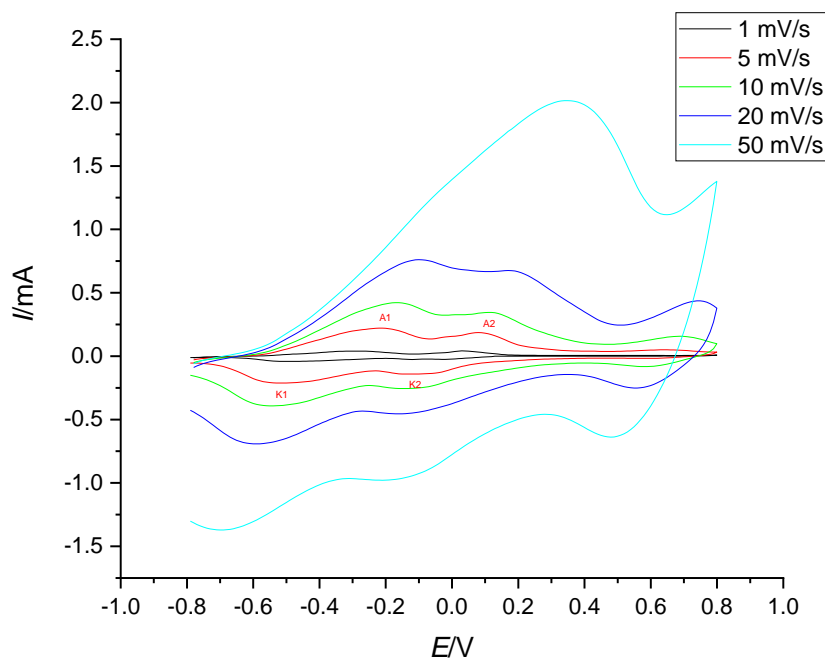


Slika 4.2. Ciklički voltamogram snimljen za 10\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodu u 3 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri različitim brzinama promjene potencijala

Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala -0.8 V do potencijala 0.8 V. Uočavamo porast struje, odnosno visine strujnih vrhova povećanjem brzine promjene potencijala. Pri svim brzinama možemo uočiti po dva strujna vrha u anodnom (A1 i A2) i katodnom (K1 i K2) dijelu, koji su bolje definirani pri manjim brzinama promjene potencijala ( 5 i 10 mV/s).

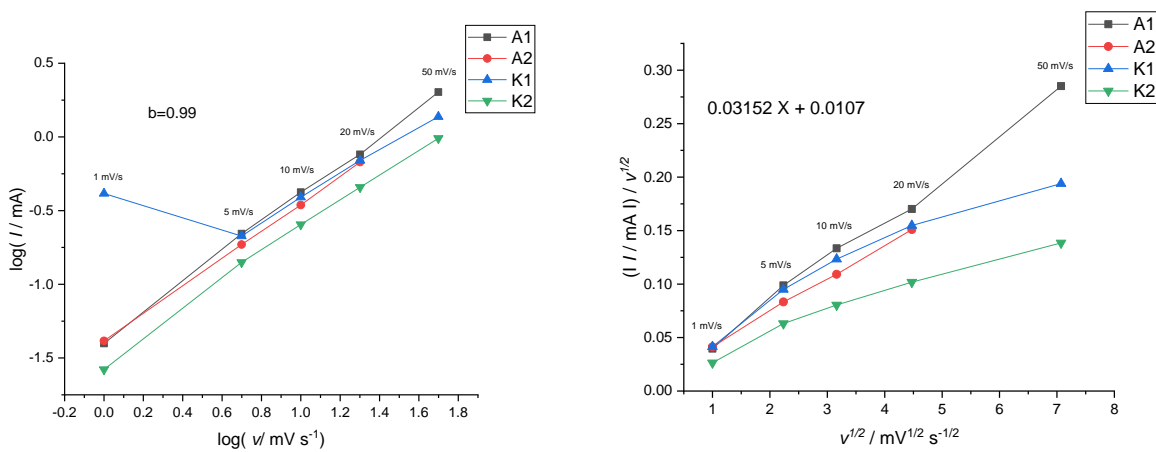


Slika 4.3. a) Linearna ovisnost logaritma struje pojedinog vrha o  $\log(v)$  i b) dijagram ovisnosti  $I/v^{1/2}$  o korijenu brzine za 10\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodu u 3 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>



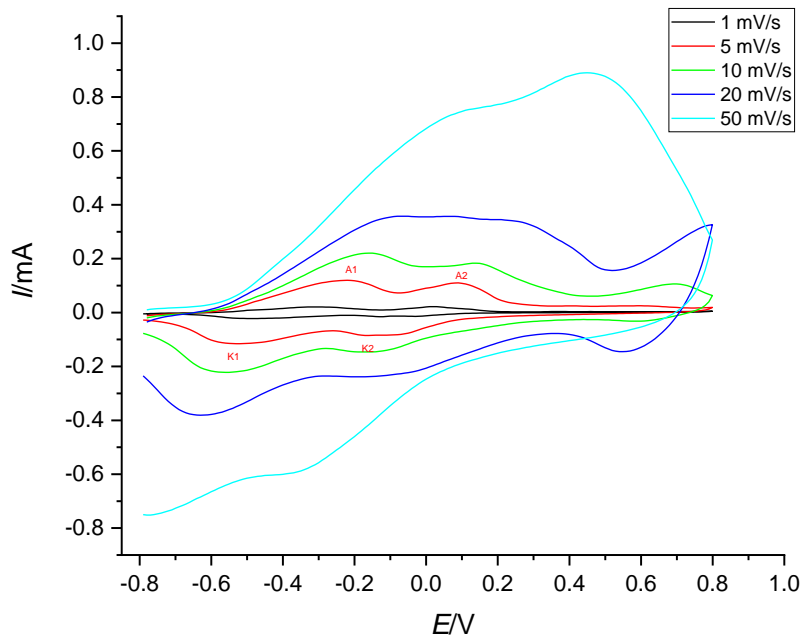
Slika 4.4. Ciklički voltamogram snimljen za 10\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri različitim brzinama promjene potencijala

Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala -0.8 V do potencijala 0.8 V. Uočavamo porast struje, odnosno visine strujnih vrhova povećanjem brzine promjene potencijala. Pri manjim promjenama brzina možemo uočiti po dva strujna vrha u anodnom (A1 i A2) i katodnom (K1 i K2) dijelu, koji su izraženiji pri manjim brzinama (5 i 10 mV/s), dok se pri višim brzinama, dva anodna vrha spajaju u jedan.



