

# Određivanje optimalne koncentracije ZnSO<sub>4</sub> elektrolita u grafen/cink hibridnom superkondenzatoru

---

Lovrenčić, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:156651>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-04**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



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

**Dora Lovrenčić**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2022.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Lovrenčić

Određivanje optimalne koncentracije  $ZnSO_4$  elektrolita u grafen/cink  
hibridnom superkondenzatoru

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

Marijana Kraljić Roković, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Marijana Kraljić Roković, prof. dr. sc.

Helena Otmačić Ćurković, prof. dr. sc.

Iva Movre Šapić, doc. dr. sc.

Elvira Vidović, prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2022.

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na prenesenom znanju, uloženom vremenu, susretljivosti i neizmjernej pomoći tijekom izrade završnog rada.*

*Također, zahvaljujem se zaposlenicima Zavoda za elektrokemiju na ugodnoj atmosferi tijekom mog boravka u laboratoriju.*

*Posebno se zahvaljujem mojoj obitelji na neiscrpoj podršci i razumijevanju tijekom cijelog obrazovanja.*

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je sinteza i ispitivanje reduciranog grafenovog oksida (rGO) i rGO modificiranog acetilenskim crnilom (AC) s ciljem izrade superkondenzatora i hibridnog superkondenzatora. Ispitivanje je provedeno u troelektrodnom sustavu korištenjem metode cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Modificirane elektrode sadržavale su 10 % i 20 % acetilenskog crnila. Utvrđeno je da sve elektrode pokazuju dobra kapacitivna svojstva u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{ZnSO}_4$  te da je u otopini  $\text{ZnSO}_4$  moguće istaložiti cink. Korištene su tri različite koncentracije  $\text{ZnSO}_4$  elektrolita pri čemu je najbolja reverzibilnost postignuta u otopini najveće koncentracije. Površine elektroda su snimljene optičkim mikroskopom čime je utvrđeno da poroznost sloja raste s dodatkom AC. Osim modificiranih elektroda, u ovom radu je uspješno priređen i rGO papir modificiran s 20 % AC (rGO/20 % AC papir). Dobiveni rGO/20 % AC papir korišten je kao aktivni materijal u superkondenzatoru s  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  kao osnovnim elektrolitom i hibridnom superkondenzatoru s  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$  kao osnovnim elektrolitom. Sastavljeni superkondenzatori testirani su metodom CV i EIS te su ispitani tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta u slučaju superkondenzatora iznose od 20,15 do 21,62  $\text{F g}^{-1}$ , dok hibridni superkondenzator ima nešto veće vrijednosti, od 28,21 do 31,78  $\text{F g}^{-1}$ . Veće vrijednosti specifičnih kapaciteta kod hibridnog superkondenzatora dokaz su da je on uspješno priređen.

Ključne riječi: acetilensko crnilo, cink, grafen, hibridni superkondenzator, rGO papir

## SUMMARY

In this work, the synthesis and testing of reduced graphene oxide (rGO) and rGO modified with acetylene black (AC) was carried out with the aim of making a supercapacitor and a hybrid supercapacitor. The testing was conducted in a three electrode system using the method of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The modified electrodes contained 10 % and 20 % acetylene black. It was determined that all electrodes show good capacitive properties in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4$  solutions. Also, it was possible to precipitate zinc in  $\text{ZnSO}_4$  solution. Three different concentrations of  $\text{ZnSO}_4$  electrolyte were used, whereby the best reversibility was achieved in the solution with the highest concentration. The surfaces of the electrodes were recorded with an optical microscope, which indicated that the porosity of the layer increases with the addition of AC. Except the modified electrodes, rGO paper modified with 20 % AC (rGO/20% AC paper) was also successfully prepared in this work. The obtained rGO/20 % AC paper was used as an active material in a supercapacitor containing  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte and in a hybrid supercapacitor containing  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{ZnSO}_4$  as the base electrolyte. The assembled supercapacitors were tested using the CV and EIS methods. Additionally, they were tested during 1000 charge/discharge cycles. For the supercapacitor, the obtained values of specific capacitance range from 20.15 to 21.62  $\text{F g}^{-1}$ , while the hybrid supercapacitor has slightly higher values, from 28.21 to 31.78  $\text{F g}^{-1}$ . The higher values of the specific capacitance of the hybrid supercapacitor are proof that it has been successfully prepared.

Keywords: acetylene black, graphene, hybrid supercapacitor, rGO paper, zinc

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Grafen .....	3
2.1.1. Struktura grafena.....	3
2.2. Grafenov oksid .....	4
2.3. Redukcija grafenova oksida.....	6
2.3.1. Metoda elektrokemijske redukcije .....	6
2.3.2. Metoda kemijske redukcije .....	7
2.4. Grafenski papir .....	8
2.5. Baterije.....	10
2.6. Kondenzatori .....	11
2.7. Superkondenzatori .....	13
2.7.1. Podjela superkondenzatora .....	15
2.8. Metode karakterizacije elektroda i superkondenzatora .....	17
2.8.1. Ciklička voltometrija (CV).....	17
2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) .....	19
2.8.3. Kronoamperometrija (CA).....	22
2.8.4. Kronopotencimetrija (CP).....	23
2.8.5. Optički mikroskop (OM) .....	24
2.8.6. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke .....	24
2.8.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
3.1. Priprema acetilenskog crnila (AC) .....	27
3.2. Priprema GO i GC elektroda .....	28
3.3. Redukcija elektroda metodom kronoamperometrije .....	29
3.4. Ispitivanje elektrode metodom cikličke voltometrije prije i nakon depozicije cinka ....	29
3.5. Ispitivanje elektrode metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	30
3.6. Karakterizacija elektrode optičkim mikroskopom (OM) .....	30
3.7. Sinteza GO papira metodom vakuum filtracije .....	31
3.8. Redukcija sloja GO metodom kronoamperometrije .....	31
3.9. Mjerenje električne provodnosti pripremljenih rGO papira .....	33
3.10. Sastavljanje superkondenzatora.....	34

3.11. Ispitivanje sastavljenih superkondenzatora metodom cikličke voltametrije (CV).....	34
3.12. Ispitivanje sastavljenih superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) .....	34
4. REZULTATI.....	35
4.1. Mjerenja provedena za reducirani grafenov oksid .....	35
4.1.1. Ispitivanje metodom cikličke voltametrije.....	35
4.1.2. Depozicija cinka.....	36
4.1.3. Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) .....	37
4.2. Mjerenja provedena za GC modificiran s 10 % AC .....	38
4.2.1. Ispitivanje metodom cikličke voltametrije.....	38
4.2.2. Depozicija cinka.....	39
4.2.3. Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) .....	40
4.3. Mjerenja provedena za GC modificiran s 20 % AC .....	41
4.3.1. Ispitivanje metodom cikličke voltametrije.....	41
4.3.2. Depozicija cinka.....	42
4.3.3. Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) .....	43
4.4. Karakterizacija elektroda optičkim mikroskopom (OM) .....	44
4.5. Karakterizacija rGO papira te rGO + AC papira .....	46
4.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	46
4.6. Ispitivanje superkondenzatora i hibridnih superkondenzatora .....	47
4.6.1. Superkondenzator rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir.....	47
4.6.2. Hibridni superkondenzator rGO(20 % AC)/rGO(20 % AC) papir.....	49
5. RASPRAVA.....	51
6. ZAKLJUČAK .....	59
7. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA I KRATICA .....	61
8. LITERATURA .....	64
9. ŽIVOTOPIS .....	67



# 1. UVOD

U današnje se vrijeme ljudi sve više okreću prema obnovljivim izvorima energije zbog naglog porasta cijena energenata. Također, postaju svjesni štetnih učinaka na okoliš koji proizlaze iz svakodnevnih ljudskih aktivnosti. Iz tog se razloga i uređaji za pohranu energije biraju na način da pružaju što veću efikasnost i ekološku prihvatljivost. Glavne karakteristike navedenih uređaja su gustoća energije i gustoća snage, a uređaji koji ovdje spadaju su kondenzatori, superkondenzatori, baterije i gorivni članci. U svakodnevnoj upotrebi najpoznatije su baterije, koje karakterizira visoka gustoća energija, no mala specifična snaga. Uz to, baterije nemaju obećavajući životni vijek i cijena njihove proizvodnje je prilično velika što ih stavlja u konkurenciju s uređajima koji sadrže poželjnije karakteristike. Primjerice, superkondenzatori su poznati po velikoj specifičnoj snazi koju mogu isporučiti, no u usporedbi s baterijama mogu uskladištiti malu količinu energije. Bez obzira na to, superkondenzatorima se mehanizam pohrane energije temelji na nabijanju/izbijanju elektrokemijskog dvosloja pri čemu ne dolazi do promjene strukture elektroda, zbog čega su prihvatljiviji za okoliš. S ciljem povećanja količine energije koju superkondenzatori mogu uskladištiti, dolazi do razvoja i istraživanja novih aktivnih materijala, a među njih se ubraja grafen.

Grafen sadrži mnoga pozitivna svojstva poput dobre električne provodnosti, visokog stupnja poroznosti što itekako utječe na povećanje količine uskladištene energije u usporedbi s ostalim ugljičnim materijalima. Uz to, razvijaju se hibridni superkondenzatori, odnosno asimetrični superkondenzatori kod kojih je jedna elektroda od cinka i na njoj se odvija faradejska reakcija, dok se na drugoj elektrodi od grafena odvija se kapacitivna reakcija pri čemu se skladištenje naboja u grafenu temelji na nabijanju i izbijanju elektrokemijskog dvosloja. Nadalje, grafen je poznat kao vrlo savitljiv materijal čime mu je primjena osigurana u fleksibilnim elektroničkim uređajima. Osim grafena, jedan od materijala dobre mehaničke fleksibilnosti i elektronske vodljivosti je grafenski papir, vodič i strujni kolektor velike stabilnosti tijekom niza ciklusa punjenja i pražnjenja.

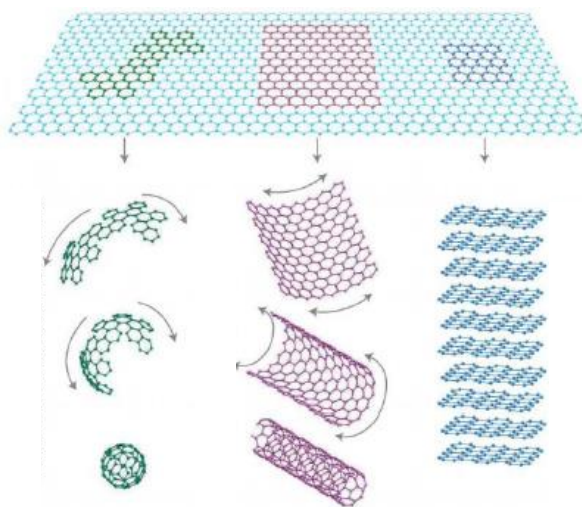
Cilj ovog rada bio je sastaviti hibridni superkondenzator sastavljen od papira reduciranog grafenskog oksida (rGO) modificiranog s 20 % acetilenskog crnila (AC) te odrediti optimalnu koncentraciju  $ZnSO_4$  elektrolita za njegovo ispitivanje. Takav je sustav ispitan metodama cikličke voltometrije (CV), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i podvrgnut

ciklusima punjenja/praznjenja. Uz hibridni superkondenzator, sastavljen je i obični superkondenzator kako bi se usporedile dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta. Nakon provedenih ispitivanja, moguće je zaključiti da se u hibridnom superkondenzatoru na jednoj elektrodi odvija faradejska reakcija otapanja i taloženja cinka, dok na drugoj elektrodi dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Grafen

Grafen, osnovna gradivna jedinica grafita, odlikuje se velikom površinom, iznimnim električnim, toplinskim, mehaničkim i optičkim svojstvima, što mu omogućuje široku primjenu u elektroničkim uređajima, sensorima, gorivnim ćelijama i superkondenzatorima. Struktura grafena opisuje se heksagonskom strukturom u kojoj su atomi ugljika  $sp^2$  hibridizirani. Osim u grafitu, sastavljenom od slojeva grafena povezanih slabim van der Waalsovima silama, grafen nalazimo u fulerenu i nanocijevima. No, prilikom dobivanja čistog grafenskog sloja bez defekata i bez sklonosti aglomeraciji, kao i sloja velike specifične površine s visokom vrijednošću električne provodnosti, dolazi do određenih poteškoća pa je primjena grafena donekle ograničena. Godine 2004. grupa znanstvenika iz Manchestera metodom mikromehaničkog raslojavanja izolirala je sloj debljine jednog atoma iz trodimenzionalne rešetke grafita.<sup>1,2</sup>

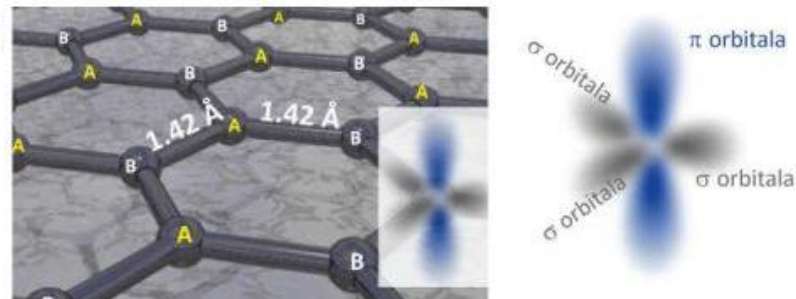


*Slika 2.1.* Prikaz grafena kao gradivne jedinice svih grafitnih struktura – fulerena (zeleno), nanocijevi (ljubičasto) i grafita (plavo)<sup>3</sup>

#### 2.1.1. Struktura grafena

Matematički opis strukture grafena prikazuje se pomoću dvije podrešetke u obliku trokuta, označene slovima A i B na *slici 2.2*. Nadalje, razlikujemo  $\sigma$  orbitale, koje međusobno povezane stvaraju najčvršću kemijsku vezu, dok se slobodne,  $\pi$  orbitale, u grafenu udružuju na način da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine te grafenu daju privlačna svojstva.

Atomi A i B su identični ugljikovi atomi, što daje grafenu niz svojstava da mu se primjena u budućnosti proširi na elektroniku i njenu industriju. <sup>3</sup>

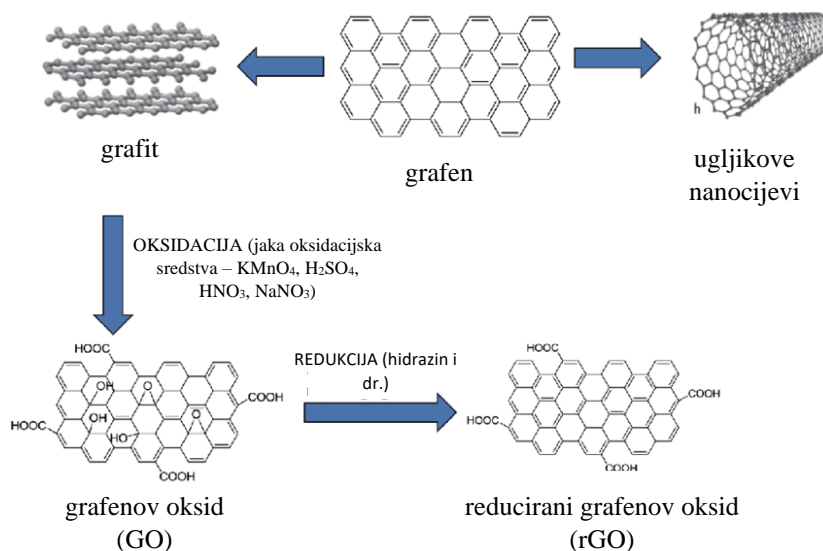


Slika 2.2. Nanometarska razina grafenske strukture te prikaz  $\sigma$  hibridnih orbitala i  $\pi$  orbitala <sup>3</sup>

## 2.2. Grafenov oksid

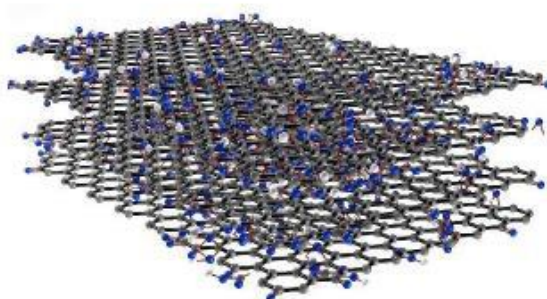
Usporede li se grafenov i grafitov oksid, vidljiva je razlika u broju slojeva. Strukturno se razlikuju, a kemijski su slični. Grafenov oksid može biti monoslojan ili sastavljen od više slojeva. S druge strane, struktura grafitova oksida nalik je grafitu, no grafitov je oksid višeslojan te uz atome ugljika sadrži i funkcionalne skupine kisika. Pritom, navedene skupine povećaju udaljenost među slojevima te iste čine hidrofilnima. <sup>5</sup>

S obzirom da su spojevi oksidiranog grafita zapaženi još prije 150 godina, njegova je sinteza godinama istraživana s ciljem unaprjeđenja različitih metoda sinteze. Poznate su metode koje se zasnivaju na oksidaciji grafita pomoću jakih oksidacijskih sredstava poput kalijeva permanganata i kalijeva klorata u smjesi jakih kiselina. Brodieva, Staudenmaierova i Hoffmanova metoda spadaju u starije metode kod kojih se klorat koristi kao oksidacijsko sredstvo, pri čemu dolazi do razvijanja toksičnih plinova kao što su dušikov (II) oksid i dušikov (IV) oksid. Također, poznate su novije metode koje koriste permanganat u svrhu oksidacije grafita, a to su Hummersova i Tourova metoda. <sup>4</sup>

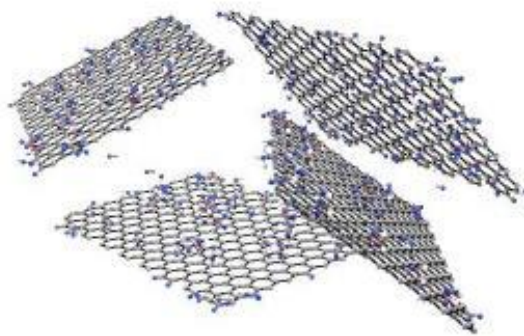


Slika 2.3. Struktura grafena i njegovih derivata <sup>6</sup>

Kada su slojevi grafita oksidirani, moguće ih je razdvojiti pod umjerenim ultrazvukom prilikom čega dolazi do njihovog raslojavanja. Tako raslojeni listovi mogu sadržavati jedan ili nekoliko slojeva ugljikovih atoma te se tada nazivaju grafenov oksid (GO). Grafenov se oksid može reducirati u grafen tako da mu se uklone skupine koje sadrže kisik. Nadalje, te iste kisikove skupine grafenovu oksidu omogućavaju dispergiranje u vodi i organskim otapalima, no zaslužne su i za to da se grafenov oksid karakterizira kao izolator zbog formiranja  $sp^3$  hibridizirane strukture. <sup>5</sup> Prilikom redukcije grafenova oksida dolazi do uspostavljanja električne vodljivosti, koja je posljedica promjena u strukturi ili drugim riječima, promjena nastala uslijed uklanjanja kisikovih skupina, uklanjanja defekata u strukturi i ponovnog uspostavljanja mreže konjugiranih dvostrukih veza. <sup>7</sup>



Slika 2.4. Struktura grafitovog oksida <sup>4</sup>

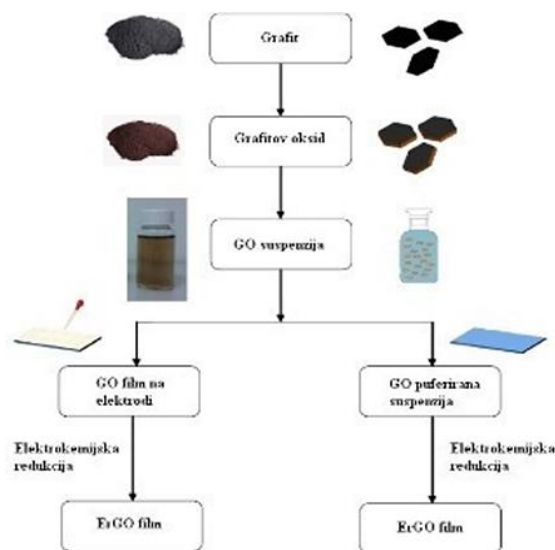


Slika 2.5. Slojevi grafitova oksida s kisikovim funkcionalnim skupinama <sup>4</sup>

## 2.3. Redukcija grafitovog oksida

### 2.3.1. Metoda elektrokemijske redukcije

Jedna od metoda proizvodnje grafenskih materijala visoke kvalitete je elektrokemijska redukcija grafitovog oksida. Sama metoda je posebna zbog brzog provođenja, što pridonosi ekonomičnosti procesa. Osim toga, metoda je prihvatljiva za okoliš zbog toga što je elektron pogodan redukcijski agens i pod utjecajem električnog polja lako se kreće kroz vodljivi materijal. Također, u elektrokemijskoj redukciji potencijal elektrode se podešava kako bi se učinkovito uklonile funkcionalne skupine koje sadrže kisik te tako razlikujemo dva načina provođenja metode. <sup>2, 8</sup> Po završetku elektrokemijske redukcije boja GO se mijenja iz žuto-smeđe u crni rGO. <sup>2</sup>



Slika 2.6. Prikaz mehanizma elektrokemijske redukcije <sup>2</sup>

Prvi način, redukcija u jednom koraku provodi se s ciljem nastajanja tankih slojeva rGO na površini elektrode na način da se listovi GO izravno reduciraju iz vodene koloidne otopine uz prisutnost puferuskog elektrolita. Taj se postupak može izvršiti metodom cikličke voltametrije (CV), linearne voltametrije ili u troelektrodnom sustavi pri sobnoj temperaturi uz stalnu vrijednost potencijala. U metodi stalnog potencijala GO elektroda se s vremenom troši pa dolazi do smanjenja vrijednosti struje sve do nule koja se postiže pri kraju pretvorbe. CV metoda ne primjenjuje stalan potencijal, već on linearno varira i metoda daje informacije o reverzibilnosti provedene reakcije, kao i o redoks potencijalima. <sup>2</sup>

Drugi način je redukcija u dva koraka, gdje se tanki sloj GO aplicira na površinu elektrode koju je potom potrebno osušiti. Nakon što se površina osuši, elektroda se izlaže metodi elektrokemijske redukcije u standardnom elektrokemijskom sustavu s tri elektrode u prisutnosti elektrolita te se na taj način dobiva rGO film na površini elektrode. <sup>9</sup>

### 2.3.2. Metoda kemijske redukcije

Temelj redukcije kemijskim reagensima jest uspostavljanje kemijskih reakcija između GO i redukcijskog sredstva. Metoda se provodi pri sobnoj temperaturi ili uz umjereno zagrijavanje, a pogodna je za proizvodnju većih količina grafena jer ne iziskuje posebnu aparaturu ili uvjete. Redukcija grafitova oksida hidrazinom,  $N_2H_4$ , bila je poznata prije nego li je grafen otkriven, a nakon njegova otkrića hidrazin je karakteriziran kao dobar reagens za redukciju GO. Osim hidrazina, za redukciju se koriste i derivati hidrazina, primjerice hidrazin hidrat i dimetilhidrazin te se u tom procesu dodaje tekući reagens vodenoj disperziji grafenova oksida. Produkti navedene redukcije su slojevi grafenova oksida skloni aglomeriranju zbog povećanja njihove hidrofobnosti. Navedeni nedostatak metode moguće je riješiti dodatkom surfaktanata, površinski aktivnih tvari pomoću kojih se koloidno stanje zadržava u vodi ili dodatkom amonijaka, kojim se generira negativan naboj rGO listova. <sup>5</sup>

Osim hidrazina, kao vrlo jaki reducirajući reagensi koriste se i metalni hidridi, primjerice natrij bor hidrid,  $NaBH_4$ , zatim litij aluminij hidrid,  $LiAlH_4$  i natrijev hidrid,  $NaH$ . Navedena sredstva pokazuju blagu do vrlo jaku reaktivnost s vodom, glavnim otapalom za raslojavanje i disperziju grafenova oksida, no usprkos tome, dokazano je da je natrij bor hidrid učinkovitiji od hidrazina, posebice u redukciji karbonilne,  $C=O$  skupine. Srednje je učinkovit u redukciji epoksi skupina te karboksilnih kiselina, dok alkoholne skupine zaostaju nakon reakcije redukcije. Kako bi se poboljšala učinkovitost redukcije grafenova oksida, predložen je dodatni

proces dehidracije pri čemu je korištena koncentrirana sumporna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $w=98\%$ ) pri  $180^\circ\text{C}$ .<sup>5</sup> U redukciji se koristi i askorbinska kiselina koja se smatra idealnom zamjenom za hidrazin jer nije toksična, a u usporedbi s natrij bor hidridom stabilnija je u vodi. Također, poznata je redukcija s jodovodičnom kiselinom pomoću koje se reakcija provodi u koloidnoj otopini ili na filmu GO pri sobnoj temperaturi.<sup>5</sup>

Usporedbom elektrokemijske i kemijske metode, moguće je istaknuti određene prednosti i nedostatke svake od metoda. Elektrokemijska metoda je ekonomičnija i ekološki prihvatljivija jer ne koristi štetne kemikalije kao što su hidrazin i dimetilhidrazin. Produkt dobiven elektrokemijskom metodom iz tog razloga ne sadrži onečišćenja zbog viška toksičnih kemikalija. Uz to, elektrokemijska se metoda provodi pri sobnoj temperaturi te se kao redukcijsko sredstvo upotrebljava elektron koji nije štetan za okoliš. Nadalje, podešavanjem potencijala elektrode u elektrokemijskom pristupu, moguće je kontrolirati i efikasnije ukloniti funkcionalne skupine koje sadrže kisik, a istovremeno bi se u kemijskom pristupu trebalo upotrijebiti više redukcijskih sredstava i reakciju provesti u više koraka.

Velika prednost elektrokemijskog pristupa je što se grafen na taj način može sintetizirati na podlozi elektrode, čija primjena seže od aktivnih materijala u baterijama i superkondenzatorima pa sve do biosenzora.<sup>2</sup>

## 2.4. Grafenski papir

Grafen karakteriziraju mnoga pozitivna svojstva koja mu omogućuju široku primjenu, a samo neka od tih svojstava su električna i toplinska vodljivost, kemijska i toplinska tolerancija, visoka optička propusnost, mehanička tvrdoća i netoksičnost. Posebno se ističe primjena grafena u elektronici gdje služi kao savitljivi materijal, a poprilično je teško sastaviti savitljive uređaje sa svrhom skladištenja energije. Taj se problem javlja zbog manjka materijala koji obuhvaćaju važna svojstva, mehaničku fleksibilnost, dobru električnu vodljivost te visoku stabilnost u elektrokemijskom okruženju. Grafenski papir je upravo takav materijal koji sadrži poželjna svojstva i pritom se odlikuje kao vodič i strujni kolektor.<sup>10</sup>



Kako bi se sintetizirao grafenski papir (GP), posebno se ističu dvije različite metode. Prva od njih je izravno dobivanje rGO, dok je druga redukcija prethodno pripremljenog GO filma. Prvi način podrazumijeva kemijsku redukciju pomoću vodene disperzije hidrazin hidrata, gdje se iz pojedinačnih GO listova dobivaju rGO listovi. Potom slijedi vakuumska filtracija. Glavni preduvjet u proizvodnji grafenskog papira je usko područje redukcijskih uvjeta jer se izvan njih događa nepovratna aglomeracija i taloženje rGO listova pa se kao produkt ne može dobiti homogeni papir.<sup>11</sup> Drugi je način dobivanja grafenskog papira postupkom filtracije otopine grafenova oksida čime se dobiva GO film. Tako dobiveni film potom je potrebno reducirati. Produkt, grafenski papir sastavljen je od pojedinačnih grafenskih listova koji zajedno čine trodimenzionalnu strukturu dobre vodljivosti.<sup>12</sup>



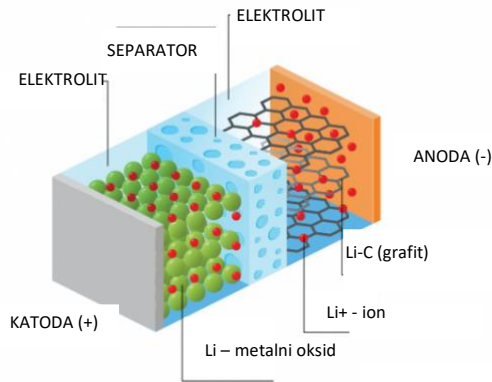
*Slika 2.7. Grafenski papir*<sup>13</sup>

## 2.5. Baterije

Kako bi se smanjila emisija stakleničkih plinova i pokušalo potaknuti na svijest o zagađenju okoliša, sve se više spominju alternativni oblici za skladištenje energije. Tu se ponajprije podrazumijevaju baterije, koje su u idealnom slučaju sastavljene od ekološki prihvatljivih i relativno jeftinih materijala te pružaju veliki reverzibilni kapacitet uz zadovoljavajuću brzinu rada. No, prilično je izazovno ispuniti sve navedene kriterije pa su proizvedeni uređaji koji mogu zadovoljiti specifične kriterije, a jedan od takvih uređaja su litij-ionske baterije.<sup>14</sup>

Litij-ionske baterije jedan su od poznatijih uređaja za pohranu energije koji ima svakodnevnu primjenu širom svijeta. Svojstva koju litij-ionsku bateriju čine posebnom su visoka vrijednost gustoće energije i njena lakoća, no cijena i životni vijek smanjuju njenu primjenu jer su upravo to važni čimbenici u skladištenju energije. Iz tog se razloga traže alternativni oblici baterija, a upravo su cink-ionske baterije te koje su cjenovno prihvatljivije i sigurnije za okoliš.<sup>14</sup>

Cinkove elektrode imaju vrlo visoku vrijednost specifičnog kapaciteta (820 mA/h) i mogu se koristiti u punjivim vodenim baterijama jer cink kao metal funkcionira u vodenom okruženju. To mu svojstvo daje prednost što se može koristiti u baterijama s vodenim elektrolitom, a ne samo u nevodenim elektrolitima, koji su skuplji i opasniji. Također, cinkove elektrode pokazuju veliki prenapon za razvoj vodika u kiselom mediju. Uz sve navedene prednosti koje cink-ionske baterije čine poželjnima, problem koji se javlja je korozija cinka u kiselom mediju i stvaranje dendrita na njegovoj površini. Zbog neprestanog rasta igličastih dendrita, površina anode se povećava, a ukoliko dosegne katodu, rezultirat će kratkim spojem ili naglim padom kapaciteta i oštećenjem same baterije. Kako bi se spriječio rast dendrita, istraživanja su pokazala da ih je moguće uništiti prekomjernim punjenjem vodenih baterija, stvaranjem plina kisika koji reagira s dendritima, no kisik se stvara prilikom upotrebe vode, čime se troši vodeni elektrolit. Reakcijom cinka i kisika nastaju oksidi koji djeluju kao izolatori te se površina cinka pasivira, a sve to rezultira negativnim učincima za bateriju. U svrhu poboljšanja cink-ionskih baterija, njihov je životni vijek moguće produljiti postavljanjem zašitnog sloja.<sup>15</sup> Budući da se u litij-ionskim baterijama koriste tekući elektroliti koji su zapaljivi i štetni, a izrada takve ćelije nije jeftina, cink-ionske baterije predstavljaju zadovoljavajuću zamjenu za njih.<sup>14, 15</sup>



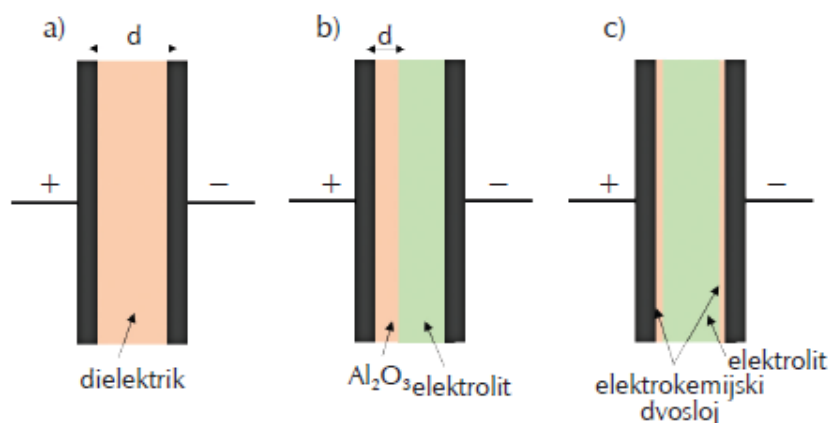
Slika 2.8. Dijelovi litij-ionske baterije <sup>16</sup>

## 2.6. Kondenzatori

Sustav sastavljen od dvije paralelne metalne ploče odvojene dielektrikom naziva se kondenzator. Njegova je primjena ponajprije skladištenje električnog naboja, odnosno energije, koja se opisuje kao fizikalni proces jer struktura elektrodnog materijala ostaje ista što pridonosi mogućnosti velikog broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Proces se odvija tako da se na elektrode dovede napon pri čemu se na jednoj od elektroda sakuplja pozitivni, a na drugoj negativni naboj. Karakteristike kondenzatora su specifični kapacitet,  $C_s$  (F/g), specifična energija,  $E_s$  (Wh/g) i specifična snaga,  $P_s$  (W/g). Svojstvo koje opisuje sposobnost kondenzatora da skladišti energiju naziva se kapacitet,  $C$  (F). <sup>17</sup>

Kondenzatori se dijele na elektrostatske, elektrolitske i elektrokemijske kondenzatore, zvane superkondenzatori, a međusobno se razlikuju s obzirom na način izrade i njihovu primjenu. <sup>17</sup>

Prema vrijednostima gustoće energije, elektrostatski kondenzatori imaju najmanje vrijednosti prema drugim vrstama kondenzatora, a obično se sastoje od dvije metalne ploče odvojene dielektrikom. Sljedeći su elektrolitski kondenzatori, sastavljeni od dvije aluminijske folije pri čemu je jedna od njih prekrivena slojem oksida te služi kao izolator. Uspoređujući vrijednosti kapaciteta, elektrostatski kondenzatori poprimaju vrijednosti od 5 pF do 100  $\mu$ F, elektrolitski pak imaju vrijednosti 1  $\mu$ F do 47 mF, a superkondenzatori čak do nekoliko tisuća farada. <sup>17</sup>



Slika 2.9. Prikaz elektrostatskog (a), elektrolitskog (b) i elektrokemijskog (c) kondenzatora <sup>17</sup>

Vrijednost kapaciteta pločastog kondenzatora sastavljenog od dvije paralelne ploče jednakih dimenzija odvojenih vakuumom na udaljenosti,  $d$  moguće je izračunati prema relaciji (1),

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

gdje je  $C$  kapacitet kondenzatora (F),  $A$  aktivna površina elektrode ( $\text{m}^2$ ),  $d$  udaljenost među elektrodama (m),  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma (F/m). Iz relacije (1) vidljivo je da je kapacitet proporcionalan površini elektroda, a obrnuto proporcionalan njihovoj udaljenosti. <sup>17</sup>

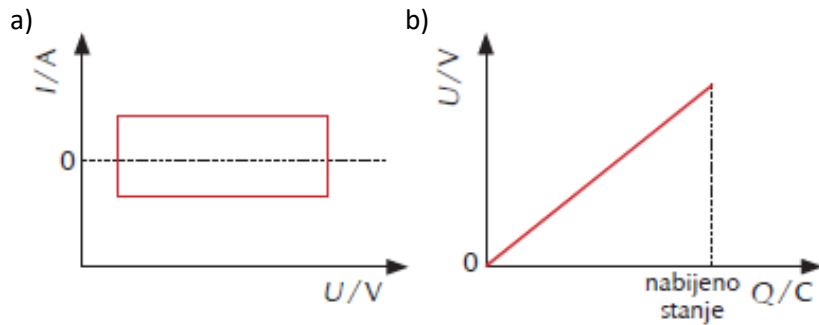
Kada je prostor između elektroda ispunjen dielektričnim medijem, tada je kapacitet kondenzatora proporcionalan aktivnoj površini elektroda i dielektričnoj konstanti, dok je obrnuto proporcionalan razmaku između elektroda, što je vidljivo iz relacije (2). <sup>17</sup>

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

Na svakoj se elektrodi formira električni dvojni sloj u kojem dolazi do separacije naboja tako da se superkondenzator zapravo sastoji od dva serijski spojena kondenzatora. Usljed toga, vrijednost  $d$  označava debljinu dvojnog sloja nanometarskih veličina što povezivanjem s relacijom (2) potvrđuje povećanje vrijednosti kapaciteta,  $C$ . Dodatnom povećanju kapaciteta pridonosi upotreba elektrodnih materijala porozne strukture čime se povećava aktivna

površina elektrode,  $A$ . Konstantna vrijednost kapaciteta implicira na linearan rast vrijednosti naboja s promjenom napona. Drugim riječima, vrijednost naboja tijekom punjenja raste, a tijekom pražnjenja pada. Uz to, vrijednost struje je konstanta u određenom području napona.