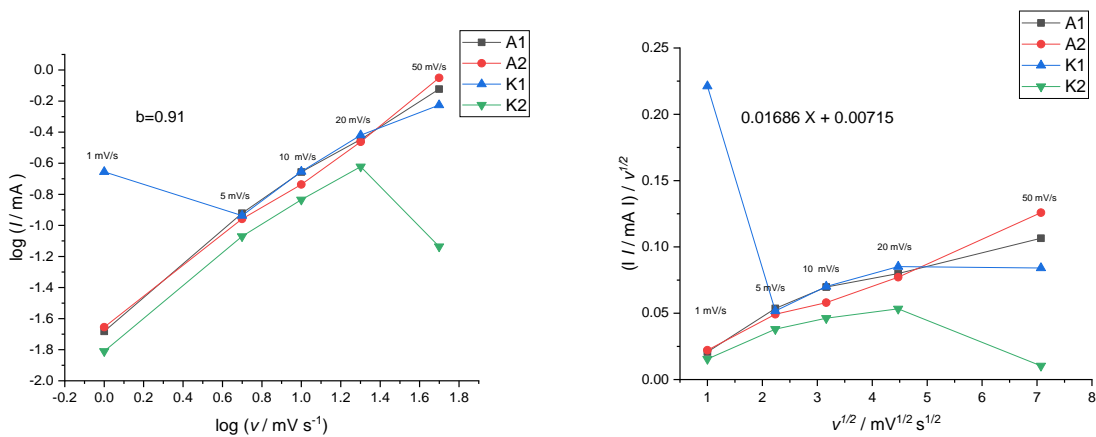
Slika 4.5. a) Linearna ovisnost logaritma struje pojedinog vrha o  $\log(v)$  i b) dijagram ovisnosti  $I/v^{1/2}$  o korijenu brzine za 10\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>



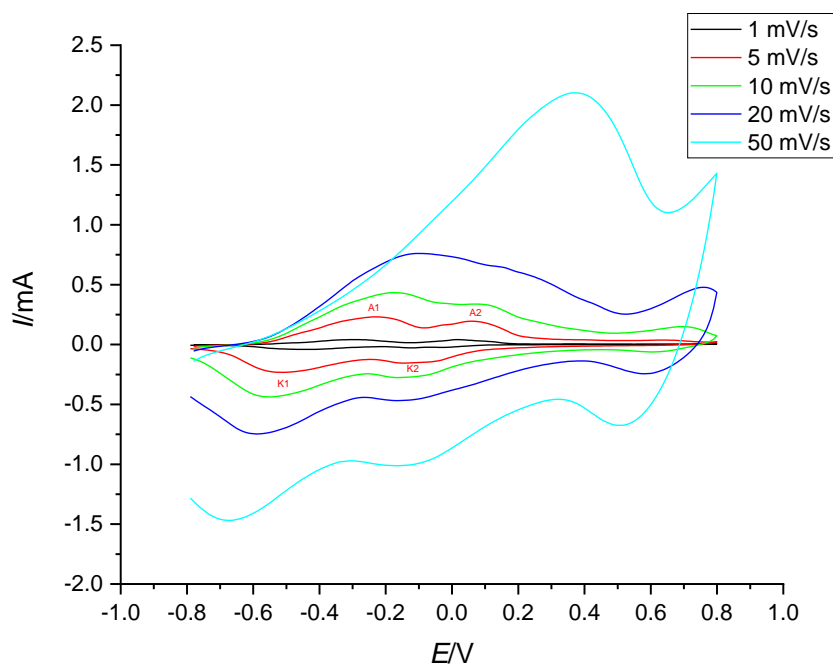


Slika 4.6. Ciklički voltamogram snimljen za 5\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri različitim brzinama promjene potencijala

Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala -0.8 V do potencijala 0.8 V. Uočavamo porast struje, odnosno visine strujnih vrhova povećanjem brzine promjene potencijala. Pri manjim promjenama brzina možemo uočiti po dva strujna vrha u anodnom (A1 i A2) i katodnom (K1 i K2) dijelu, koji su izraženiji pri manjim brzinama (5 i 10 mV/s), dok se pri višim brzinama, dva anodna i katodna vrha spajaju u jedan.

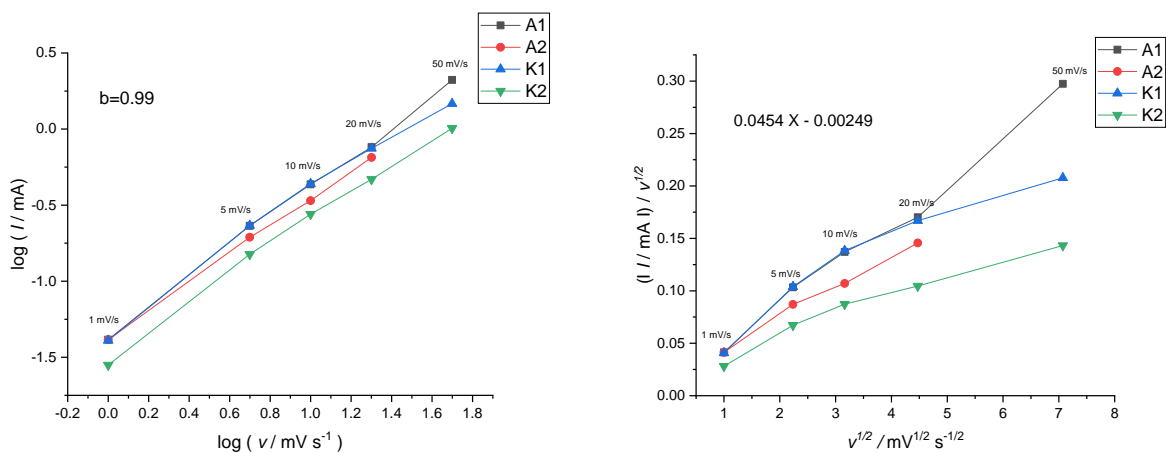


Slika 4.7. a) Linearna ovisnost logaritma struje pojedinog vrha o  $\log(v)$  i b) dijagram ovisnosti  $I/v^{1/2}$  o korijenu brzine za 5\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>



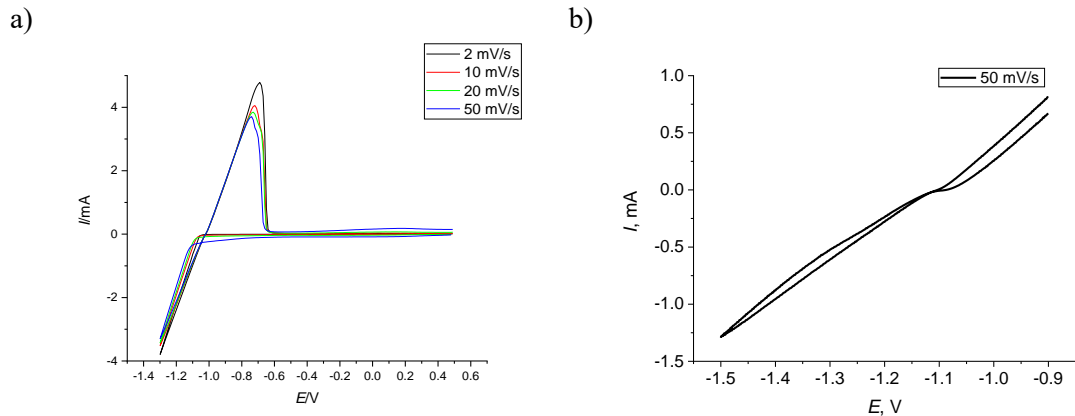
Slika 4.8. Ciklički voltamogram snimljen za 5\_rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri različitim brzinama promjene potencijala

Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala -0.8 V do potencijala 0.8 V. Uočavamo porast struje, odnosno visine strujnih vrhova povećanjem brzine promjene potencijala. Pri manjim promjenama brzina možemo uočiti po dva strujna vrha u anodnom (A1 i A2) i katodnom (K1 i K2) dijelu, koji su izraženiji pri manjim brzinama (5 i 10 mV/s), dok se pri višim brzinama, dva anodna vrha spajaju u jedan.