17

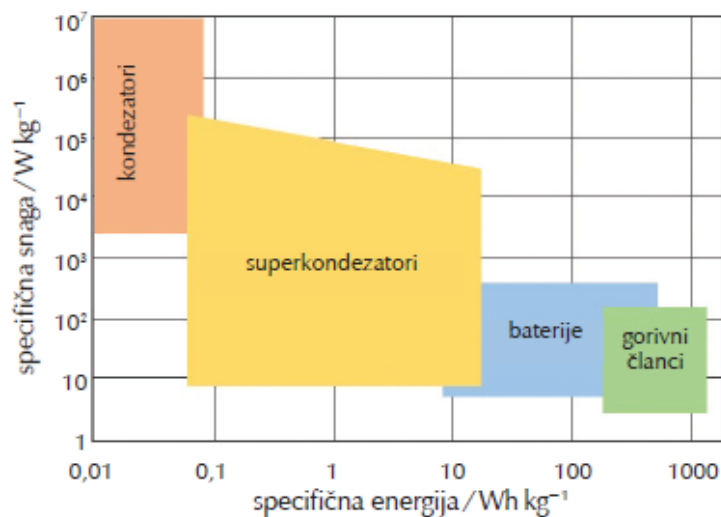


Slika 2.10. a) Ovisnost struje o naponu, b) ovisnost napona o naboju <sup>17</sup>

## 2.7. Superkondenzatori

Elektrokemijski pretvornici i uređaji za skladištenje električne energije, odnosno naboja, nazivaju se superkondenzatori. Drugi im je naziv elektrokemijski kondenzatori, a čine ih dvije elektrode, elektrolit i separator. U slučaju da su obje elektrode načinjene od istog materijala, tada je riječ o simetričnim superkondenzatorima, dok u suprotnom slučaju, kada su elektrode od različitih materijala, nazivaju se asimetrični ili hibridni superkondenzatori. <sup>17</sup>

Usporedba superkondenzatora s ostalim uređajima za pohranu električne energije vidljiva je na Ragoneovom dijagramu ovisnosti specifične snage,  $P_s$  o specifičnoj energiji,  $E_s$ .



Slika 2.11. Ragoneov dijagram <sup>17</sup>

Usporedbom kondenzatora i baterija, vidljivo je da kondenzatori imaju visoku specifičnu snagu vrijednosti do  $10^7$  W/kg, ali nisku specifičnu energiju. Suprotno tome, baterije imaju veliku specifičnu energiju vrijednosti oko 250 Wh/kg, no poprimaju vrijednosti specifične snage ispod  $10^3$  W/kg. Nedostatak baterija je što nakon otprilike 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do ireverzibilnih promjena materijala elektrode. Nadalje, u baterijama se odvijaju kemijske reakcije te se energija pohranjuje kao rezultat istih. Između klasičnih kondenzatora i baterija nalaze se superkondenzatori koji mogu pohraniti veću količinu energije od elektrostatskih i elektrolitskih kondenzatora, a ujedno posjeduju puno veću snagu od baterija. Budući da superkondenzatori pohranjuju manje energije od baterija, taj se nedostatak pokušava nadomjestiti hibridnim superkondenzatorima, sastavljenim od jedne elektrode nalik onoj u baterijama i drugoj karakterističnoj za superkondenzatore. Uz to, da bi superkondenzator sadržavao otprilike istu količinu energije kao baterija, treba biti do deset puta veći, što mu ograničava široku primjenu. Tako se najčešće koriste u automobilskoj industriji, za pokretanje autobusa, u dizalima, a manje jedinice u električnim uređajima. Za razliku od baterija, kod superkondenzatora ne dolazi do kemijskih promjena aktivnog materijala, a povrh svega u mehanizmu za pohranu energije se naboj skladišti nabijanjem elektrokemijskog dvosloja te je moguće realizirati čak više od 100 000 ciklusa punjenja i pražnjenja. <sup>17</sup>

### 2.7.1. Podjela superkondenzatora

Superkondenzatore s obzirom na mehanizam pohrane naboja dijelimo na superkondenzatore temeljene na elektrokemijskom dvosloju, pseudokondenzatore i hibridne superkondenzatore.

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (eng. *Electric Double Layer Capacitor*, EDLC) su superkondenzatori kod kojih se elektrokemijski dvosloj formira na međufazi elektrode i elektrolita. Za izradu navedenih kondenzatora najčešće se koriste materijali poput aktivnog ugljika, aerogelovi ugljika, hidrogelovi, ugljikova nano vlakna, nanocijevi, grafen i njegovi derivati. Ti su materijali od velikog značaja jer ih karakterizira velika specifična površina, poroznost, elektronska provodnost i elektrokemijska stabilnost. Prilikom procesa pražnjenja superkondenzatora izbija se akumulirani, uskladišteni naboj na granici faza elektroda/elektrolit. Uz elektrostatsku pohranu naboja osiguran je brz proces punjenja i pražnjenja, a sam proces može se ponoviti do stotinu tisuća puta bez značajnih promjena količine naboja s primijenjenim potencijalom.<sup>17</sup>

Akumulacija naboja kod pseudokondenzatora odvija se brzim, reverzibilnim redoks-reakcijama pri čemu je elektrokemijski odziv koji se pritom dobiva sličan odzivu prijašnje vrste superkondenzatora. U obzir se uzimaju reverzibilne faradejske reakcije, a dobivena linearna ovisnost naboja o naponu nije karakteristika navedenih reakcija. Materijali koji se upotrebljavaju u pseudokondenzatorima nazivaju se pseudokapacitivni materijali, a neki od predstavnika su vodljivi polimeri poput polianilina i polipirola te oksidi prijelaznih metala poput  $MnO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $V_2O_5$ . Razlika elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora i pseudokondenzatora je ta da pseudokondenzatori posjeduju veće vrijednosti specifičnog kapaciteta, no specifična snaga i stabilnost su manjih vrijednosti. Novija istraživanja usmjerena su na otkriće materijala koji će uklopiti veće vrijednosti snage uz veće količine pohranjene energije.<sup>17</sup>

Treća vrsta superkondenzatora je kombinacija elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora i pseudokondenzatora, a to su hibridni superkondenzatori. Sastavljeni su od jedne elektrode s pseudokapacitivnim ponašanjem i druge elektrode, čiji materijal pokazuje kapacitivno ponašanje te konačno takva kombinacija elektroda čini asimetrični superkondenzator. S ciljem povećanja količine akumulirane energije, kombinacijom različitih materijala od kojih je superkondenzator sastavljen povećava se područje u kojem je materijal aktivan. U slučaju da je pozitivna elektroda načinjena od pseudokapacitivnog materijala, a negativna od aktivnog

ugljika, pseudokapacitivan materijal je taj koji najčešće ima veći kapacitet pa vrijedi  $C_+ \gg C_-$ . Uvrstivši navedenu relaciju u izraz:

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

slijedi da je  $C \approx C_-$ .

Također, moguć je slučaj EDLC superkondenzatora, u kojem su obje elektrode od aktivnog ugljika, što znači da je  $C_+ = C_-$ . Iz izraza (3) tada proizlazi  $C = C_-/2$ . Iz navedena dva primjera vidljivo je da će prilikom kombinacije dviju različitih elektroda doći do porasta vrijednosti kapaciteta.<sup>17</sup>

Nadalje, razlikuju se hibridni superkondenzatori u kojima je jedna elektroda načinjena kao baterija, a druga kao superkondenzator. Tada je moguće uočiti svojstvo koje nije karakteristično za superkondenzator jer se jedna od elektroda ne ponaša u skladu s vrstom uređaja u kojem se nalazi.

Jedan od uređaja koji se spominje u mnogim istraživanjima je cink-ionski hibridni superkondenzator u kojem cink djeluje kao negativna elektroda, a pozitivna elektroda je aktivni ugljik. Tako načinjeni metal-ionski superkondenzatori imaju visoku vrijednost gustoće energije, gustoće snage i stabilnost im je dobra i nakon više ciklusa punjenja i pražnjenja. Vrstu hibridnog metal-ionskog superkondenzatora na bazi cinkovog iona spominju *Kang i suradnici*. Anoda je načinjena od cinka, katoda od aktivnog ugljika, dok se kao elektrolit koristi vodena otopina cinkova sulfata.<sup>17</sup>

Pozitivna strana ovakvog hibridnog superkondenzatora je relativno niska cijena cinka, a također tome pridonosi redoks potencijal cinka vrijednosti -0,76 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SHE) pa se takav ekološki prihvatljiv sustav u novije vrijeme koristi kao potencijalni sustav za pohranu energije.<sup>17</sup>

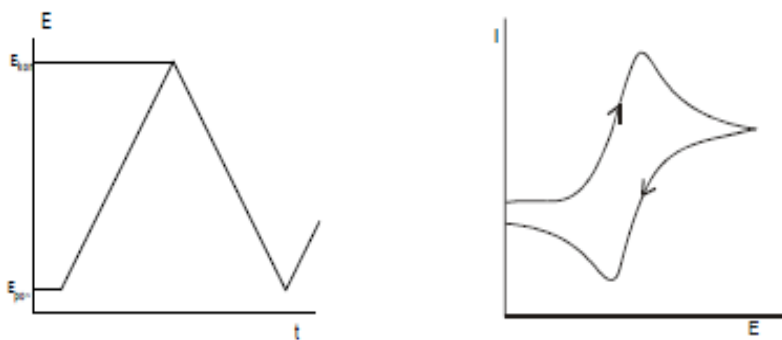


## 2.8. Metode karakterizacije elektroda i superkondenzatora

### 2.8.1. Ciklička voltametrija (CV)

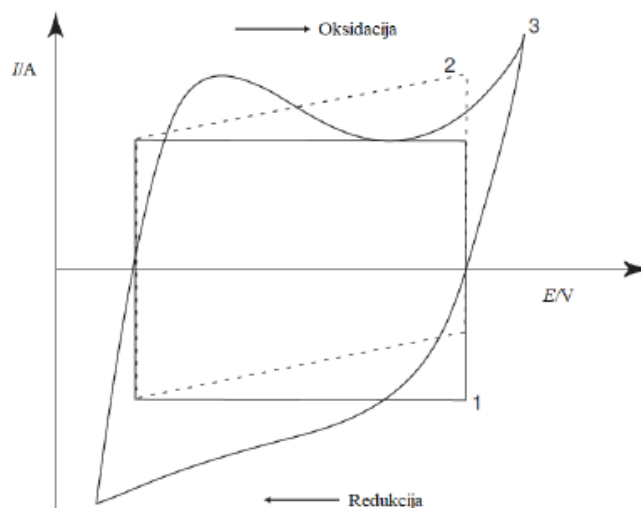
Jedna od elektroanalitičkih tehnika mjerenja u kojima je signal pobude linearno promjenjivi potencijal, dok je signal odziva struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Iz te je ovisnosti nastao naziv voltamper-metrija ili skraćeno voltametrija.<sup>18</sup>

Princip na kojem se temelji ciklička voltametrija je da se potencijal radne elektrode mijenja linearno u ovisnosti o vremenu, od nekog početnog potencijala,  $E_{poč}$  do konačnog potencijala,  $E_{kon}$  i obratno. Linearna trokutasta pobuda rezultirat će elektrokemijskom reakcijom na elektrodi, a pritom se dobiva struja-potencijal krivulja. Ispitivanja se mogu provesti za brze, ali isto tako i za spore reakcije zbog mogućnosti brzine promjene potencijala u širokom opsegu.<sup>18, 19</sup>



Slika 2.12. Signal pobude (lijevo) i signal odziva (desno) u cikličkoj voltametriji<sup>19</sup>

Osim faradejskih struja, tehnikom cikličke voltametrije mjere se i struje nastale prilikom nabijanja elektrokemijskog dvosloja, no u tom su slučaju vrijednosti struja konstantne s obzirom na promjenu potencijala pa je oblik krivulje pravokutnog oblika.<sup>20</sup>



Slika 2.13. Prikaz cikličkog voltamograma idealnog superkondenzatora (1), kondenzatora s unutarnjim otporom (2) i pseudokondenzatora (3) <sup>20</sup>

Na slici je vidljivo da se u slučaju pseudokapacitivnih materijala, kod kojih se odvijaju redoks reakcije vodljivih polimera ili metalnih oksida, kao rezultat dobiju konstantne vrijednosti struja s promjenom potencijala. Tijekom nabijanja elektrokemijskog dvosloja prisutan je otpor pa dolazi do deformacije prethodno navedenog pravokutnog oblika čime se dobiva odziv oblika paralelograma u kojem struja s promjenom potencijala kontinuirano raste (slika 2). Za razliku od voltamograma 1 i 2, na prikazu 3 se uz kapacitivne struje ističu i strujni vrhovi. <sup>20</sup>

Vrijednost specifičnog kapaciteta ili drugim riječima, ukupna količina akumuliranog naboja može se izračunati pomoću izraza:

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

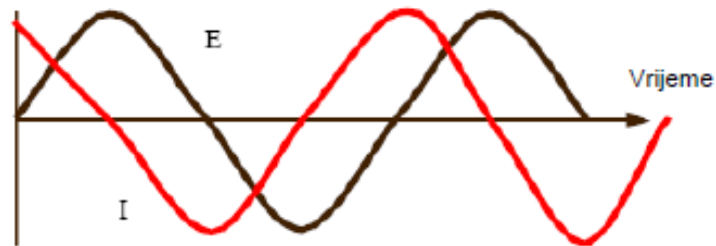
gdje je  $C_s$  specifični kapacitet (F/g),  $E_{poč}$  konačni potencijal (V),  $E_{kon}$  konačni potencijal (V),  $I$  struja (A),  $m$  masa aktivnog materijala elektrode (g),  $v$  brzina promjene potencijala (V/s). <sup>4</sup>

## 2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Tehnika koja pri proučavanju elektrokemijskih sustava daje točne informacije o kinetici i mehanizmu procesa naziva se elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Kao pobuda se u EIS mjerenjima koristi sinusoidalni val izmjeničnog napona s veličinom  $E_0$  i frekvencijom,  $f$ , dok se kao odziv dobiva struja,  $I(f)$  i fazni kut,  $\Phi(f)$ . Impedancija se označava  $Z(f)$ , a definirana je kao omjer napona,  $E(f)$  i struje,  $I(t)$ . Sastoje se od realne,  $Z_r$  i imaginarne,  $Z_i$  komponente, što se može prikazati kao:

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

Sinusoidalna krivulja potencijala,  $E$  kroz strujni krug i rezultirajući AC strujni val,  $I$  prikazani su na slici. <sup>21</sup>



Slika 2.14. AC val za narinuti potencijal,  $E$  i rezultirajuću struju,  $I$

Prikazane krivulje razlikuju se po amplitudi vala,  $A$  i uz to, pomaknute su u vremenu, što znači da nisu u fazi. Prolaskom izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi uz različite amplitude, a prolaskom kroz kondenzator, valovi će biti izvan faze pri različitim amplitudama.

Relacije kojima se mogu opisati sinusoidalni val struje i potencijala su:

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

$$E(t) = A_E \sin \omega t \quad (7)$$

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

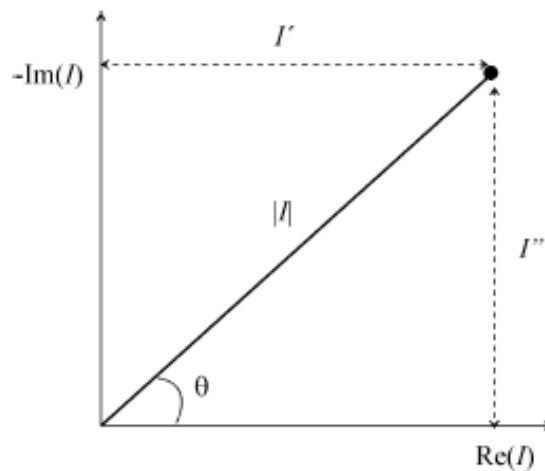
Pri radu s istosmjernom strujom, otpor se definira Ohmovim zakonom, a frekvencija je jednaka nuli:

$$E = I \cdot R \quad (8)$$

Suprotno tome, u radu s izmjeničnom strujom, frekvencija je različita od nule te izraz (8) u ovom slučaju glasi:

$$E = I \cdot Z \quad (9)$$

Vektorska analiza za dobivenu krivulju sa slike prikazana je na slici pri čemu se na osi x nalazi realna,  $I'$  komponenta, a na y-osi imaginarna,  $I''$  komponenta.



Slika 2.15. Vektorska analiza opisana realnom i imaginarnom komponentom

Zbrojem realne i imaginarne komponente definira se strujni vektor, što se prikazuje relacijom:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad (10)$$

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

Povežu li se relacija (9) i (10) uz mogućnost da se i  $E$  izrazi kao:

$$E_{uk} = E' + E''j \quad , \quad (11)$$

dobiva se vrijednost izraz pomoću kojeg je moguće izraziti vrijednost impedancijskog vektora.

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (12)$$

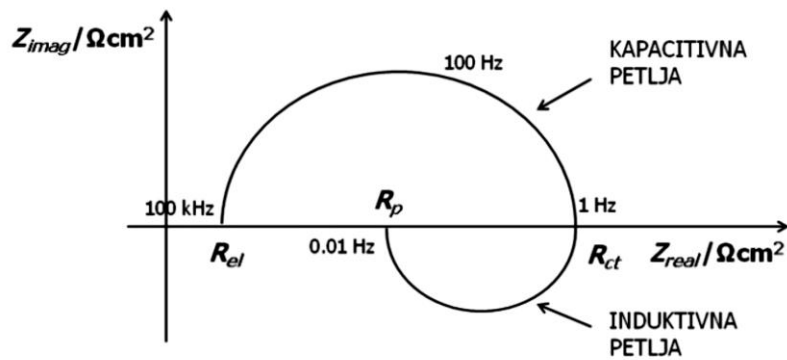
Kako bi se dobila apsolutna vrijednost impedancije ili povezavši sa slikom duljina vektora, potreban je sljedeći izraz:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (13)$$

Također, fazni kut moguće je izračunati kao omjer imaginarne i realne komponente impedancije prema izrazu:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (14)$$

Dva su načina na koja se prikazuju impedancija mjerenja, a to su Bodeov i Nyquistov prikaz. Na Bodeovom dijagramu prikazana je ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta,  $\varphi$  o logaritmu frekvencije,  $f$ . Nyquistov prikaz pokazuje ovisnost imaginarne o realnoj komponenti, a dijagram se sastoji od induktivne i kapacitivne petlje.

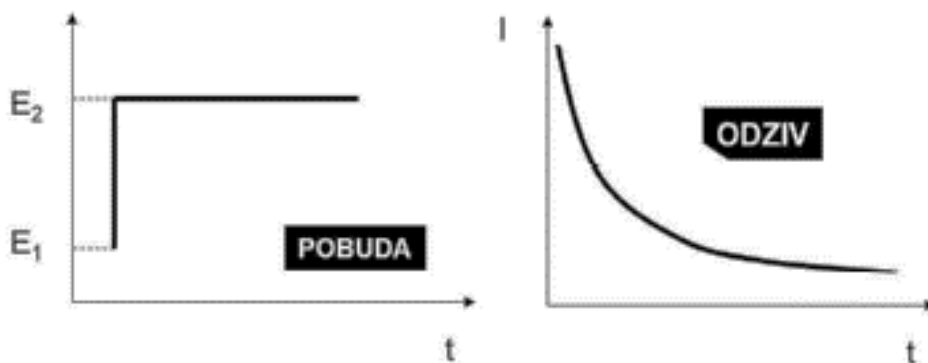


Slika 2.16. Nyquistov dijagram <sup>22</sup>

Na niskim vrijednostima frekvencija impedancija je pod utjecajem polarizacijskog otpora,  $R_p$ , na nešto višim vrijednostima uvjetovana je otporu prijenosu naboja,  $R_{ct}$ , a na najvišim vrijednostima ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ . <sup>22</sup>

### 2.8.3. Kronoamperometrija (CA)

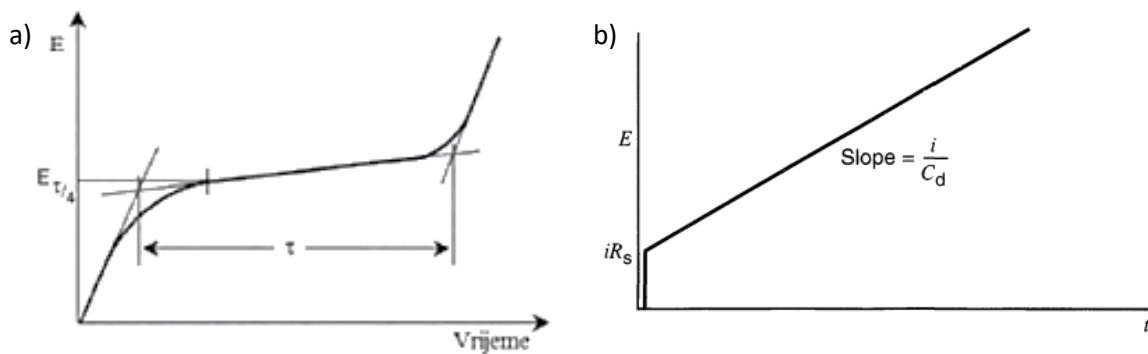
Elektrokemijska tehnika kod koje se potencijal elektrode održava konstantnim, a rezultirajuća struja se nadzire kao funkcija vremena, naziva se kronoamperometrija. Odziv u kronoamperometriji registrira se kao eksponencijalni pad vrijednosti struja u ovisnosti o vremenu (slika 2.17.). Također, kada je potencijal  $E_2$  dovoljno velike vrijednosti, odnosno kada se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanata na elektrodi postiže vrijednost nula. <sup>24</sup>



Slika 2.17. Signal pobude (lijevo) i signal odziva (desno) u kronoamperometriji <sup>24</sup>

#### 2.8.4. Kronopotenciometrija (CP)

Tehnika kod koje se prati promjena potencijala radne elektrode tijekom vremena naziva se kronopotenciometrija. Do značajne promjena potencijala radne elektrode između radne i pomoćne elektrode dolazi kada se kontrolirana struja pusti kroz elektrokemijsku ćeliju. Vrijednost potencijala na međupovršini elektrode i otopine postepeno raste te u jednom trenutku dosegne vrijednost koja karakterizira početak elektrolize elektroaktivne komponente u otopini. Kod katodnih procesa elektroaktivna vrsta u otopini prelazi u reducirani oblik te njena koncentracija na površini elektrode pada. S vremenom kako se stvara reducirani produkt, koncentracija mu sve više raste, a taj rast ima za posljedicu usporavanja promjene potencijala elektrode do trenutka kada koncentracija oksidirane vrste ne poprimi vrijednost nula. U tom će trenutku vrijednost potencijala početi rasti što je vidljivo na *slici 2.18 a)*.<sup>23</sup>



Slika 2.18. Signal odziva u kronopotenciometriji<sup>23</sup>

U odsustvu faradejske reakcije, kada se ovom metodom provodi nabijanje elektrokemijskog dvosloja, potencijal će se kontinuirano mijenjati od početne do konačne vrijednosti (*slika 2.18. b)*).

### 2.8.5. Optički mikroskop (OM)

Uređaj koji koristi snop vidljivog svjetla s ciljem povećanja slike vrlo malih predmeta naziva se optički mikroskop. Optički sustav mikroskopa sastoji se od okulara i objektivna. Postupak se zasniva na tome da snop svjetla osvjetljava predmet, prolazi kroz optički sustav mikroskopa, čime se dobiva uvećana slika predmeta. Pri tome svjetlost, kao i oštrina slike mogu se regulirati kako bi se dobila što kvalitetnija slika određenog predmeta. Za razliku od drugih mikroskopa, oni se međusobno razlikuju po moći razlučivanja izraženoj u nanometarskim ili mikrometarskim veličinama pri kojima se dvije točke mogu jasno odvojiti, a moć razlučivanja ovisi o valnoj duljini svjetlosti.<sup>25</sup>

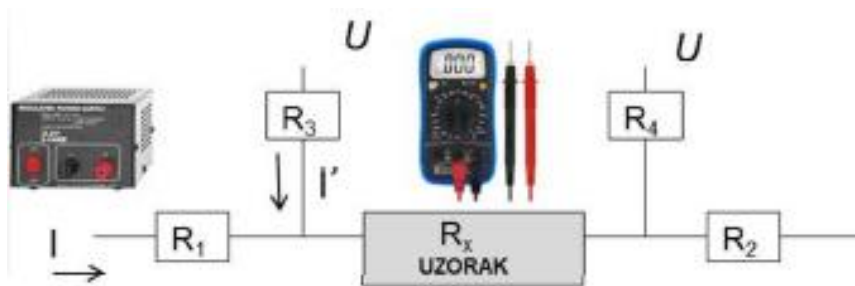


*Slika 2.19. Optički mikroskop*

### 2.8.6. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke

Kako bi se proučila električna svojstva krutina i tankih filmova potrebna za razvoj znanosti o materijalima i poluvodičkoj industriji, koristi se standardna metoda mjerenja električne provodnosti metodom četiri točke. Prednost takvog mjerenja je što materijal nije potrebno prethodno posebno pripremati, a dobiveni rezultati su velike točnosti. Načini mjerenja za konvencionalne sonde od četiri točke mogu se uvrstiti u van der Pauw, kvadratni, kolinearni način rada. Kolinearni način je taj koji se najčešće koristi, gdje se koristi sonda s četiri metalna vrha. Kroz dva vanjska vrha prolazi struja, dok se između dva unutarnja vrha bilježi pad napona. Uz to, vrhovi moraju biti jednako udaljeni i zajednički činiti ravnu liniju.<sup>26, 27</sup>





Slika 2.20. Strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke <sup>27</sup>

Mjerenje se bazira na prolasku struje kroz ispitivani uzorak materijala pri čemu dolazi do pada napona. Na slici su vidljivi otpornici  $R_1$  i  $R_2$  koji su predstavnici otpora kontakta za dva vanjska vrha sonde, a njihove vrijednosti otpora mogu biti veće od otpora uzorka. Otpori kontakta često mogu imati utjecaja na mjerenje vodljivosti uzorka jer tijekom mjerenja napon pada, što se može prikazati kao  $R_1 \cdot I + R \cdot I + R_2 \cdot I$ . Do pada napona dolazi i u slučaju kontakta te tada izraz poprima oblik  $R_3 \cdot I' + R_x \cdot (I + I') + R_4 \cdot I'$ , gdje razlikujemo dvije vrste struja,  $I$  je struja između dva vanjska kontakta, dok je  $I'$  struja u krugu voltmetra. Postupak mjerenja provodi se pritiskom sonde na površinu uzorka pri čemu je bitno da sva četiri vrha dodiruju uzorak.

Vrijednost električne otpornosti,  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) dobiva se pomoću relacije:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad , \quad (15)$$

gdje je  $d$  debljina sloja uzorka (mm),  $R$  izmjereni otpor ( $\Omega$ ).

Električna provodnost,  $\kappa$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) je recipročna vrijednosti električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (16)$$

### 2.8.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala naziva se rendgenska difrakcijska analiza. Raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu dobiva se difrakcijska slika, difraktogram. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture ispitivanog uzorka. XRD analiza je od posebne važnosti zbog mogućnosti određivanja dužine veza između atoma, kutova među vezama i apsolutne konformacije materijala.<sup>28</sup>

Tako je proces redukcije kisikovih funkcionalnih skupina moguće pratiti pomakom difrakcijskog maksimuma prema većim kutevima difrakcije,  $2\theta$ . Ukoliko je poznat kut difrakcije, pomoću Braggovog zakona koji glasi:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (17)$$

moguće je odrediti udaljenost između listova grafena u višeslojnom grafenu, gdje je  $d$  udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi,  $\theta$  kut pri kojem je zabilježen maksimum difrakcije,  $n$  indeks plohe u kristalu na kojem se odvija difrakcija i  $\lambda$  valna duljina korištenog zračenja.<sup>29</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Otopine koje su korištene u radu pripravljene su iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode, a prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija i otopina

KEMIKALIJE	PROIZVOĐAČ	OTOPINE
Acetilensko crnilo (AC)		Otopina GO sintetizirana u laboratoriju
		Suspenzija GO/10 % AC
		Suspenzija GO/20 % AC
Sumporna kiselina, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lach-Ner	Otopina H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (w = 20 %)
Kalijev klorid, KCl	Lach-Ner	0,1 mol dm <sup>-3</sup> otopina KCl
Natrijev sulfat, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0,5 mol dm <sup>-3</sup> otopina Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cinkov sulfat, ZnSO <sub>4</sub>	Lach-Ner	0,1 mol dm <sup>-3</sup>
		0,5 mol dm <sup>-3</sup> otopina ZnSO <sub>4</sub>
		1 mol dm <sup>-3</sup>

#### 3.1. Priprema acetilenskog crnila (AC)

U tikvicu s okruglim dnom stavljeno je 0,500 g acetilenskog crnila, Timical Super C45, sumporna kiselina (w = 96%) i destilirana voda. Prethodno je izračunat volumen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koji je potrebno dodati u tikvicu kako bi konačni maseni udio sumporne kiseline iznosio w<sub>2</sub> = 20 %. Pomoću izraza za razrjeđenje  $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ , dobivena je vrijednost od 2,60 mL sumporne kiseline uz dodatak 4,90 mL redestilirane vode. Tikvica je stavljena u vodenu kupelj na 90 minuta održavajući temperaturu od 110 °C. Prije refluksiranja, kroz smjesu je 10 minuta propuhan plin dušik. Modificirani produkt je po završetku reakcije profiltriran, nekoliko puta ispran destiliran vodom kako bi se izdvojili zaostali sulfati u produktu, a konačno je osušen u vakuumskoj peći.

### 3.2. Priprema GO i GC elektroda

Prije početka mjerenja potrebno je disk elektrode od staklastog ugljika (GC) ispolirati glicinom, aluminijevim oksidom, isprati redestiliranom vodom, odmastiti etanolom te ponovno isprati redestiliranom vodom. Na kraju je elektrode potrebno osušiti prije sljedećeg koraka.

Slijedi nakapavanje pripremljenih otopina na površinu elektroda. Otopina grafenova oksida (GO),  $\gamma = 3,36 \text{ mg/mL}$  prethodno je sintetizirana u laboratoriju, a u svrhu pripremanja potrebnih otopina za provođenje eksperimenta, izračunate su vrijednosti volumena GO potrebnog za dodavanje u otopinu uz acetilensko crnilo (AC) kako bi u jednom slučaju GO bio modificiran s 10 % AC, a u drugom slučaju s 20 % AC.

Otopine su pripremljene tako što je u staklenu čašicu dodana izvagana količina AC, a potom dodan izračunati volumen otopine GO i destilirana voda. Čašice su sigurnosno zatvorene i stavljene u ultrazvučnu kupelj sve dok se suspendirane čestice crnila ne otope.

Tako razlikujemo tri priređene elektrode za provođenje mjerenja i karakterizaciju:

- 1) čisti grafenov oksid (GO) sintetiziran u laboratoriju
- 2) suspenzija GO modificirana s 10 % AC (2 mg u 3,6 mL GO)
- 3) suspenzija GO modificirana s 20 % AC (4 mg u 3,6 mL GO)

Na površinu svake elektrode potrebno je nakapati 10  $\mu\text{L}$  otopine nakon čega se elektrode stavljaju na sušenje ispod IR lampe.

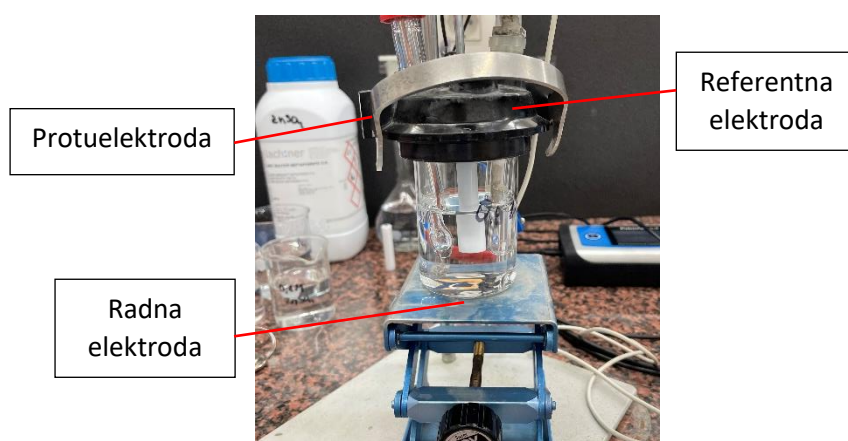


Slika 3.1. Sušenje GC/GO elektroda ispod IR lampe

### 3.3. Redukcija elektroda metodom kronoamperometrije

Nakon što su GO elektrode priređene, proveden je postupak redukcije GO bez dodatka crnila te preostalih dviju elektroda modificiranih s 10 %, odnosno 20 % AC. Mjerenja se provode u troelektrodnom sustavu pri sobnoj temperaturi.