Slika 4.9. a) Linearna ovisnost logaritma struje pojedinog vrha o  $\log(v)$  i b) dijagram ovisnosti  $I/v^{1/2}$  o korijenu brzine za 5\_rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>

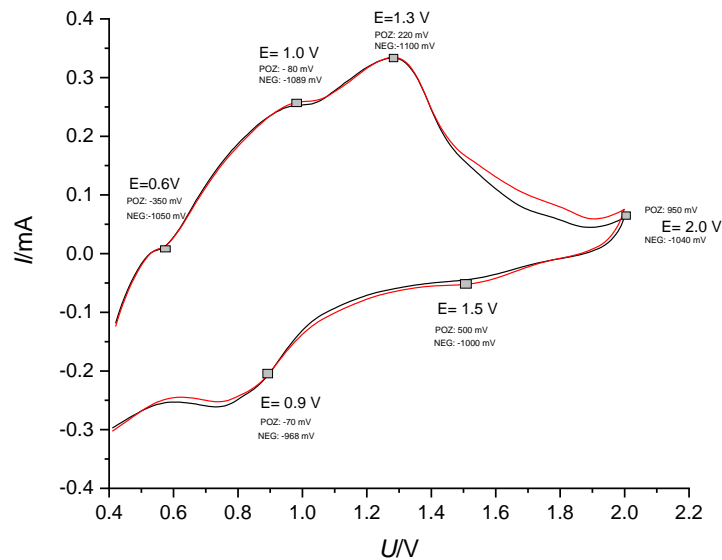
### 4.3. Ispitivanje rGO/20%CNT sloja na GC elektrodi



Slika 4.10. Ciklički voltamogrami snimljeni za a.) rGO/20%CNT elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri različitim brzinama promjene potencijala i b) Zn elektrodu u 1 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>

Elektroda rGO/20%CNT je polarizirana od početne vrijednosti potencijala 0.5 V do potencijala -1.3 V (Slika 4.10.a). Katodne struje značajno počinju rasti nakon -1.2 V zbog depozicije cinka na elektrodu. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma, katodna struja pada te se javljaju i anodni strujni vrhovi koji su posljedica otapanja cinka s elektrode. Kada se Zn potroši, vrijednost struje naglo pada. (Slika 4.10.b) Zn elektroda se također taloži i Zn iz otopine tijekom katodne polarizacije, a tijekom anodne polarizacije dolazi do otapanja Zn i kontinuiranog porasta struje.

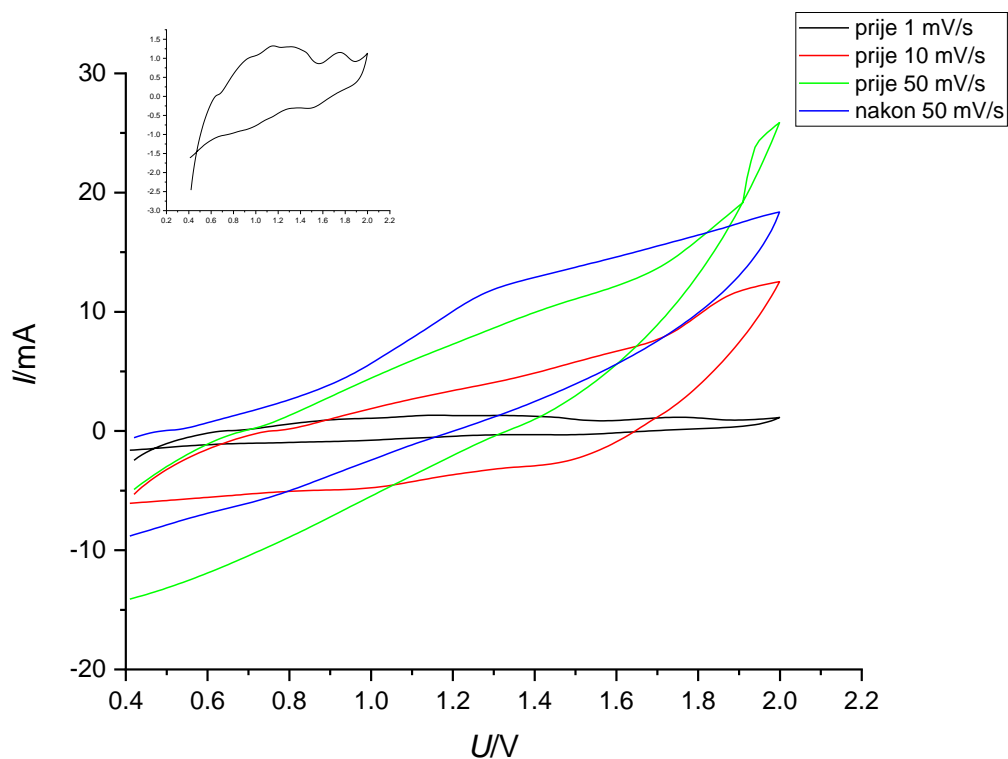
### 4.4. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava rGO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Zn na GC elektrodi



Slika 4.11. Ciklički voltamogram ispitivanja dvoelektrodnog sustava pri brzini promjene potencijala od 10 mV/s.

Provedeno je ispitivanje s elektrokemijskim sustavom koji se sastojao od dvije elektrode uronjene u ćeliju (*Slika 4.11.*) Sustav je polariziran u području napona od 0.4 V do 2.0 V. Pozitivna elektroda (katoda) je rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a negativna (anoda) je Zn. Uočavamo dva anodna strujna vrha na vrijednosti napona 1.0 V i 1.3 V, te u povratnom dijelu voltamograma katodni strujni vrh na naponu 0.9 V i slabo izraženi vrh pri 1.5 V. Osim što je tijekom mjerenja praćena promjena struje s naponom, praćen je i potencijal pojedine elektrode pri određenom naponu uz pomoć voltmetra i referentne elektrode. Vrijednosti potencijala su zabilježene unutar *Slike 4.11.*

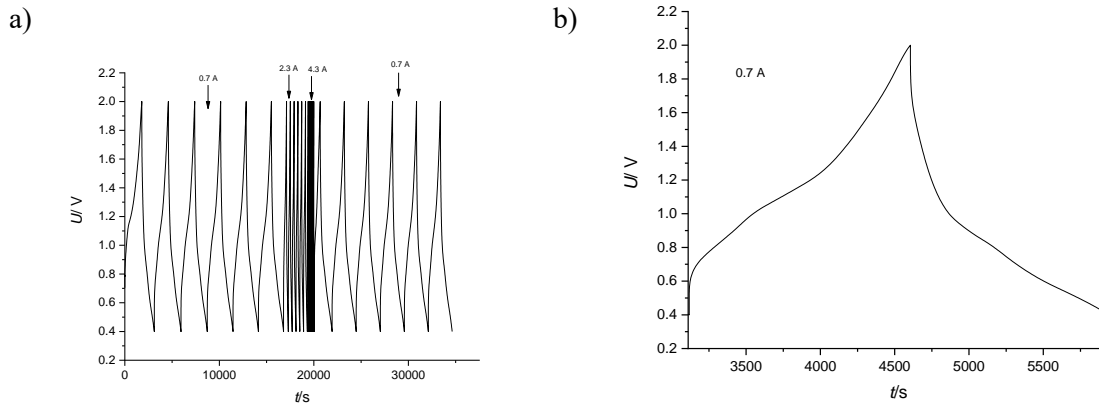
#### 4.4.1. Ispitivanje Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterije metodom cikličke voltametrije