Troelektrodni sustav sastoji se od radne elektrode (GC s nanesenim slojem GO), platinske protuelektrode i zasićene kalomel elektrode (ZKE) koja služi kao referentna elektroda. Redukcija je provedena u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini kalijeva klorida, KCl. Mjerenje metodom kronoamperometrije provođeno je tijekom 60 sekundi u rasponu potencijala od -1,4 V, a nakon svake reakcije redukcije snimljen je odziv metodom cikličke voltametrije u otopini 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz brzinu promjene potencijala  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Slika 3.2. Troelektrodni sustav korišten u mjerenjima

### 3.4. Ispitivanje elektrode metodom cikličke voltametrije prije i nakon depozicije cinka

Prilikom provođenja svih snimanja korišten je PalmSens potenciostat. Metodom cikličke voltametrije (CV) ispitani su rGO, rGO modificiran s 10 % AC te rGO modificiran s 20 % AC. Elektrolit koji je korišten tijekom mjerenja je otopina cinkova sulfata, ZnSO<sub>4</sub> različitih koncentracija – 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, 1 mol dm<sup>-3</sup>, što znači da su mjerenja za svaku elektrodu provedena u sva tri elektrolita. Na temelju dobivenih cikličkih voltamograma moguće je zaključiti u kojem elektrolitu je elektroda dala najbolji odziv. Ispitivanja su provedena u području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjena potencijala

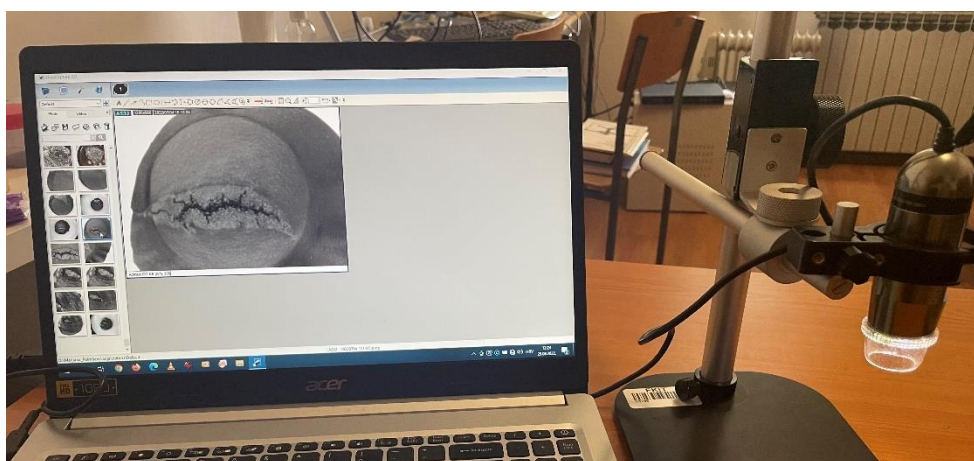
vrijednosti  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Mjerenja metodom cikličke voltametrije nakon depozicije cinka snimana su pri istoj brzini promjena potencijala, ali u području od  $0,5 \text{ V}$  do  $-1,5 \text{ V}$ .

### 3.5. Ispitivanje elektrode metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije karakterizirane su sve tri navedene elektrode, a snimanje je provedeno nakon redukcije u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Mjerenje je provedeno u širokom području frekvencija, vrijednosti od  $100000 \text{ Hz}$  do  $0,01 \text{ Hz}$  pri vrijednostima potencijala od  $0 \text{ V}$  uz amplitudu izmjeničnog potencijala od  $5 \text{ mV}$ . Također, za sve tri koncentracije elektrolita zasebno je napravljeno snimanje, čime se dobio graf iz kojeg je moguće usporediti utjecaj koncentracije elektrolita na dobivenu impedanciju.

### 3.6. Karakterizacija elektrode optičkim mikroskopom (OM)

Za snimanje površina elektroda rGO, rGO modificiran s  $10 \%$  te  $20 \%$  AC, kao i reduciranog grafenskog papira korišten je optički mikroskop DinoLite prikazan na *slici 3.3*.



*Slika 3.3.* Optički mikroskop

### 3.7. Sinteza GO papira metodom vakuum filtracije

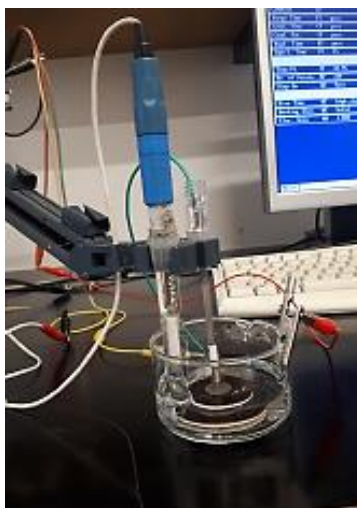
Papir od grafenova oksida pripremljen je iz prethodno sintetizirane otopine grafenova oksida metodom vakuum filtracije. Korišten je filter papir zvan polietersulfonska membrana, PES veličine pora 0,1 mikrom. Aparatura koja je korištena obuhvaća bocu za odsisavanje, Büchnerov lijevak i kapaljku. Na Büchnerov lijevak stavljen je filter papir, uključeni se vakuum i kapaljkom se dodaje mala količina grafenova oksida,  $\gamma = 3,36 \text{ mg/mL}$ , tako da se tekućina ne prelijeva uz rubove filter papira. Na isti je način priređen papir s otopinom GO modificiranim s 20 % AC.



Slika 3.4. Aparatura za vakuum filtraciju

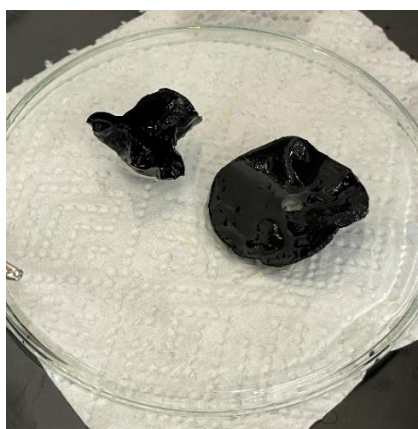
### 3.8. Redukcija sloja GO metodom kronoamperometrije

Za redukciju pripremljenih slojeva GO i GO/20% AC upotrebljena je  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopina kalijeva klorida, KCl. Pri tome je korišten troelektrodni sustav, sastavljen od radne elektrode koju čini titanijev štap, zatim platinske žice kao protuelektrode i referentne zasićene kalomel elektrode (ZKE). Aparatura se osim troelektrodnog sustava sastoji od osobnog računala s kojim je povezan potenciostat te žica koje služe za zatvaranje strujnog kruga. Zasićenu kalomel elektrodu prije svakog mjerenja treba isprati redestiliranom vodom, dok je Ti štap prethodno ispoliran brusnim papirom različite hrapavosti, ispran redestiliranom vodom i odmašćen etanolom.



*Slika 3.5.* Troelektrodni sustav korišten za redukciju GO papira

Nakon reakcije redukcije, dobiveni rGO papiri isprani su u redestiliranoj vodi i odvojeni od filter papira. Tako dobiveni rGO papiri pažljivo su spremljeni u čašice s vodom, a prije sastavljanja superkondenzatora stavljeni su u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  ili  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopinu  $\text{ZnSO}_4$  ovisno o njegovoj namjeni.



*Slika 3.6.* Prikaz rGO papira



### 3.9. Mjerenje električne provodnosti pripremljenih rGO papira

Mjerenje je provedeno metodom četiri točke kod koje sva četiri vrha sonde ravnomjernim pritiskom ostvaruju kontakt s ispitivanim materijalom, a na uređaju na *slici 3.5.* se očitava izmjereni otpor. Uređaj se naziva Keysight 34461A, a za mjerenje debljine papira korišten je mikrometar INSIZE, Digital Outside Micrometer (Series 3109).



*Slika 3.7.* Uređaj za mjerenje otpora rGO papira



*Slika 3.8.* Mikrometar

### 3.10. Sastavljanje superkondenzatora

Reducirani grafenski papiri pohranjeni su u vodi, a prije njihovog modeliranja i sastavljanja superkondenzatora, pažljivo su prebačeni u otopinu  $\text{ZnSO}_4$ .

rGO papire je potrebno oblikovati prema niklenim elektrodama površine,  $A \approx 1 \text{ cm}^2$ . Između dva izrezana komadića rGO papira postavlja se separator od staklenih vlakana, dimenzija malo većih od niklenih pločica. Kada su svi dijelovi superkondenzatora spojeni, zbog sigurnosti se superkondenzator učvrsti parafilmom i stezaljkom s ciljem da se dijelovi ne razdvoje te da se osigura dobar kontakt među elektrodama. Uz to, osim parafilmom, superkondenzator i hibridni superkondenzator stavljeni su u PVC cijev (bužir) i zatvoreni te se potom podvrgnuti ciklusima punjenja i pražnjenja.

### 3.11. Ispitivanje sastavljenih superkondenzatora metodom cikličke voltametrije (CV)

Prvo ispitivanje metodom cikličke voltametrije provedeno je na PalmSens potenciostatu. Sastavljeni superkondenzator je ispitivan u rasponu potencijala od 0 do 1,2 V uz brzinu promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Također, superkondenzator je podvrgnut ciklusima punjenja i pražnjenja prilikom čega je pomoću programa BioLogic također snimljen ciklički voltamogram odziva. Uz to, hibridni superkondenzator je ispitan na isti način kao i prethodno opisani superkondenzator uz različiti konačni potencijal vrijednosti 2 V.

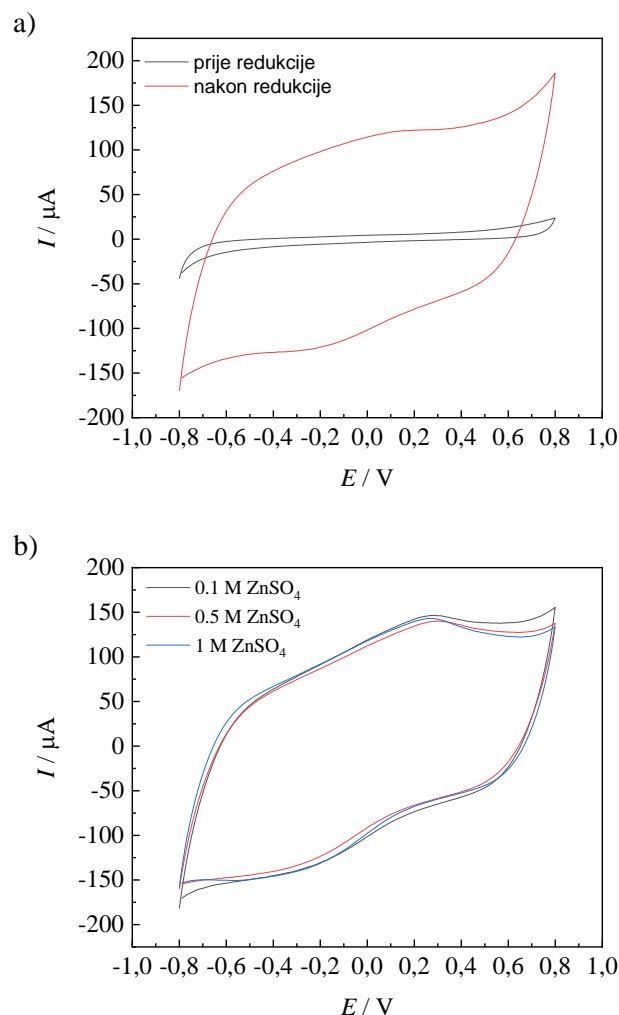
### 3.12. Ispitivanje sastavljenih superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Mjerenje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno je pomoću PalmSens potenciostata/analizatora frekvencije. Ispitivanja superkondenzatora mjerena su pri naponu od 0 V, u širokom rasponu frekvencija od  $10^5 \text{ Hz}$  do  $10^{-2} \text{ Hz}$  uz izmjeničnu komponentu napona od  $\pm 5 \text{ mV}$ . Kao i u metodi cikličke voltametrije, superkondenzatori su karakterizirani metodom EIS prije procesa punjenja i pražnjenja i na programu BioLogic pomoću kojeg je snimljen spektrogram ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti impedancije.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Mjerenja provedena za reducirani grafenov oksid

#### 4.1.1. Ispitivanje metodom cikličke voltametrije



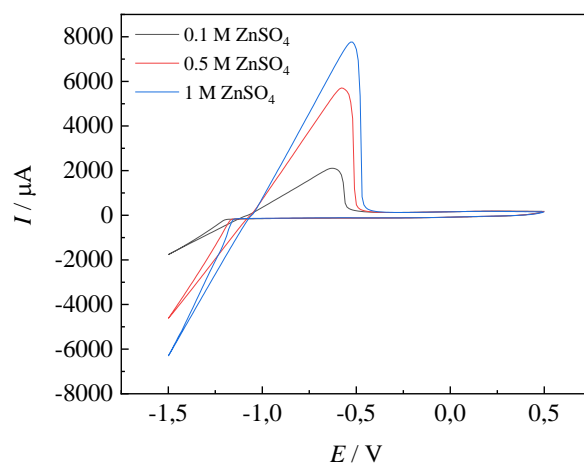
Slika 4.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni za a) GO i rGO u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i b) za rGO u otopinama  $\text{ZnSO}_4$  različitih koncentracija

Ciklički voltamogram na slici 4.1. a) prikazuje odziv GO i rGO elektroda. Struja zabilježena u slučaju GO elektrode znatno je niža u odnosu na struju dobivenu za rGO elektrodu. U ispitivanom području potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$  struje su gotovo konstantne bez karakterističnih strujnih vrhova u anodnom i katodnom smjeru. Blagi porast struje uočava se jedino kako raste potencijal od početne vrijednosti do konačne i obrnuto.

Na slici 4.1. b) prikazani su ciklički voltamogrami za rGO elektrodu pri različitim koncentracijama elektrolita, odnosno za  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  te  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopinu  $\text{ZnSO}_4$ . Dobivene su visoke struje u širokom području potencijala uz slabo izražene strujne vrhove. Usporedbom svih triju krivulja moguće je uočiti da je reakcija u otopini najveće koncentracije (plava krivulja) reverzibilnija u odnosu na otopine najnižih koncentracije (crna i crvena krivulja). Veća reverzibilnost se uočava po bržoj promjeni struje pri promjeni smjera potencijala te po manje izraženom porastu struje kod konačnog potencijala ( $0,8 \text{ V}$  i  $-0,8 \text{ V}$ ).

Do formiranja strujnih vrhova dolazi na vrijednosti potencijala  $0,3 \text{ V}$ , nakon čega vrijednost struje lagano raste do konačne vrijednosti potencijala  $0,8 \text{ V}$ . Strujni vrh je formiran i u povratnom dijelu cikličkog voltamograma pri  $-0,3 \text{ V}$ .

#### 4.1.2. Depozicija cinka

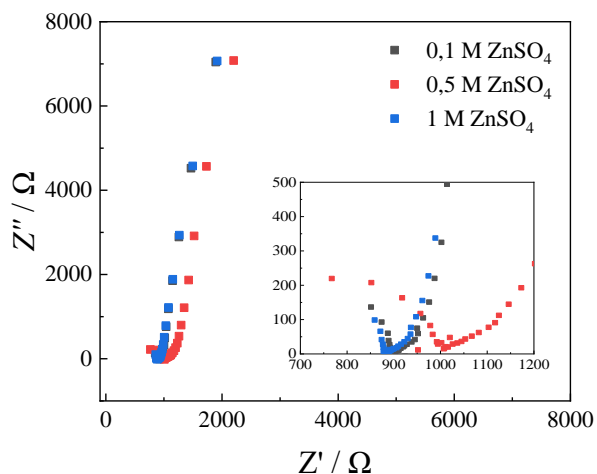


Slika 4.2. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na rGO elektrodu u otopinama  $\text{ZnSO}_4$  različitih koncentracija

Na slici 4.2. prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na rGO elektrodu. Elektroda je polarizirana od vrijednosti potencijala  $0,5 \text{ V}$  do  $-1,5 \text{ V}$ . Pri vrijednosti potencijala  $-1,25 \text{ V}$ , vrijednost katodne struje počinje rasti uslijed depozicije cinka. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma, krećući se prema pozitivnijim vrijednostima potencijala, dolazi do formiranja anodnog strujnog vrha na otprilike  $-0,6 \text{ V}$ , koji odgovara otapanju cinka. Također, primjećuje se da su pri većim koncentracijama elektrolita dobivene veće vrijednosti struja te otopina

koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (plava krivulja) ima najviši strujni vrh ili drugim riječima, najviše je cinka istaloženo pri najvećoj koncentraciji  $\text{ZnSO}_4$ .

#### 4.1.3. Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)



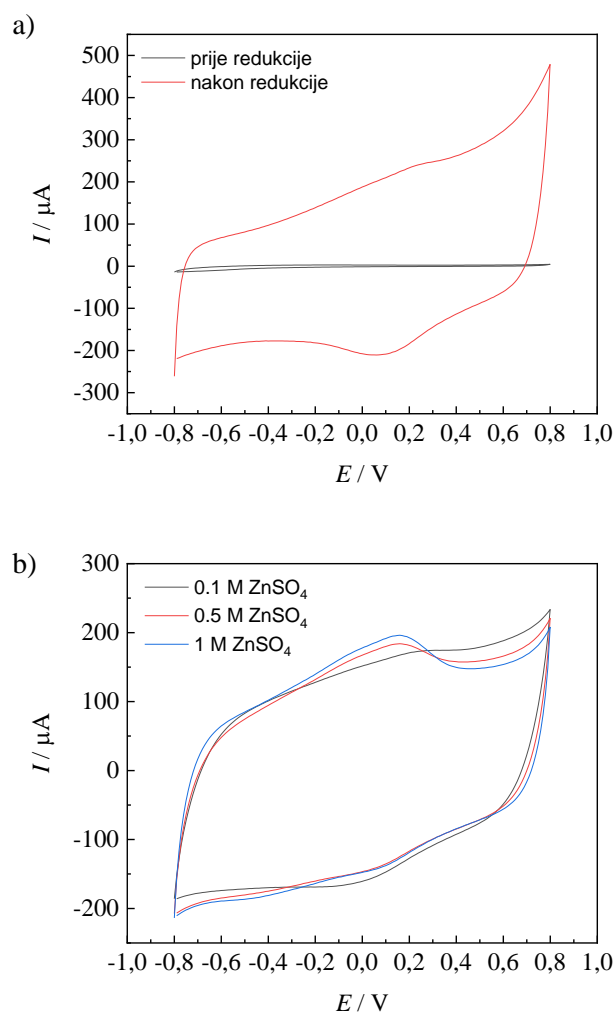
Slika 4.3. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti impedancije za rGO elektrodu

Na slici 4.3. vidljiva je ovisnost imaginarne komponente,  $Z''$  o realnoj komponenti impedancije,  $Z'$  pri različitim koncentracijama elektrolita. Imaginarna komponenta impedancije se mijenja značajnije, nego realna što je karakteristično za kapacitivno ponašanje. U pravilu se kod kapacitivnog ponašanja realna komponenta uopće ne mijenja, već samo imaginarna, no u našem se neidealnom sustavu i realna komponenta impedancije neznatno mijenja.

Pri srednjim vrijednostima frekvencija dobiven je odziv karakterističan za difuzijsko ponašanje, dok se pri višim frekvencijama pojavljuje dio polukruga koji ima dva karakteristična otpora, a oni se mogu pripisati otporu elektrolita i otporu prijenosa naboja na međufazi GC/rGO elektroda.

## 4.2. Mjerenja provedena za GC modificiran s 10 % AC

### 4.2.1. Ispitivanje metodom cikličke voltametrije



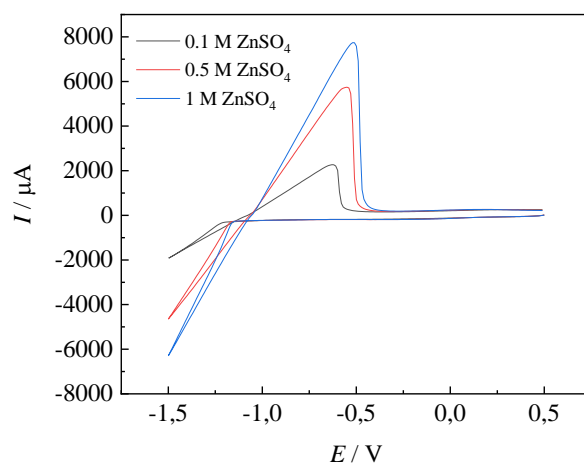
Slika 4.4. Ciklički voltamogrami zabilježeni za a) GO i rGO/10 % AC u otopini 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i b) za rGO/10 % AC u otopinama ZnSO<sub>4</sub> različitih koncentracija

Ciklički voltamogrami na slici 4.4. a) prikazuju odziv GO i rGO elektroda s dodatkom 10 % AC. Struja zabilježena u slučaju GO elektrode znatno je niža u odnosu na struju dobivenu za rGO elektrodu. Vrijednosti struja su gotovo konstantne u ispitivanom području potencijala od -0,8 V do 0,8 V. Nije moguće uočiti karakteristične strujne vrhove u anodnom i katodnom području, već se blagi porast struje primjećuje prilikom rasta vrijednosti potencijala od početne vrijednosti do konačne i obrnuto.

Na slici 4.4. b) prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni GC/RGO elektrode s dodatkom 10% acetilenskog crnila (AC). Strujni vrh formira se na vrijednosti potencijala 0,1 V, a nakon njegova formiranja vrijednosti struja počinju padati, no potom rastu do konačne vrijednosti potencijala 0,8 V. U katodnom dijelu su formirani strujni maksimumi blaže izraženi, nego što su u anodnom dijelu reakcije, no reverzibilnost reakcije je svakako dobra.

Također, moguće je uočiti da je reverzibilnost reakcije intenzivnija u otopini koncentracije 1 mol dm<sup>-3</sup> (plava krivulja). Na vrijednosti potencijala 0,2 V uočava se strujni maksimum nakon kojeg vrijednosti struja lagano rastu do konačne vrijednosti potencijala 0,8 V.

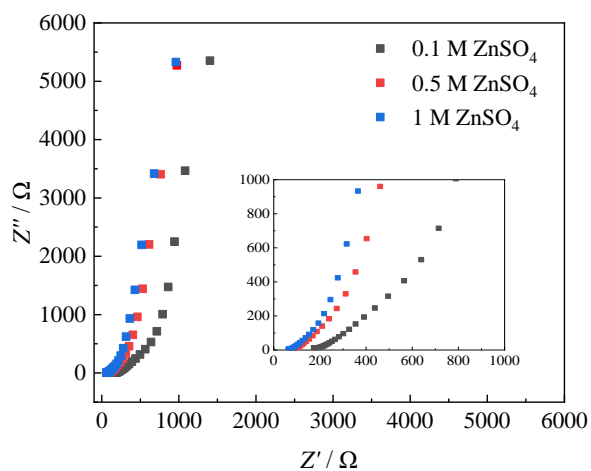
#### 4.2.2. Depozicija cinka



Slika 4.5. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na rGO/10 % AC elektrodi u otopinama ZnSO<sub>4</sub> različitih koncentracija

Na slici 4.5. prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na rGO elektrodi modificiranoj s 10 % acetilenskog crnila (AC). Elektroda je polarizirana od vrijednosti potencijala 0,5 V do -1,5 V te se pritom vrijednost struje značajno ne mijenja do vrijednosti -1,25 V. Nakon navedene vrijednosti potencijala vrijednost katodne struje počinje rasti pod utjecajem depozicije cinka. Pri potencijalu -0,6 V formira se anodni strujni vrh, koji je najizraženiji u otopini koncentracije 1 mol dm<sup>-3</sup>, a vrijednost struje u toj točki iznosi 7740 μA. Taj strujni vrh odgovara reakciji otapanja cinka.

#### 4.2.3. Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)



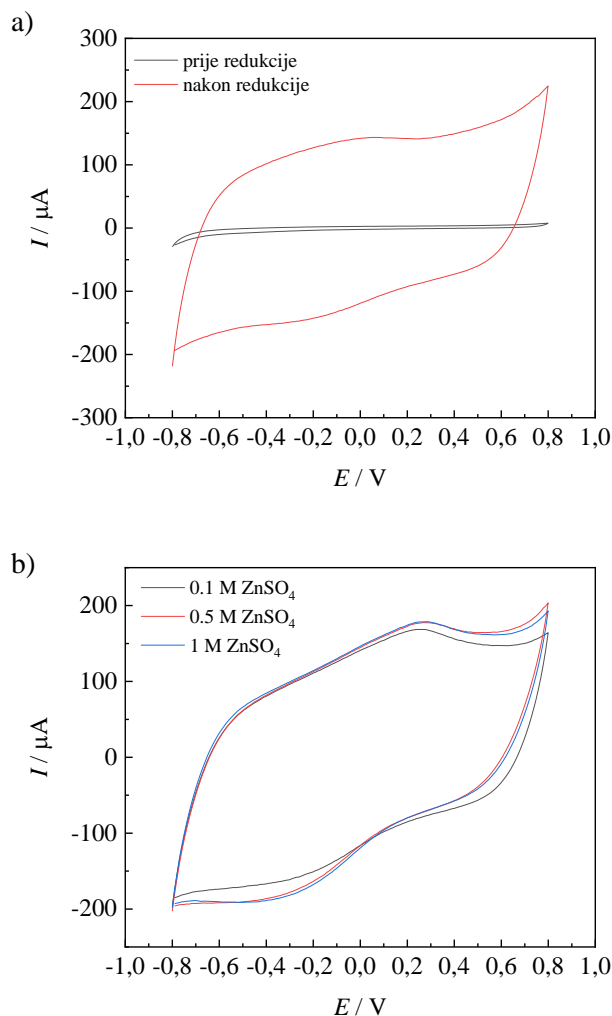
Slika 4.6. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti impedancije za rGO/10 % AC elektrodu

Na slici 4.6. prikazan je Nyquistov dijagram ovisnosti imaginarne komponente impedancije,  $Z''$  o realnoj komponenti impedancije,  $Z'$ . Pri nižim vrijednostima frekvencija karakteristično je kapacitivno ponašanje, dok je pri srednjim vrijednostima frekvencija zabilježen odziv karakterističan za difuziju.



### 4.3. Mjerenja provedena za GC modificiran s 20 % AC

#### 4.3.1. Ispitivanje metodom cikličke voltametrije



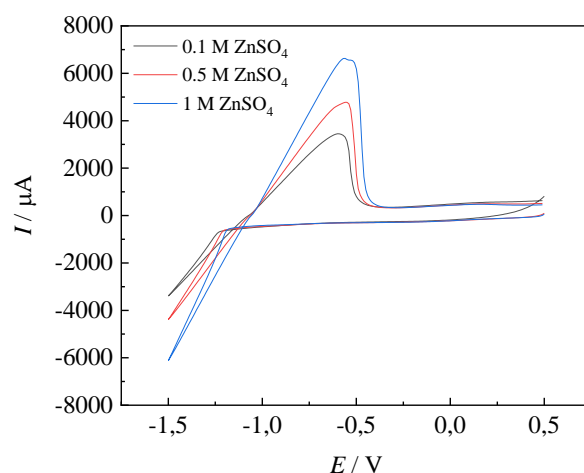
Slika 4.7. Ciklički voltamogrami zabilježeni za a) GO i rGO/20 % AC u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i b) za rGO/20 % AC u otopinama  $\text{ZnSO}_4$  različitih koncentracija

Ciklički voltamogrami na slici 4.7. a) prikazuju odziv GO i rGO elektroda modificiranih s 20 % AC u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . U slučaju GO elektrode (crna krivulja) struja je vidljivo niže vrijednosti u usporedbi sa strujom za rGO elektrodu (crvena krivulja). U ispitivanom području potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$  struje su gotovo konstantne bez karakterističnih strujnih vrhova u anodnom i katodnom smjeru. Kako raste potencijal od početne vrijednosti do konačne i obrnuto, uočava se blagi porast vrijednosti struje.

Na slici 4.7. b) prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni za GC/rGO elektrode s dodatkom 20% acetilenskog crnila (AC). Strujni vrhovi su izraženiji pri većim količinama cinka.

Drugim riječima, pri većim koncentracijama elektrolita, reakcije su reverzibilnije. Veća reverzibilnost se primjećuje po manje izraženom porastu struje kod konačnih vrijednosti potencijala (0,8 V i -0,8 V), a ujedno i bržoj promjeni struje u smjeru promjene potencijala. Prema tome, moguće je uočiti da je reakcija reverzibilnija u otopini najveće koncentracije elektrolita (plava krivulja) u odnosu na otopine niže koncentracije (crna i crvena krivulja). Na vrijednosti potencijala 0,3 V formiraju se strujni vrhovi, a nakon te vrijednosti potencijala, vrijednosti struje lagano padnu, no potom rastu do konačne vrijednosti potencijala. U katodnom dijelu su formirani strujni maksimumi blaže izraženi, nego što su u anodnom dijelu reakcije.

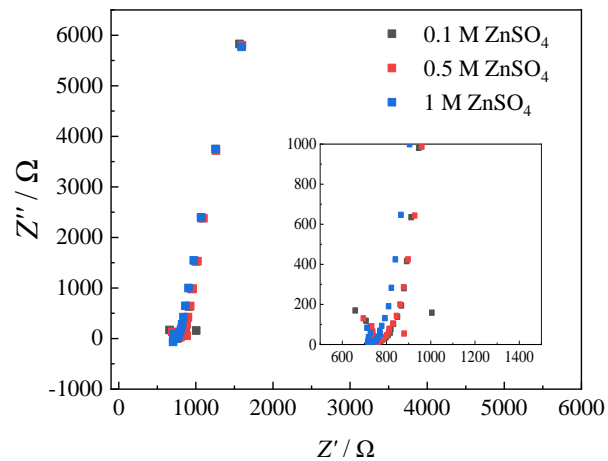
#### 4.3.2. Depozicija cinka



Slika 4.8. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na rGO/20 % AC elektrodu u otopinama ZnSO<sub>4</sub> različitih koncentracija

Na slici 4.8. prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO elektrodu modificiranu s 20 % acetilenskog crnila (AC). Elektroda je polarizirana od vrijednosti potencijala 0,5 V do -1,5 V. Vrijednost struje se značajno ne mijenja do vrijednosti -1,1 V nakon čega vrijednosti katodne struje naglo počinju rasti posljedično zbog depozicije cinka. Na vrijednosti -0,55 V formira se anodni strujni vrh, koji je najizraženiji za plavu krivulju, odnosno za 1 mol dm<sup>-3</sup> otopinu ZnSO<sub>4</sub>, a karakterizira reakciju otapanja cinka. Vrijednost struje u točki anodnog strujnog vrha iznosi 6580 μA.

#### 4.3.3. Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)



Slika 4.9. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti impedancije za rGO/ 20 % AC elektrodu

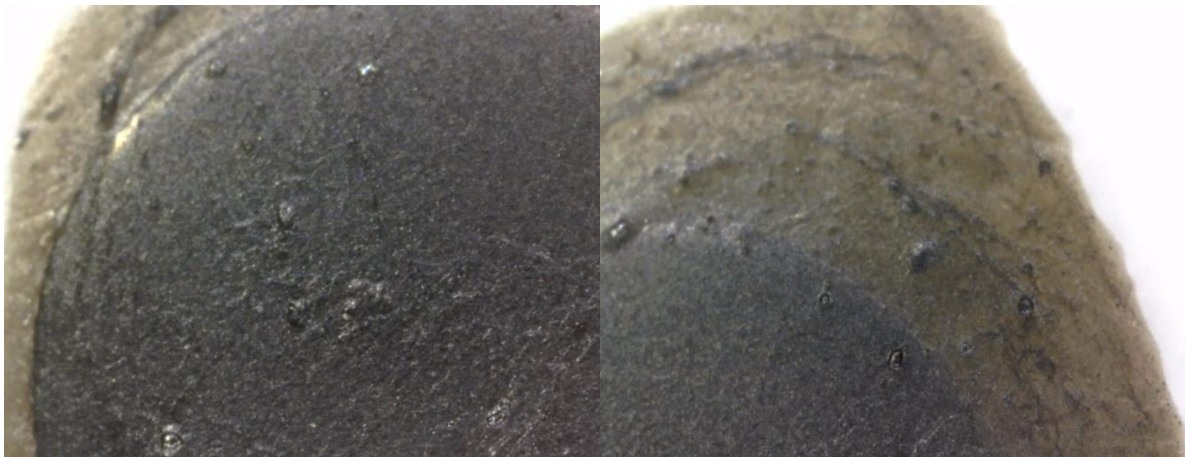
Na slici 4.9. nalazi se Nyquistov dijagram ovisnosti imaginarne komponente impedancije,  $Z''$  o realnoj komponenti impedancije,  $Z'$ . U prikazanom slučaju GC/rGO elektrode modificirane s 20 % acilenskog crnila (AC) nema veće razlike u dobivenim dijagramima elektrokemijske impedancijske spektroskopije za razliku od prethodna dva primjera, gdje je moguće uočiti o kojoj se koncentraciji otopine  $ZnSO_4$  elektrolita radi. Pri nižim vrijednostima frekvencija karakteristično je kapacitivno ponašanje, pri srednjim vrijednostima frekvencija zabilježen je odziv karakterističan za difuziju, dok je pri višim frekvencijama zabilježen dio polukruga koji ima dva karakteristična otpora, a koji se mogu pripisati otporu elektrolita i otporu prijenosa naboja na međufazi GC/rGO elektroda.

#### 4.4. Karakterizacija elektroda optičkim mikroskopom (OM)

Na slikama 4.10., 4.11., 4.12., 4.13. i 4.14. prikazane su površine rGO elektrode, rGO/AC elektroda i površina rGO papira zabilježene optičkim mikroskopom. Tekstura elektroda mijenja se porastom udjela acetilenskog crnila čime se navedene elektrode razlikuju u poroznosti koja je najveća pri rGO/20% AC.