*Slika 4.12.* Ciklički voltamogram Zn-ionske baterije prije i nakon punjenja i pražnjenja

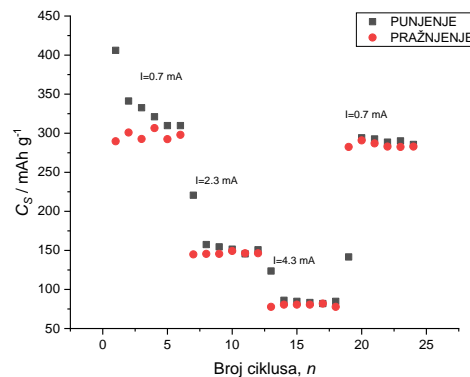
Na *Slici 4.12.* uočavamo porast struje i smanjenje reverzibilnosti procesa pri većim brzinama promjene potencijala. Uvećanjem ciklusa pri 1 mV/s zapažamo dva anodna strujna vrha u polaznom smjeru i dva katodna vrha, manjih struja, u povratnom procesu. Na temelju grafa također možemo zaključiti da je nakon ciklusa punjenja i pražnjenja baterije, došlo do smanjenja reverzibilnosti.

#### 4.5. Ispitivanje baterije Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metodom kronopotencijometrije



Slika 4.13. Kronopotenciometrijski odziv ciklusa punjenja i pražnjenja baterije a) kod različitih struja tijekom 6 ciklusa i b) kronopotenciometrijski odziv za jedan ciklus punjenja i pražnjenja baterije uz struju 0.7 A

Na Slici 4.13.a nalazi se kronopotenciometrijski odziv zabilježen kod različitih struja tijekom 6 ciklusa punjenja i pražnjenja baterije. Porastom struje pada vrijeme potrebno za punjenje i pražnjenje baterije. Iz uvećanog prikaza se vidi da napon tijekom punjenja najprije naglo skače s vrijednosti 0.4 V na 0.6 V. Nakon toga porast napona je usporen te ponovno naglo raste nakon 1.2 V. Tijekom pražnjenja naglo pada s 2.0 V na 1.8 V, pad napona se potom nastavlja nešto manjom brzinom. Do značajnijeg smanjenja promjene napona dolazi nakon 1 V.



Slika 4.14. Vrijednosti specifičnog kapaciteta pri različitim jačinama struje

Na Slici 4.14. uočavamo dijagram ovisnosti specifičnog kapaciteta baterije o narinutoj struji za četiri ciklusa punjenja i pražnjenja. Pri manjim strujama su veći kapaciteti i njihova vrijednost se ne mijenja značajno osim kod prvog ciklusa punjenja.

## 5. RASPRAVA

Baterija je vrsta održive tehnologije i predstavlja najbolji pristup za skladištenje energije, što dokazuje široka upotreba ovog elektrokemijskog spremnika/pretvornika energije. Danas se najčešće koriste Li-ionske baterije, čija je prednost mala masa i visoka gustoća energije ali zbog visokih troškova i kratkog životnog vijeka, sve više se razvijaju i druge baterije poput Zn-ionskih baterija.

Punjive Zn-ionske baterije su u središtu pozornosti zbog nekih prednosti cinka kao što su sigurna upotreba, nizak redoks potencijal te visok specifični teorijski kapacitet. Zn-ionske baterije mogu koristiti vodene elektrolite koji su ekološki prihvatljivi za razliku od organskih elektrolita koji se koriste u Li-ionskim baterijama i koju su zapaljivi te nisu ekološki prihvatljivi.

Problemi koji se javljaju kod Zn-ionskih baterija mogu biti povezani s katodama, koje čine metalni oksidi niske intrinzične vodljivosti što ograničava brzinu prijenosa elektrona. Ove tradicionalne katode imaju i loša mehanička svojstva zbog kojih elektrode ne mogu izdržati konstantne promjene volumena tijekom procesa interkalacije/deinterkalacije. Dolazi i do opadanja kapaciteta, uslijed otapanja aktivnih materijala ako katodu izložimo blagim kiselim elektrolitima. Na anodi se pak javlja nejednoliko električno polje i nekontrolirani rast cinkovih dendrita što uzrokuje kratki spoj i prestanak rada baterije. Kako bi se unaprijedio životni vijek Zn-ionskih baterija te povećala njezina gustoća energije, neophodna su dodatna istraživanja.<sup>2</sup>

Cilj ovog rada bio je pripremiti i ispitati samostojeći rGO interkaliran s  $V_2O_5$  te koristiti pripremljeni materijal u Zn-ionskoj bateriji. Cilj je također bio usporediti dobivene rezultate s rezultatima koji su provedeni pri istim uvjetima ali uz rGO/Zn anodu.<sup>2</sup>

Vakuuskom filtracijom pripremljen je modificirani papir od grafenovog oksida, sastavljen od grafenovog oksida (GO) i  $V_2O_5$ . Da bi se formirao fleksibilan samostojeći materijal koji je dobar za primjenu u Zn-ionskoj bateriji, GO je preveden u rGO elektrokemijskom redukcijom. Priređeni materijal korišten je za izradu katode, a kao anoda korištena je Zn pločica. rGO papir je savitljiv i ima samostojeću strukturu, što je posljedica van der Waalsovih sila koje međusobno povezuju grafenske listove i stvaraju kompaktan i funkcionalan sloj. Stoga u ovom slučaju nije potrebno dodavati veziva koja se inače koriste za izradu aktivnog materijala.<sup>11</sup>

Razlikujemo kemijsku, toplinsku, elektrokemijsku i fotokatalitičku redukciju grafenovog oksida. Kemijska redukcija koja se najčešće koristi uključuje korištenje redukcijskih sredstava koja moraju biti oprezno dozirana, kako ne bi kontaminirala konačni proizvod te negativno utjecala na okoliš i ljudsko zdravlje. Isto tako, kemijska redukcija ne može potpuno ukloniti funkcionalne skupine u strukturi

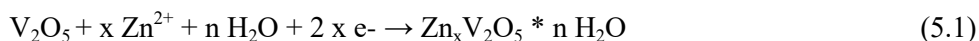
grafenovog oksida. Toplinska redukcija podrazumijeva visoke temperature pomoću kojih se uklanjaju kisikove funkcionalne skupine. Navedeni proces je skup i potrebno je strogo kontrolirati eksperimentalne uvjete. Fotokatalitička redukcija grafenovog oksida je ovisna o prisutnosti fotoaktivnih materijala pod ultraljubičastim (UV) zračenjem.

S druge strane, elektrokemijska redukcija grafenovog oksida je ekonomična, brza, jednostavna i ekološki prihvatljiva metoda u odnosu na druge. Pristup elektrokemijske redukcije grafenovog oksida usmjeren je na vraćanje određenih izvornih svojstava čistog grafena. Ovaj način redukcije često se uspoređuje s elektrokemijskim raslojavanjem grafena ali je razlika da se u tom procesu nastoje očuvati sva početna svojstva čistog grafena dok se elektrokemijskom redukcijom nastoje vratiti samo neka izvorna svojstva.<sup>12</sup>

Kada se grafitov oksid rasloji, dobiju se GO listovi koji sadrže visok stupanj oksidacije i imaju skupine alkohola, epoksida i karboksilnih kiselina. Nakon uklanjanja kisika, dolazi do eliminacije funkcionalnih skupina te nastaje rGO. U skladu s očekivanjem, rGO posjeduje nižu električnu provodnost i hidrofilan je u odnosu na čisti grafen.<sup>13</sup>

Na *Slici 4.1.* prikazan je kronoamperometrijski odziv zabilježen za vrijeme redukcije GO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sloja nanesenog na GC elektrodu. Polarizacija se provodila u dva ciklusa po 60 sekundi u 0.1 mol dm<sup>-3</sup> otopini KCl pri konstantnom potencijalu od -1.4 V. Na temelju dobivenog rezultata može se zaključiti da je redukcija provedena uspješno te da je proces redukcije najintezivniji u prvih 60 sekundi.

U troelektrodnom sustavu, ispitane su rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrode. Na *Slici 4.2.*, *Slici 4.4.*, *Slici 4.6.* i *Slici 4.8.* prikazani su odzivi, karakteristični za redoks reakciju V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na voltamogramima su uočljiva dva strujna vrha u anodnom (A1 i A2) i dva strujna vrha u katodnom dijelu (K1 i K2). Vrhovi su u potpunosti odijeljeni pri malim brzinama promjene potencijala, dok se pri većim brzinama preklapaju. Dobiveni vrhovi odgovaraju redoks reakciji V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (reakcija 5.1)



Pri većim brzinama promjene potencijala, dva strujna vrha se spajaju u jedan.

Anodne i katodne struje su veće, kod svih brzina promjene potencijala u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> (Slika 4.4), u odnosu na 3 mol dm<sup>-3</sup> otopinu ZnSO<sub>4</sub> (Slika 4.2.). Stoga je za daljnje ispitivanje odabrana 2 mol dm<sup>-3</sup> otopina ZnSO<sub>4</sub>.

Katodne struje su veće kad se nanese 10 µL disperzije koja sadrži grafenov oksid (GO) i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Slika 4.4) na elektrodu od staklastog ugljika u donosu na 5 µL navedene disperzije (Slika 4.6.) što je bilo i za očekivati s obzirom da je u slučaju većeg volumena nanescena duplo veća količina V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Usporedbom vrijednosti anodnih i katodnih struja za elektrode na koje su nanescene disperzije s 50% i 70% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> su gotovo jednake, što znači da je V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slabije iskorišten u slučaju kad je veći udio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unutar grafena.

Na temelju grafova prikazanim na Slici 4.3., Slici 4.5., Slici 4.7. i Slici 4.9. može se zaključiti da su vrijednosti struje gotovo uvijek najveće za prvi anodni vrh (A1) i prvi katodni strujni vrh (K1) pri svim brzinama promjene potencijala. To nam ukazuje da se pri nižem potencijalu veći dio materijala oksidira.

S obzirom da se aktivni materijal nalazi na površini elektrode, potencijali anodnih i katodnih vrhova bi se trebali preklapati. Na temelju dobivenog odziva vidi se da dolazi do pomaka, iz čega se zaključuje da postoji odstupanje od reverzibilnog ponašanja kada su u pitanju veće brzine promjene potencijala, što je u skladu s literaturom.<sup>9</sup>

Na temelju cikličkih voltamograma (Slika 4.2., Slika 4.4., Slika 4.6. i Slika 4.8.) , očitane su vrijednosti struje anodnih i katodnih strujnih vrhova (A1, A2, K1 i K2) pri različitim brzinama promjene potencijala za rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrode. (Tablica 5.1.)



Tablica 5.1. Očitane vrijednosti struja pri katodnim i anodnim vrhovima za elektrode čiji ciklički votamogrami su prikazani na Slici 4.2., Slici 4.4., Slici 4.6. i Slici 4.8.

ELEKTRODE	$v/ mV s^{-1}$	$I(A1)$	$I(A2)$	$I(K1)$	$I(K2)$
<b>10_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> $c(ZnSO_4) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$	1	0.0451	0.0458	-0.0327	-0.0424
	5	0.2131	0.1938	-0.1452	-0.2033
	10	0.3816	0.3455	-0.2413	-0.3673
	20	0.6397	0.6251	-0.4101	-0.6268
	50	1.2421	1.3858	-0.2514	-0.8638
<b>10_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> $c(ZnSO_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$	1	0.0396	0.0413	-0.0264	-0.0413
	5	0.2208	0.1863	-0.1410	-0.2123
	10	0.4220	0.3452	-0.2545	-0.3899
	20	0.7613	0.6753	-0.4551	-0.6921
	50	2.0156		-0.9791	-1.3716
<b>5_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> $c(ZnSO_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$	1	0.0208	0.0221	-0.0155	-0.0221
	5	0.1199	0.1100	-0.0849	-0.1156
	10	0.2205	0.1833	-0.1463	-0.2220
	20	0.3576	0.3452	-0.2386	-0.3809
	50	0.7534	0.8900	-0.0703	-0.5949
<b>5_rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> $c(ZnSO_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$	1	0.0413	0.0413	-0.0281	-0.0408
	5	0.2312	0.1947	-0.1504	-0.2324
	10	0.4335	0.3384	-0.2759	-0.4373
	20	0.7610	0.6516	-0.4677	-0.7464
	50	2.1030		-1.0123	-1.4688

Na Slici 4.3., Slici 4.5., Slici 4.7. i Slici 4.9. su prikazane ovisnosti anodnih i katodnih strujnih vrhova o brzinama promjene potencijala. Dobivene su krivulje karakterizirane pomoću jednadžbi (5.2.) i (5.3.) kako bi se istražio interkalacijski i kapacitativni doprinos ukupnom kapacitetu.

$$I = av^b \quad (5.2.)$$

gdje je  $I$  struja (A),  $v$  je brzina ( $mV s^{-1}$ ), a  $a$  i  $b$  su parametri jednadžbe. Vrijednost  $b$  parametra određena je iz nagiba krivulje  $\log(|i|)$  u odnosu na  $\log(v)$ .  $b$  vrijednost od 0,5 označava faradejski proces kao što je interkalacija kontrolirana difuzijom, dok  $b$  vrijednost od 1,0 označava površinski ograničenu pseudokapacitivnost. Vrijednosti parametra  $b$  za elektrode karakterizirane u ovom radu iznose 0.85, 0.99,

0.91 i 0.99, što je indikativno za kapacitativno ponašanje i ukazuje na površinsko skladištenje  $Zn^{2+}$  iona na rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nagibi krivulja svake elektrode su slični pa smo prikazali po jednu vrijednost parametra  $b$  za svaku elektrodu.

Jednadžba (5.3.) opisuje odziv struje ( $I$ ) pri fiksnom naponu ( $V$ ) kao kombinaciju kapacitivnog učinka ( $k_1v$ ) i interkalacijskog učinka kontroliranog difuzijom ( $k_2v^{1/2}$ ).