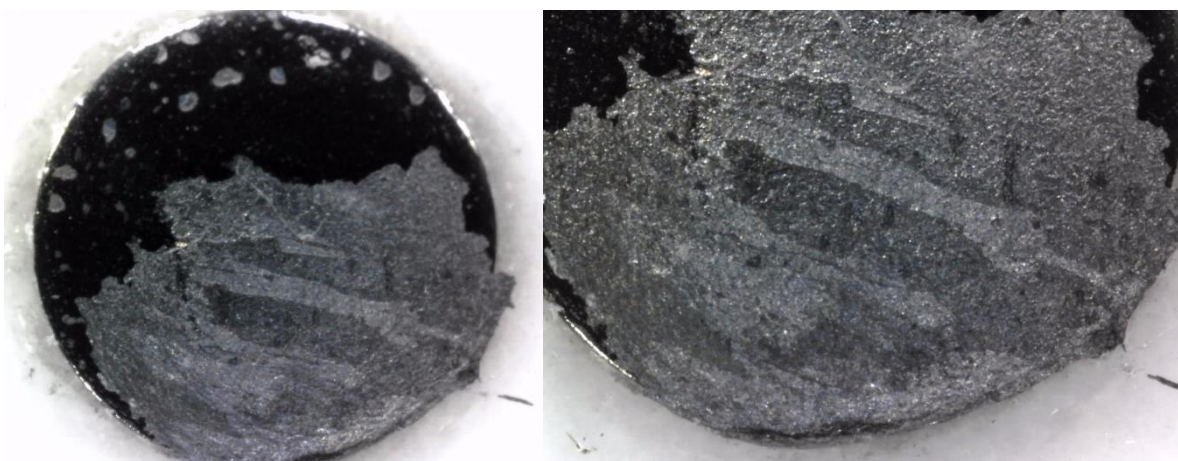
*Slika 4.10. Površina GC elektrode sa slojem GO*



*Slika 4.11. Površina GC elektrode sa slojem GO/10 % AC*



*Slika 4.12. Površina GC elektrode sa slojem GO/20 % AC*



*Slika 4.13. Površina GC elektrode s istaloženim cinkom*



*Slika 4.14. Površina rGO papira s istaloženim cinkom*

#### 4.5. Karakterizacija rGO papira te rGO + AC papira

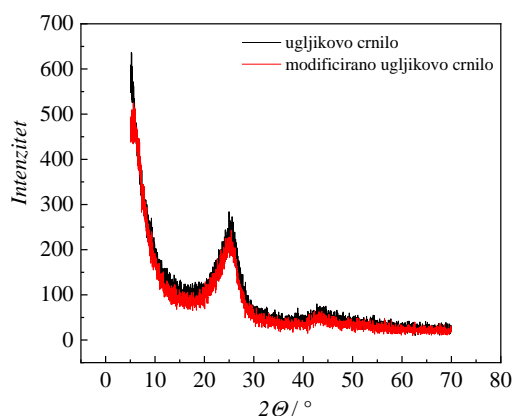
Provedeno je mjerenje debljine papira i pripadajućih vrijednosti otpora kako bi se pomoću relacija (15) i (16) izračunala vrijednost električne provodnosti za pojedini papir. Rezultati dobiveni mjerenjem prikazani su u *tablici 4.1.* Izmjerena srednja vrijednost debljine rGO papira iznosi 0,042 mm, dok srednja vrijednost električnog otpora iznosi 6,07  $\Omega$ , a izračunata električna provodnost za rGO papir iznosi 9,10  $S\ cm^{-1}$ . Također, za rGO/20% AC papir su na isti način izmjerene vrijednosti debljine papira i električnog otpora te u ovom slučaju električna provodnost iznosi 6,58  $S\ cm^{-1}$ .

*Tablica 4.1.* Vrijednosti debljine, električnog otpora te izračunate električne provodnosti za rGO i rGO/20 % AC

	Debljina, $d / mm$	Električni otpor, $R / \Omega$	Električna provodnost, $\kappa / S\ cm^{-1}$
rGO	0,042	6,07	9,10
rGO/20 % AC	0,066	5,36	6,58

#### 4.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

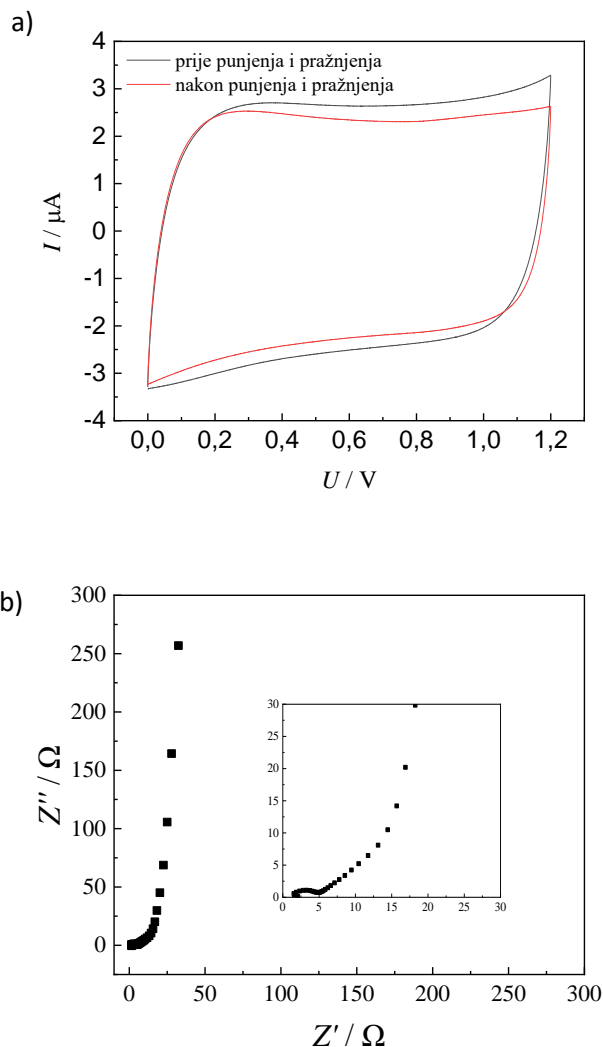
Na *slici 4.15.* nalaze se dva difraktograma snimljena za uzorak ugljikovog crnila prije i nakon modifikacije. Maksimum difraktograma ( $2\theta$ ) za ugljikovo crnilo nalazi se na  $24,99^\circ$ , dok se za modificirano ugljikovo crnilo nalazi na  $24,89^\circ$ . Pomoću relacije (17) moguće je izračunati udaljenost među slojevima,  $d$  koja za ugljikovo crnilo iznosi 0,38 nm, dok za modificirano ugljikovo crnilo iznosi 0,36 nm.



*Slika 4.15.* Difraktogram uzorka ugljikovog crnila (crna krivulja) i modificiranog ugljikovog crnila (crvena krivulja)

## 4.6. Ispitivanje superkondenzatora i hibridnih superkondenzatora

### 4.6.1. Superkondenzator rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir



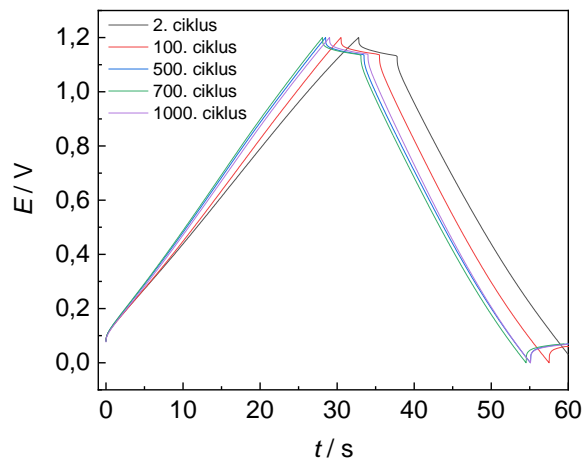
Slika 4.10. Odziv superkondenzatora rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir zabilježen metodom *a*) cikličke voltametrije i *b*) elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Ciklički voltamogrami snimljeni prije i nakon punjenja i pražnjenja rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir superkondenzatora prikazani su na slici 4.10. *a*). Dobivene su konstantne vrijednosti struja u širokom području potencijala. Vrijednost struje naglo skoči na otprilike  $2,5 \mu\text{A}$ , a u povratu prilikom smanjenja potencijala, vrijednost struje naglo pada. Dobiveni odziv ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje, a usporedbom grafa prije i nakon punjenja i

pražnjenja moguće je vidjeti koliko se odziv superkondenzatora narušio nakon testiranja elektrode u 1000 ciklusa te koliko je sustav ostao stabilan.

Na slici 4.10. b) nalazi se Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti prije procesa punjenja i pražnjenja. Pri nižim frekvencijama uočava se kapacitivno ponašanje, dok se pri višim vrijednostima frekvencija registriraju dva karakteristična otpora, koja se odnose na otpor elektrolitu i otpor prijenosu naboja na međufazi.

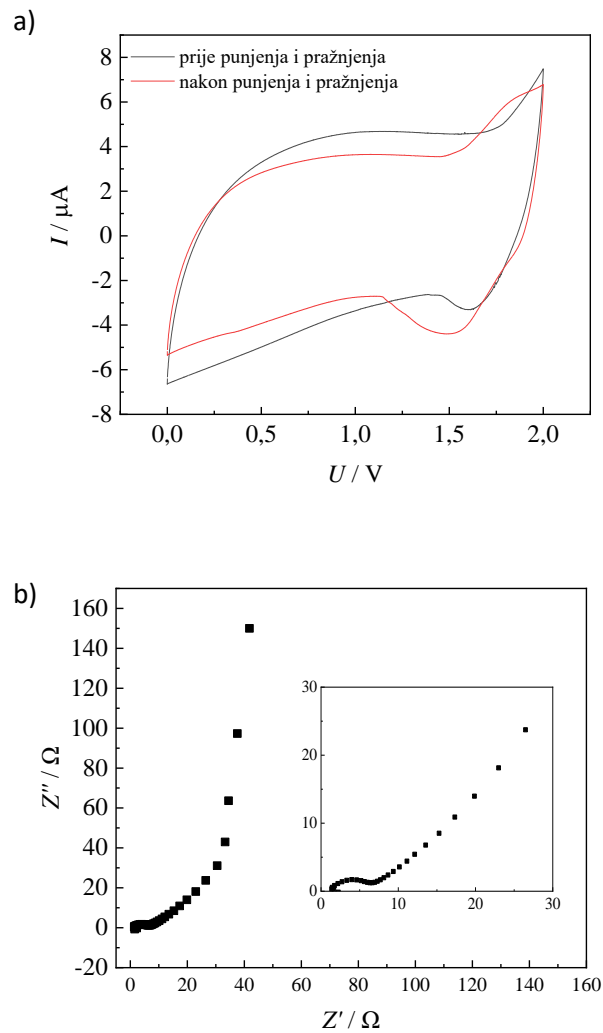
Na slici 4.11. prikazan je graf ovisnosti potencijala o vremenu snimljenom tijekom punjenja i pražnjenja rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir superkondenzatora tijekom drugog, stotog, petstotog, sedamstotog i tisućitog ciklusa. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od 0 V do 1,2 V pri čemu je dobivena linearna ovisnost koja je karakteristična za dobro kapacitivno ponašanje.



Slika 4.11. Ovisnost napona o vremenu zabilježena za rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir superkondenzator kod različitog broja ciklusa punjenja/pražnjenja



#### 4.6.2. Hibridni superkondenzator rGO(20 % AC)/rGO(20 % AC) papir



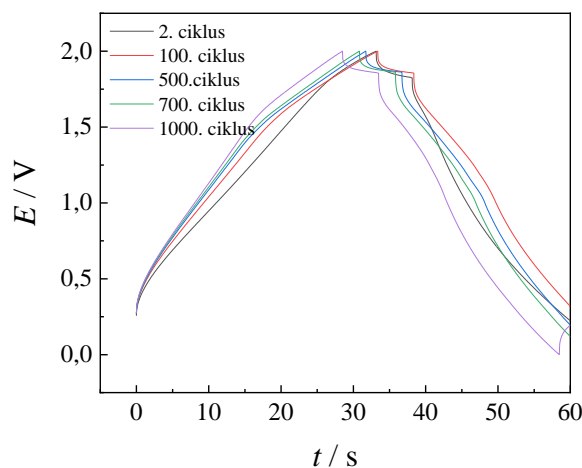
Slika 4.12. Odziv hibridnog superkondenzatora rGO(20 % AC)/rGO(20 % AC) papir zabilježen metodom a) cikličke voltametrije i b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Na slici 4.12. a) usporedno su prikazana dva ciklička voltamograma, jedan koji je snimljen prije punjenja i pražnjenja rGO/(rGO 20 % AC papir) hibridnog superkondenzatora te drugi, snimljen nakon punjenja i pražnjenja istog. Vidljivo je da su vrijednosti struja manje nakon testiranja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa. U području napona od 0 V do 1,5 V anodna je struja gotovo konstantna, a iznad vrijednosti 1,5 V formira se strujni vrh koji je posljedica depozicije cinka na negativnoj elektrodi. Nakon 1000 ciklusa, strujni vrh se javlja pri nižim naponima.

U povratnom dijelu cikličkog voltamograma također je zabilježen strujni vrh, čiji se položaj dakako mijenja nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Prije punjenja/pražnjenja taj vrh je zabilježen na vrijednosti 1,7 V, dok je nakon punjenja/pražnjenja zabilježen pri 1,5 V.

Na slici 4.12. b) prikazana je ovisnost imaginarnu o realnoj komponenti impedancije te se uočava kapacitivno ponašanje pri nižim frekvencijama, a pri višim postoje dva karakteristična otpora kao i u prethodnom slučaju prikazanom na slici 4.11. b).

Na slici 4.13. dana je ovisnost potencijala u vremenu tijekom punjenja i pražnjenja rGO/(rGO 20 % AC papir) hibridnog superkondenzatora tijekom drugog, stotog, petstotog, sedamstotog i tisućitog ciklusa. Tijekom punjenja superkondenzatora, nakon naglog skoka vrijednosti napona na početku, uočavaju se dvije linearne ovisnosti, a tijekom pražnjenja, najprije dolazi do naglog pada napona nakon čega je zabilježen sporiji pad napona, ali bez linearne ovisnosti.



Slika 4.13. Ovisnost napona o vremenu zabilježena za rGO/rGO(20 % AC) papir hibridni superkondenzator kod različitog broja ciklusa punjenja/pražnjenja

## 5. RASPRAVA

Skladištenje energije zahtjeva napredne sustave i uređaje koji mogu sadržati visoke vrijednosti gustoće snage i energije, a takvi su uređaji upravo baterije i superkondenzatori. Prednost superkondenzatora nad baterijama je što posjeduju veću snagu i dulji im je vijek trajanja, no glavni nedostatak im je prilično niska vrijednost gustoće energije koja se može uskladištiti. Kako bi se riješio taj nedostatak, u novije se vrijeme sve više istražuju aktivni materijali među koje se ubraja i grafen. Iznimna svojstva grafena poput dobre električne provodnosti i visokog stupnja poroznosti imaju znatan učinak na njegovu široku primjenu u odnosu na druge ugljične materijale kao što su ugljikove nanocijevi, fulereni, aktivni ugljik i grafit. Razvoj novih materijala orijentira se na materijale velike specifične površine jer se kod dvoslojnih superkondenzatora proces skladištenja naboja temelji na nabijanju i izbijanju elektrokemijskog dvosloja tako da velika površina omogućava skladištenje velikih količina naboja. Osim upotrebom grafena kao aktivnog materijala, s ciljem povećanja količine energije koju je moguće uskladištiti, spominje se i česta upotreba hibridnih superkondenzatora. Taj se tip uređaja odlikuje jednom elektrodom kapacitivnog ponašanja, dok se na drugoj elektrodi odvija faradejska reakcija. Drugim riječima, takav uređaj nastaje kombinacijom elektrokemijskog dvoslojnog superkondenzatora (EDLC) i pseudokondenzatora.

U ovom je radu provedena sinteza i karakterizacija reduciranog grafenovog oksida (rGO) u troelektrodom sustavu, dok su u drugom dijelu rada izrađeni grafenski papiri koji su upotrebljeni u izradi superkondenzatora i hibridnog superkondenzatora. Sinteza rGO provedena je elektrokemijskom redukcijom grafenovog oksida (GO) pri konstantnoj vrijednosti potencijala. Dobiveni reducirani grafenov oksid ne sadrži zaostale toksične kemikalije kao što je slučaj u sintezi kemijskom redukcijom. Uz to, prednost metode elektrokemijske redukcije je što je brža te ekonomski prihvatljivija, a zahvaljujući preciznoj kontroli procesa moguće je kontrolirati stupanj redukcije i količinu uklonjenih kisikovih skupina. S druge strane, kako bi se postigao visok stupanj redukcije, kemijska metoda zahtjeva reakciju u više koraka što rezultira većom upotrebom redukcijskih sredstava opasnih po okoliš.<sup>2,5</sup>

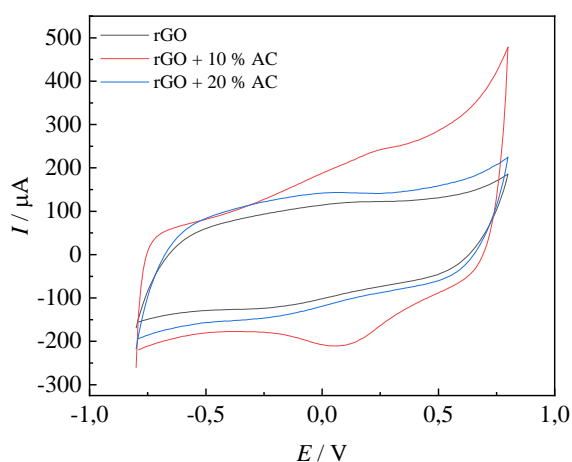
U prethodnom radu je elektrokemijskom redukcijom uspješno provedena sinteza rGO i rGO modificiranog ugljikovim nanocijevima. Pri tome se pokazalo da dodatak ugljikovih nanocijevi poboljšava reverzibilnost odziva i nešto malo povećava vrijednost kapaciteta. To bi značilo da je uz dodatak ugljikovih nanocijevi dobivena poroznija struktura bolje električne provodnosti. U ovom je radu priređen i ispitan rGO i rGO uz dodatak acetilenskog crnila (10 i 20 % AC). Acetilensko crnilo se dodaje u aktivne materijale koji se koriste u superkondenzatorima sa svrhom poboljšanja električne provodnosti. Osim toga, očekivano je da će dodatak acetilenskog crnila povećati poroznost materijala što se može zaključiti iz rezultata dobivenih karakterizacijom elektrode optičkim mikroskopom (*Slika 4.12.*).