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (5.3.)$$

$I$  je struja (A) pri danom potencijalu,  $v$  je brzina (mV s<sup>-1</sup>), a  $k_1$  i  $k_2$  su konstante brzine reakcije vezane uz kapacitativni i interkalacijski efekt. Vrijednosti kapacitativnog učinka izračunat je kod tri najmanje brzine promjene potencijala s obzirom da dobivena ovisnost kod svih brzina nije linearna (Slika 4.3.b., Slika 4.5.b, Slika 4.7.b. i Slika 4.9.) za prikazane elektrode iznose: 0.03438, 0.03152, 0.01686 i 0.0454. vrijednosti interkalacijskog učinka kontroliranog difuzijom iznose: 0.00984, 0.0107, 0.00715 i -0.00249. Možemo zaključiti da je u svim slučajevima puno veći udio kapacitativnog učinka na brzinu reakcije u odnosu na difuzijski što nam potvrđuju obje jednadžbe. Pretpostavljamo da Zn nije uspio difundirati u dubinu rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jer se proces odvijao pri velikim brzinama za vrijeme kojih aktivni materijal nije stigao reagirati.<sup>14</sup>

Pri ispitivanju rGO/20%CNT elektrode u otopini 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> metodom cikličke voltametrije, uočavamo struje koje su karakteristične za depoziciju cinka te strujni vrh, koji odgovara otapanju cinka. Dolazi do pada struje vrha s porastom brzine promjene potencijala (Slika 4.10.). S obzirom da je količina cinka na ovoj elektrodi ograničena, očito je da se kod potencijala pozitivnijih od 500 mV sav cink pri čemu dolazi do naglog pada struje. U slučaju Zn pločice količina Zn nije ograničena te kontinuirano dolazi do otapanja cinka kod potencijala pozitivnijih od -1.1 V.

Izračunate su specifične vrijednosti kapaciteta troelektrodnog sustava u kojem su korištene elektrode rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prema izrazu:

$$C_s \text{ (mA h g}^{-1}\text{)} = \frac{A \text{ (mA V)}}{2 * v \text{ (Vs}^{-1}\text{)} * m \text{ (g)}} \quad (5.4.)$$

gdje je  $C_s$  specifični kapacitet (mA h g<sup>-1</sup>), postupkom integracije cikličkog voltamograma dobivena je površina  $A$  (mA V), član  $v$  predstavlja brzinu promjene potencijala ( V s<sup>-1</sup> ), a  $m$  je masa aktivnog materijala elektrode (g<sup>-1</sup>).

Primjer izračuna specifične vrijednosti kapaciteta za elektrodu 10\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u otopini 3 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> na temelju mjerenja dobivenih metodom cikličke voltametrije za brzinu promjene potencijala 1 mV s<sup>-1</sup>:

$$C_s = \frac{A \text{ (mA V)}}{2 * v \text{ (Vs}^{-1}\text{)} * m \text{ (g)}}$$

$$C_s = \frac{0,0484 \text{ mA V}}{2 * 0,001 \text{ Vs}^{-1} * 0.0000336 \text{ g}}$$

$$C_s = 720238 \text{ mA s g}^{-1}$$

$$C_s = 720238 \text{ mA s g}^{-1} * \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}$$

$$C_s = 200.07 \text{ mA h g}^{-1}$$

Tablica 5.2. Specifični kapaciteti rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektroda pri različitim brzinama promjene potencijala

ELEKTRODA	v/ mV s <sup>-1</sup>	A/ mA V	C <sub>s</sub> / mAh g <sup>-1</sup>
<b>10_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> c(ZnSO <sub>4</sub> ) = 3 mol dm <sup>-3</sup>	1	0.0484	200.07
	5	0.2830	233.96
	10	0.5768	238.43
	20	1.0450	215.98
	50	1.9547	161.60
<b>10_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> c(ZnSO <sub>4</sub> ) = 2 mol dm <sup>-3</sup>	1	0.0430	177.74
	5	0.2735	211.03
	10	0.5849	241.77
	20	1.1941	246.80
	50	2.8088	232.21
<b>5_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> c(ZnSO <sub>4</sub> ) = 2 mol dm <sup>-3</sup>	1	0.0238	196.76
	5	0.1493	246.86
	10	0.3202	264.72
	20	0.6408	264.88
	50	1.3036	215.54
<b>5_rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> c(ZnSO <sub>4</sub> ) = 2 mol dm <sup>-3</sup>	1	0.0416	147.39
	5	0.2737	193.95
	10	0.5952	210.88
	20	1.2315	218.17
	50	2.8016	198.53

Dobivene vrijednosti kapaciteta ukazuju da kapacitet pada s porastom brzine promjene potencijala. Manji kapaciteti kod brzine 1 mV s<sup>-1</sup> u odnosu na 5 mV s<sup>-1</sup> ukazuju da elektroda nije bila dovoljno dugo stabilizirana na početnom potencijalu. Tako na samom početku polarizirani sloj nije dovoljno reduciran pa je dobiveno manje anodnog naboja. Trend vrijednosti C<sub>s</sub> je u suglasnosti s trendom

vrijednosti strujnih vrhova, zabilježenih u cikličkom voltamogramu (*Slika 4.2, Slika 4.4, Slika 4.6 i Slika 4.8.* vrhovi: A1, A2, K1, K2). Tako su najveći  $C_S$  zabilježeni kod sloja 5\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a najmanji kod sloja 5\_rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u 2 mol dm<sup>-3</sup>. To nam ukazuje da je aktivni materijal u tanjem sloju (5\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bolje iskorišten nego u debljem sloju (10\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Usporedbom 50% i 70 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jasno je da su veći kapaciteti dobiveni kod 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Međutim bez obzira na to u ovom radu je za izradu baterije korišten materijal s 70 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jer je u tom materijalu veća ukupna masa V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Također veći kapaciteti su zabilježeni u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>.

Provedeno je ispitivanje dvoelektrodnog sustava s rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodom kao katodom i Zn elektrodom kao anodom koje su bile uronjene u otopinu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pri navedenom ispitivanju je nanesen rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na elektrodu od straklastog ugljika Na voltamogramu prikazanom na *Slici 4.11.* uočavamo anodne strujne vrhove na vrijednosti napona 0.95 V i 1.25 V te slabo izraženi strujni vrh pri 1.7 V. U povratnom dijelu voltamograma zabilježen je katodni strujni vrh pri 0.75 V i slabo izraženi strujni vrh pri 1.5 V. Na cikličkom voltamogramu su naznačeni iznosi potencijala elektrode pri različitim naponima, tako da je potencijal svake elektrode tijekom polarizacije u bateriji, uspoređen s potencijalom referentne elektrode pomoću voltmetra. Vrijednosti potencijala tijekom mjerenja su bili dovoljno niski da nije došlo do razvijanja kisika ili oksidacije grafena na pozitivnoj elektrodi te odgovaraju području potencijala unutar kojeg se odvija reakcija V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Potencijal negativne elektrode bio je dovoljno negativan kako bi se moglo odvijati taloženje/otapanje Zn te nije značajnije varirao s promjenom napona.

Usporedivši *Sliku 4.8.* i *Sliku 4.11.*, može se uočiti da su potencijali pozitivne elektrode, pri naponu kad je formiran strujni vrh u bateriji (*Slika 4.11.*) odgovaraju potencijalu strujnog vrha A1 i A2, a slabo izraženi vrh potencijala 0.5 V odgovara trećem strujnom vrhu (0.7 V) zabilježenom na *Slici 4.8.* Iz toga se može zaključiti da reakcije u bateriji odgovaraju području potencijala koji je karakterističan za redoks reakciju V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. To je dokaz da se na pozitivnoj elektrodi zaista odvija reakcija vanadijevog (V) oksida. U skladu s time, potencijal na negativnoj elektrodi odgovara potencijalu redoks reakcije cinka, pa je time dokazano da je taloženje cinka dominantna reakcija na anodi.

Na temelju ovog rada i provedenih ispitivanja u troelektrodnom i dvoelektrodnom sustavu, može se zaključiti da je uspješno priređena baterija Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dizajnirane elektrode su dale stabilan odziv u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>, a rGO modificiran s 70% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stvara stabilan samostojeći sloj na GC elektrodi. Nakon provedenog prvog dijela istraživanja, pristupilo se sastavljanju baterije koristeći Zn i rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u formi rGO papira.

Baterija je sastavljena od rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> papira, koristeći separator navlažen u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>. Svojstva baterije su ispitana kronopotenciometrijskom metodom, uz različite brzine punjenja i pražnjenja.

Na temelju ovisnosti napona,  $U$  (V), o vremenu,  $t$  (s), koji je prikazan na *Slici 4.13.a*, izračunate su specifične vrijednosti kapaciteta,  $C_s$  za bateriju pomoću izraza:

$$C_s (\text{mA h g}^{-1}) = \frac{I (\text{mA}) * t (\text{s})}{m (\text{g})} \quad (5.5.)$$

Na *Slici 4.14.* vidimo dijagram ovisnosti kapaciteta  $j$  struji, u procesu uzastopnog punjenja/pražnjenja baterije. Sa *Slike 4.13.a* moguće je zaključiti da se vrijeme potrebno za punjenje i pražnjenje baterije smanjuje, povećanjem jačine struje. Dobiveni odziv je karakterističan za baterije. Veći kapaciteti se javljaju pri manjim strujama. Značajniji pad kapaciteta je dobiven jedino tijekom punjenja kod najmanjih struja na samom početku mjerenja. Uočava se, kako raste broj ciklusa, kod pojedine struje odnos naboja pražnjenja i punjenja postaje gotovo jednak. Stoga se može reći da je postignuta visoka kulonska učinkovitost.<sup>15</sup> Kod najniže vrijednosti struje od 0.7 mA ( 0.8 A g<sup>-1</sup> ) dobiveni su kapaciteti od 300 mAhg<sup>-1</sup> koji su u suglasnosti s literaturom.<sup>9</sup>

Računale su se i vrijednosti specifičnih kapaciteta pri različitim strujama za sve ciklusa punjenja i pražnjenja iz ovisnosti dobivenih metodom cikličke voltometrije (*Slika 4.12.*). Specifične vrijednosti kapaciteta baterije izračunate su na temelju izraza 5.4.

*Tablica 5.3.* Specifični kapaciteti baterije izračunati iz cikličkih voltamograma (*Slika 4.12.*) pri različitim brzinama promjene potencijala prije i nakon ispitivanja kronopotenciometrijom.

	PRIJE			NAKON
$v / \text{mV s}^{-1}$	1	10	50	50
$A / \text{mA V}$	1.9310	9.2162	12.7148	12.8315
$C_s / \text{mAh g}^{-1}$	311.85	148.84	41.06	41.44

*Tablica 5.3.* predstavlja vrijednosti specifičnih kapaciteta za ciklički voltamogram prikazan na *Slici 4.12.* Usporedivši vrijednosti kapaciteta dvaju mjerenja pri 50 mv s<sup>-1</sup> prije i nakon što je provedena metoda kronopotenciometrije, vrijednost kapaciteta se nije značajno promijenila nakon provedene metode. Stoga se može zaključiti da je priređena baterija izrazito stabilna tijekom 4 ciklusa punjenja/pražnjenja. Dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta u suglasnosti su sa vrijednostima u literaturi.

Povećanjem brzine promjene potencijala, dolazi do smanjenja specifičnog kapaciteta kod baterije. Pri prevelikim brzinama elektrodne reakcije u bateriji postaju ograničene, odnosno aktivni materijal se ne stigne potpuno iskoristiti u kratkom vremenu. U ovoj bateriji to ograničavajući proces najvjerojatnije je interkalacija  $Zn^{2+}$  iona u rGO/ $V_2O_5$  katodu što je i potvrđeno iz grafova ovisnosti  $\log I$  vs.  $\log v$  te grafova ovisnosti  $(I/v^{1/2})$  vs.  $v^{1/2}$ .

Vrijednosti specifičnog kapaciteta baterije izračunate od  $311.85 \text{ mAh g}^{-1}$  su manje u odnosu na teorijski kapacitet cinka od  $820 \text{ mAh g}^{-1}$  i  $V_2O_5$  od  $589 \text{ mA h g}^{-1}$  ali su slične vrijednostima u literaturi i koji se kreću od  $150\text{-}500 \text{ mAhg}^{-1}$ .<sup>16</sup>

Tablica 5.4. Specifične vrijednosti kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih metodom kronopotencijometrije sa Slike 4.13.a

		PUNJENJE	PRAŽNENJE
$I / \text{mA}$	Broj ciklusa, $n$	$C_s / \text{mAh g}^{-1}$	$C_s / \text{mAh g}^{-1}$
0,7	1	406.07	289.63
	2	341.18	300.94
	3	332.59	292.57
	4	321.06	306.59
	5	309.76	282.35
	6	309.76	298.00
2,3	7	220.64	144.86
	8	157.50	145.61
	9	154.52	145.61
	10	151.55	149.32
	11	145.61	146.35
	12	150.81	146.35
4,3	13	123.61	77.78
	14	86.11	80.56
	15	84.72	80.56
	16	83.33	80.56
	17	81.94	81.94
	18	84.72	77.78
0,7	19	141.54	282.97
	20	294.15	290.76
	21	292.57	286.92
	22	288.50	282.85
	23	290.08	282.41
	24	285.56	282.85

Vrijednosti specifičnog kapaciteta tijekom kronopotenciometrijskog procesa kreću se u rasponu od 77.78 mAh g<sup>-1</sup> pri najvećoj struji od 4.3 mA do 306.59 mAh g<sup>-1</sup> pri najmanjoj struji od 0.7 mA.

Na temelju provedenog istraživanja, može se zaključiti da je Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterija napravljena uspješno, a njezine karakteristike odgovaraju karakteristikama baterije u literaturi.<sup>9</sup> Za vrijeme četiri ciklusa punjenja/praznjenja baterije, nije došlo do kratkog spoja, što znači da nisu nastali cinkovi dendriti.

Vrijednosti  $C_s$ , zabilježene u ovom radu 306.59 mA h g<sup>-1</sup> veće su od vrijednosti  $C_s$  dobivenih za bateriju u kojoj je umjesto Zn pločice kao anoda korišten rGO sa slojem Zn, 133 mA h g<sup>-1</sup>.<sup>2</sup> Osim toga baterija priređena u ovom radu pokazuje veću stabilnost. S obzirom da je u oba rada korištena ista katoda to ukazuje da je neophodno dodatno unaprijediti rGO/Zn anodu.<sup>2</sup>

## 6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ugraditi aktivni materijal u grafensku strukturu te ga primijeniti u Zn-ionskoj bateriji.

Svojstva priređenih rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektroda u troelektrodnom sustavu su određena metodama cikličke voltametrije (CV). Ispitivanje različitih rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektroda pokazalo je da se u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> dobivaju veći kapaciteti u odnosu na 3 mol dm<sup>-3</sup> otopina ZnSO<sub>4</sub>. Isto tako pokazano je da se veći kapaciteti dobivaju kod elektroda s 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nego kod elektroda s 70% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> te da je materijal bolje iskorišten kad sadrži manju količinu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Najveća vrijednost specifičnog kapaciteta je zabilježena kod elektrode 5\_rGO/50%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i iznosi 264.88 mAh g<sup>-1</sup>, a najmanji kod elektrode 5\_rGO/70%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i iznosi 147.39 mAh g<sup>-1</sup>. U dvoelektrodnom sustavu je praćen potencijal pojedine elektrode pri čemu je utvrđeno da su vrijednosti potencijala elektroda su unutar granica redoks reakcije Zn i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> te da nije došlo do oksidacije i razgradnje rGO kao ni do razvijanja kisika i vodika.

Na temelju ovisnosti anodnih i katodnih strujnih vrhova o različitim brzinama promjene potencijala, dobivene su ovisnosti pomoću kojih se istražio interkalacijski i kapacitativni doprinos ukupnom kapacitetu priređenih elektroda. U svim slučajevima puno je veći udio pseudokapacitativnog učinka na brzinu reakcije u odnosu na difuzijski. Pretpostavlja se da zbog male poroznosti V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i velikih brzina promjene potencijala Zn-ioni nisu uspjeli difundirati u dubinu rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Uspješno je priređen reducirani grafenov oksid (rGO) koji sadrži V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, u formi grafenskog papira. rGO je fleksibilan samostojeći materijal koji je dobar za primjenu u Zn-ionskoj bateriji. Navedeni papir se koristio kao katoda, a Zn je bio anoda u bateriji.

Baterija priređena u ovom radu je uspoređena s baterijom u kojoj je umjesto Zn pločice kao anoda korišten rGO sa slojem Zn. Vrijednosti C<sub>S</sub>, zabilježene u ovom radu od 306.59 mA h g<sup>-1</sup> veće su od vrijednosti C<sub>S</sub> dobivenih za bateriju s rGO/Zn anodom, 133 mA h g<sup>-1</sup>. Vrijednosti C<sub>S</sub> prije i poslije ciklusa punjenja/praznjenja minimalno se razlikuju što također ukazuje da je baterija priređena u ovom radu pokazuje veću stabilnost. Zn//rGO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baterija je napravljena uspješno, a njezine karakteristike odgovaraju karakteristikama baterije u literaturi.



## 7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

$C_s$  – specifični kapacitet, mAh g<sup>-1</sup>

$E$  – potencijal, V

$I$  – jakost struje, A

$t$  – vrijeme, s

$U$  - napon, V

$v$  – brzina promjene potencijala, mV s<sup>-1</sup>

$k_f$ - konstante brzine reakc

2D – dvije dimenzije

CA – kronoamperometrija

CNT – carbon nanotubes, ugljikove nanocjevčice

CP - kronopotencijometrija

CV - ciklička voltometrija

GC - glassy carbon, staklasti ugljik

GO - grafenov oksid

MWCNT – multi-walled carbon nanotubes ugljikove nanocjevčice s više stijenki

rGO - reducirani grafenov oksid

SWCNT - single-walled carbon nanotubes, ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom

ZKE - zasićena kalomel elektroda

## 8. LITERATURA

- (1) I.Hečimović, Punjive baterije i prateći elektronički sklopovi, Završni rad, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija, Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2020.
- (2) T.Štrmelj, Izrada i karakterizacija Zn-ionske baterije temeljene na  $V_2O_5$ , Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2023.
- (3) T. Petohleb, Grafen-materijal budućnosti, Završni rad, Studij politehnike, Sveučilište u Rijeci, 2022.
- (4) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Grafen> , pristup 30.siječnja 2024.
- (5) <https://hrcak.srce.hr/file/319018>, pristup 30.siječnja 2024.
- (6) <https://www.tportal.hr/teho/clanak/grafen-je-supermaterijal-koji-osvaja-svijet-a-evo-sto-ce-nam-sve-donijeti-u-buducnosti-20181028> , pristup 31.siječnja 2024.
- (7) I.Peran, Ekološki prihvatljiva metoda redukcije grafen-oksida, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- (8) P.Pongrac, Nanocijevi, Završni rad, Prirodoslovno.matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- (9) J.Romić, Karakterizacija hibridnog superkondenzatora s rGO/cink anodom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilipte u zagrebu, 2022.
- (10) D. Lovrenčić, Određivanje optimalne koncentracije  $ZnSO_4$  elektrolita u grafen/cink u hiridnom kondenzatoru, Završni rad, Fakultet kemijskog incenjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2022.
- (11) Jugović D., Milović M.D., Barudžija T., Kuzmanović M., Vujković M., Mitrić M. The Influence of a Binder in a Composite Electrode: The Case Study of Vanadyl Phosphate in Aqueous Electrolyte, *Materials* (2022.),9041,15
- (12) Yong Toh S., Shyuan Loh K., Kartom Kamarudin S., Ramli Wan Daud W., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide, *Synthesis and characterization*, *Chemical Engineering Journal* (2013.),251,422-434
- (13) Casero E., Parra-Alfambra A.M., Petit-Domínguez M.D., Pariente F., Lorenzo E., Alonso C., Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy(EIS), *Electrochemistry Communications*, (2012.),20,63-66

- (14) Palanisamy K., Hyun Um J., Jeong M., Yoon W., Porous  $V_2O_5$ /RGO/CNT hierarchical architecture as a cathode material: Emphasis on the contribution of surface lithium storage, Scientific reports, (2016.) 449,8
- (15) Radić G., Šajnović I., Petrović Ž., Kraljić Roković M., Reduced Graphene Oxide/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$  Fibres as Active Material for Supercapacitor Application, Croat.Chem.Acta (2018.), 91,481-490
- (16) Changgang L., Xudong Z., Wen H., Guogang X., Rong S. Cathode materials for reechargeable zinc-ion batteries:From synthesis to mechanism and applications, Journal of Power Sources, (2020.), 227596,449
- (17) [https://bs.wikipedia.org/wiki/Grafit#/media/Datoteka:Graphit\\_gitter.png](https://bs.wikipedia.org/wiki/Grafit#/media/Datoteka:Graphit_gitter.png) , pristup 30.siječnja
- (18) [https://tuball.com/media/imperavi\\_redactor\\_content/e7/b1/e7b13bed-6a23-4c89-acde-67c53fd3c775/%D0%BA%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%B8%D0%BD%D0%BA%D0%B8-06%20\(1\).png](https://tuball.com/media/imperavi_redactor_content/e7/b1/e7b13bed-6a23-4c89-acde-67c53fd3c775/%D0%BA%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%B8%D0%BD%D0%BA%D0%B8-06%20(1).png) , pristup 3.veljače 2024.
- (19) <https://cdn.motor1.com/images/mgl/nGbkG/s1/volkswagen-explains-roles-of-cathodes-and-anodes-in-ev-adoption.webp> , pristup 6.veljače 2024.
- (20) <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/17/Vanadium-pentoxide-monolayer-3D-balls.png> , pristup 6.veljače 2024.
- (21) <https://www.klikploce.com.hr/nova-zakonska-regulativa-eu-baterije-za-elektricna-vozila-moraju-imati-jasne-ekoloske-certifikate/> , pristup 16.veljače 2024.
- (22) <https://www.klikploce.com.hr/nova-zakonska-regulativa-eu-baterije-za-elektricna-vozila-moraju-imati-jasne-ekoloske-certifikate/> , pristup 16.veljače 2024.