S obzirom da je rGO sintetiziran iz GO, acetilensko crnilo je potrebno dodati u otopinu GO, no zbog hidrofobnog karaktera acetilenskog crnila to nije bilo moguće. Iz tog razloga acetilensko crnilo je prethodno modificirano u sumpornoj kiselini pri čemu je njegova hidrofilnost znatno porasla, a to je omogućilo formiranje stabilne suspenzije acetilenskog crnila u otopini GO. Pretpostavlja se da su na površini acetilenskog crnila formirane karbonilne, karboksilne i hidroksilne skupine, koje nažalost nisu detektirane FTIR metodom zbog premale količine. Stabilna suspenzija omogućila je formiranje GO slojeva s homogenom raspodjelom acetilenskog crnila, a da su doista dobiveni homogeni slojevi potvrđeno je karakterizacijom elektroda optičkim mikroskopom (*Slika 4.10.*). Osim što su dobiveni homogeni slojevi, GO ne zahtijeva upotrebu veziva i organskih otapala kako bi se dobila kompaktna struktura. Stoga, u ovom je radu pokazano da je sloj GO s dodatkom acetilenskog crnila moguće prirediti na jednostavan, jeftin i ekološki prihvatljiv način.

Metoda XRD je potvrdila da nije došlo do značajne promjene u strukturi acetilenskog crnila (*Slika 4.15.*), dok je FTIR metoda također pokazala da nema značajnije razlike u strukturi acetilenskog crnila prije i nakon njegove modifikacije.

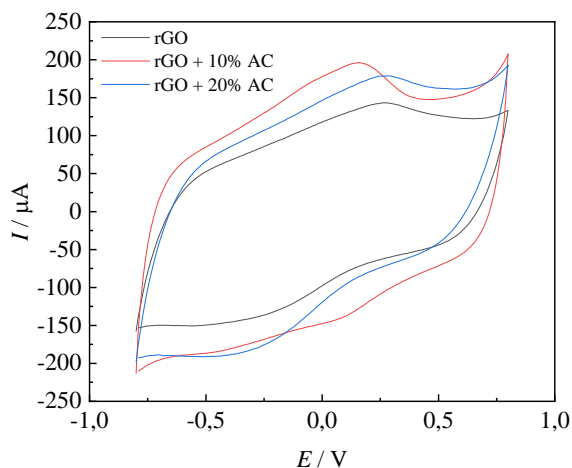
Prije i nakon završetka redukcije, elektrode su ispitane metodom cikličke voltametrije u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , a usporedba cikličkih voltamograma GO i rGO elektroda prikazana je na slikama 4.1. a), 4.4. a) i 4.7. a). Iz navedenih je slika vidljiva gotovo konstantna vrijednost struja u cijelom području potencijala bez izraženih strujnih vrhova prije redukcije grafenova oksida što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje. Uočava se znatan porast vrijednosti struja nakon što je provedena redukcija, što je ujedno i dokaz da je proces bio uspješan. Također, metodom cikličke voltametrije su elektrode ispitane u otopinama  $\text{ZnSO}_4$  različitih koncentracija. Dobiveni ciklički voltamogrami prikazani su na slikama 4.1. b), 4.4. b) i 4.7. b) iz čijeg je prikaza moguće zaključiti da je u sva tri ispitana slučaja reakcija reverzibilnija u otopini elektrolita koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  u odnosu na otopine  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$ . Veća reverzibilnost se uočava po bržoj promjeni vrijednosti struje u slučaju kada se mijenja smjer potencijala te po manje izraženom porastu struje kod konačnih vrijednosti potencijala ( $-0,8$  i  $0,8 \text{ V}$ ).

Usporedba cikličkih voltamograma snimljenih u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  za rGO, rGO uz dodatak 10 % AC i rGO uz dodatak 20 % AC prikazana je na slici 5.1., gdje je uočljivo odstupanje crvene krivulje koja predstavlja dodatak 10 % AC od preostale dvije krivulje. Osim što su vrijednosti struja veće, kod ove je elektrode dobivena najveća reverzibilnost. Struje kod elektrode rGO/20 % AC manje su nego kod dodatka 10 % AC što nije bilo očekivano. Naime, očekuje se da će sloj s većim udjelom acetilenskog crnila biti porozniji. Najmanje vrijednosti struja i najlošija reverzibilnost dobivene su kod rGO elektrode bez dodatka acetilenskog crnila čime se može zaključiti da je dodatak acetilenskog crnila pozitivno utjecao na svojstva rGO.



Slika 5.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni za različite rGO elektrode u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Usporedbom različitih koncentracija  $\text{ZnSO}_4$  potvrđeno je da su reakcije veće reverzibilnosti u otopini veće koncentracije. Strujni odzivi za sve tri elektrode u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$  prikazani su na slici 5.2. Iz navedenog prikaza uočava se veća reverzibilnost uz dodatak acetilenskog crnila. Trend promjene vrijednosti struja nije u suglasnosti s očekivanim s obzirom da su najmanje vrijednosti struja dobivene za najveći dodatak acetilenskog crnila, odnosno kod rGO/20 % AC.



Slika 5.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni za tri vrste rGO u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$

Uz metodu cikličke voltametrije, elektrode su karakterizirane metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) čime je potvrđeno dobro kapacitivno ponašanje. Snimljeni spektrogrami za sva tri slučaja prikazani su na slikama 4.3., 4.6. i 4.9. Ukoliko se usporede sva tri grafa, moguće je uočiti da se vrijednost omskog otpora/otpora prijelazu naboja smanjila dodatkom 10 %, odnosno 20 % acetilenskog crnila u odnosu na rGO.

Po završetku ispitivanja elektroda u otopini  $\text{ZnSO}_4$ , provedena je depozicija cinka pri čemu su dobiveni ciklički voltamogrami na slikama 4.2., 4.5. i 4.8. U sva tri slučaja strujni vrh je najviše izražen u otopini  $\text{ZnSO}_4$  koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ovaj strujni vrh predstavlja otapanje cinka pa dobivena ovisnost ukazuje da je najviše cinka istaloženo u otopini najveće koncentracije.

Površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom (OM) kako bismo usporedili razlike u teksturi površine rGO i rGO modificiranog s različitim udjelom AC. Sa slika zabilježenih optičkim mikroskopom uočava se da je tekstura sloja znatno promijenjena dodatkom

acetilenskog crnila. Odatle se očekuje i da je poroznost različita što bitno utječe na količinu istaloženog cinka. Također, usporedbom *slika 4.2., 4.5. i 4.8.* uočava se da je uz najmanju koncentraciju ZnSO<sub>4</sub> elektrolita istaloženo najviše cinka na elektrodu rGO/20 % AC, a najmanje na rGO elektrodu.

Kod većih koncentracija nema značajnijih razlika između rGO i rGO/10 % AC, a kod rGO/20 % AC elektrode dobivene su čak nešto niže struje. Postoji mogućnost da pri većim koncentracijama elektroda nije dovoljno stabilizirana u otopini kako bi otopina jednoliko ispunila pore te iz tog razloga nisu dobivene razlike u struji. Osim toga, listovi rGO se preferencijalno slažu jedan na drugog čime nastaje zatvorena struktura koja teško propušta elektrolit.

Nakon što je provedeno ispitivanje u troelektrodnom sustavu, uslijedila je sinteza i izrada grafenskog papira s dodatkom 20 % acetilenskog crnila. Materijali na bazi ugljika, primjerice aktivni ugljik ili ugljikove nanocijevi odabiru se kao elektroda superkondenzatora zbog toga što imaju veliku specifičnu površinu, veliku vodljivost i stabilni su u elektrokemijskim uvjetima, no grafen dodatno ima fleksibilnu 2D geometriju sastavljenu od sp<sup>2</sup> ugljikovih atoma te se smatra idealnim materijalom za uređaje koji zahtijevaju brzo punjenje, skladištenje i transport naboja te su prilagodljive geometrije što olakšava izvedbu uređaja. Grafenski papir (GP) pokazuje veliki potencijal prilikom korištenja u uređajima za skladištenje energije i njegova se primjena u novije vrijeme sve više istražuje.<sup>31</sup>

Prvi korak u dobivanju željenog produkta je vakuum filtracija koloidne disperzije GO kroz filter nakon čega je GO papir potrebno osušiti. Dobiveni GO papir nije vodljiv zbog toga što su ugljikovi atomi sp<sup>3</sup> hibridizirani i na njih su vezane različite funkcionalne skupine koje sadrže kisik. Navedene kisikove skupine je potrebno reducirati i ukloniti čime se postiže sp<sup>2</sup> hibridizacija atoma ugljika, a to se postiže metodom elektrokemijske redukcije.<sup>30</sup> Elektrokemijska redukcija grafenova papira provedena je u bazičnim uvjetima pri pH = 10 i vrijednosti potencijala -1,4 V. Tijekom reakcije redukcije smeđi grafenski papir s vremenom boju mijenja u crnu počevši od mjesta kontakta Ti elektrode prema krajevima papira. Tom je promjenom potvrđeno da dolazi do željene reakcije.

Dodatno je izmjerena električna provodnost metodom četiri točke čime su dobivene vrijednosti otpora za rGO papir i rGO/20 % AC papir. Izmjereni podatci su prikazani u *tablici 4.1.*, a pomoću relacija (15) i (16) opisanih u teorijskom dijelu, moguće je izračunati vrijednosti električnih provodnosti za oba papira. Tako srednja vrijednost električnog otpora rGO papira iznosi  $6,07 \Omega$ , dok pripadajuća električna provodnost iznosi  $9,10 \text{ S cm}^{-1}$ . Postupak je ponovljen za rGO/20% AC papir čija električna provodnost iznosi  $6,58 \text{ S cm}^{-1}$ .

Dobivena električna provodnost je veće od provodnosti GO papira što je dokaz da je redukcija doista provedena.<sup>4</sup> Nešto malo manja električna provodnost je dobiven za modificirani papir što je u suglasnosti s rezultatima za rGO modificiran s ugljikovim nanocijevima.<sup>32</sup> S obzirom da se bolja reverzibilnost dobiva uz dodatak acetilenskog crnila, za očekivati je da veću električnu provodnost imaju rGO/AC slojevi. Dobivena razlika između dvije metode je očito posljedica toga što je za reverzibilnost bitna električna provodnost u okomitom smjeru na rGO papir, a kod određivanja električne provodnosti metodom četiri točke električno polje je paralelno s papirom pa je u ovom slučaju bitna provodnost u smjeru paralelnom na papir. Dodatak acetilenskog crnila čini strukturu voluminoznom, a iz dobivenih rezultata proizlazi da voluminoznost smanjuje električnu provodnost u smjeru paralelnom na papir, ali ne i u smjeru okomitom na papir.

Nakon ispitivanja sintetiziranih rGO papira, sastavljena su dva superkondenzatora, rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir superkondenzator i rGO/rGO (20 % AC) hibridni superkondenzator. Superkondenzator je nakon sastavljanja podvrgnut je ciklusima punjenja i pražnjenja tijekom 1000 ciklusa. Na slici *4.10. a)* prikazani su ciklički voltamogrami za rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir superkondenzator zabilježeni prije i nakon punjenja/pražnjenja. Dobivene su visoke vrijednosti struja u širokom području potencijala te dobro kapacitivno ponašanje. Tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja odziv superkondenzatora nije značajno narušen. Dobro kapacitivno ponašanje potvrdila su ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (*Slika 4.10. b)*).



Sa slike 4.11. uočljiva je linearna ovisnost napona o vremenu tijekom pražnjenja superkondenzatora pri različitim ciklusima što također ukazuje na dobra kapacitivna svojstva. Iz navedenog je grafa moguće izračunati vrijednost specifičnog kapaciteta,  $C_s$  (F/g) pomoću relacija (18) i (19):

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta E} \quad (18)$$

$$C_s = \frac{C}{m} \quad (19)$$

Tablica 5.1. Vrijednosti izračunatih specifičnih kapaciteta za superkondenzator i hibridni superkondenzator

	$\Delta E / V$	$\Delta t / s$	$C / F$	$m / mg$	$C_s / F/g$
superkondenzator	1,76	24	$40,91 \cdot 10^{-3}$	2,03	20,15
hibridni superkondenzator	1,10	21	$57,27 \cdot 10^{-3}$	2,03	28,21

Hibridni superkondenzator rGO/rGO(20 % AC) papir ispitan je istim metodama kao i sastavljeni superkondenzator s time da je u ovom slučaju kao osnovni elektrolit korištena otopina  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$ , a vrijednost napona iznosi 2 V. U slučaju superkondenzatora osnovni elektrolit je  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , a napon iznosi 1,2 V. Prije početka procesa punjenja/pražnjenja, superkondenzator je ispitan metodom cikličke voltametrije. Dobiveni ciklički voltamogram prikazan je na *slici 4.12. a*). Superkondenzator je testiran tijekom 1000 ciklusa te iz navedenog grafa može zaključiti da su se vrijednosti struja nakon punjenja/pražnjenja značajnije smanjile u odnosu na one kod superkondenzatora. Također, formirao se strujni vrh na vrijednosti potencijala većoj od 1,5 V, koji je posljedica depozicije cinka na negativnoj elektrodi. Stoga, možemo zaključiti da se u ovom slučaju doista radi o hibridnom superkondenzatoru koji ne pokazuje idealno kapacitivno ponašanje. S obzirom da je mjerenje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno kod 0 V, odziv je kapacitivan (*Slika 4.12. b*)).

Ovisnost napona o vremenu tijekom pražnjenja hibridnog superkondenzatora pri različitim ciklusima prikazana je na *slici 4.13*. te u slučaju hibridnog superkondenzatora ovisnost nije idealno linearna kao što je to bio slučaj kod superkondenzatora. Bez obzira na to, očitane su približne vrijednosti promjene potencijala i vremena kako bi se izračunala vrijednost specifičnog kapaciteta iz ovisnosti napona o vremenu (*Tablica 5.1.*).

Osim iz ovisnosti napona o vremenu, specifični kapaciteti sastavljenih superkondenzatora izračunati su pomoću relacije (4) iz snimljenih cikličkih voltamograma sa *slika 4.10. a*) i *4.12. a*). Tako dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta prikazane su u *tablici 5.2*.

*Tablica 5.2.* Vrijednosti izračunatih specifičnih kapaciteta za superkondenzator i hibridni superkondenzator dobivene metodom CV

	$v / \text{V/s}$	$C / \text{F}$	$m / \text{mg}$	$C_s / \text{F/g}$
superkondenzator	0,05	$43,89 \cdot 10^{-3}$	2,03	21,62
hibridni superkondenzator	0,05	$64,52 \cdot 10^{-3}$	2,03	31,78

Usporedbom dobivenih vrijednosti specifičnih kapaciteta iz *tablica 5.1.* i *5.2.* vidljivo je određeno odstupanje, no u oba je slučaja specifični kapacitet hibridnog superkondenzatora veći od specifičnog kapaciteta superkondenzatora što je u skladu s očekivanjem.

## 6. ZAKLJUČAK

- Acetilensko crnilo je uspješno modificirano pomoću otopine sumporne kiseline pri povišenoj temperaturi što je dokazano formiranjem homogene suspenzije acetilenskog crnila u otopini GO. Ovaj je postupak omogućio formiranje homogenog sloja GO/AC na GC elektrodi.
- Priređene su rGO/AC elektrode koje su potom ispitane metodom cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Uz to, metodom CV provedena je depozicija cinka na rGO, rGO/10 % AC i rGO/20 % AC elektrodama koja je bila uspješna u sva tri slučaja. Površina elektrode s deponiranim cinkom zabilježena je optičkim mikroskopom.
- Uz veće koncentracije  $\text{ZnSO}_4$  istaložene su veće koncentracije Zn, dobivena je veća reverzibilnost elektrokemijskog odziva i manji je omski otpor te otpor prijelazu naboja. U otopini  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{ZnSO}_4$  istaloženo je više cinka na modificiranim elektrodama, nego na rGO elektrodi, dok kod ostalih koncentracija nisu dobivene značajne razlike.
- Ispitivanje površine optičkim mikroskopom pokazalo je da se tekstura elektroda značajno mijenja s dodatkom AC te da je najveća poroznost dobivena za elektrodu rGO/20 % AC.
- Uz elektrode, sintetiziran je i grafenski papir u kojem je AC homogeno raspoređen te su pomoću njega uspješno sastavljeni rGO (20 % AC)/rGO (20 % AC) papir superkondenzator i rGO(20 % AC)/rGO(20 % AC) papir hibridni superkondenzator u kojem je cink tijekom nabijanja taložen na katodi, a tijekom izbijanja se otapao.
- Da je elektrokemijska redukcija GO papira bila uspješna, potvrđeno je mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke čime je utvrđeno da vrijednost električne provodnosti za rGO iznosi  $9,10 \text{ S cm}^{-1}$ , dok za rGO/20 % AC iznosi  $6,58 \text{ S cm}^{-1}$ .

- Ispitivanjem sastavljenih superkondenzatora metodom cikličke voltametrije (CV) i praćenjem napona u vremenu izračunate su vrijednosti specifičnih kapaciteta za oba sustava. Vrijednosti specifičnog kapaciteta,  $C_s$  za superkondenzator kreću se od 20,15 do 21,62 F g<sup>-1</sup>, dok hibridni superkondenzator ima veći specifični kapacitet vrijednosti od 28,21 do 31,78 F g<sup>-1</sup>.

## 7. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA I KRATICA

### POPIS SIMBOLA

$A$  – aktivna površina elektrode,  $m^2$

$C$  – kapacitet kondenzatora, F

$C_s$  – specifični kapacitet, F/g

$E_s$  – specifična energija, Wh/kg

$P_s$  – specifična snaga, W/kg

$d$  – udaljenost između elektroda, m

$\varepsilon$  – dielektrična konstanta, F/m

$\varepsilon_0$  – dielektrična konstanta vakuuma, F/m

$m$  – udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi, nm

$E$  – potencijal, V

$E_{poč}$  – početni potencijal, V

$E_{kon}$  – konačni potencijal, V

$f$  – frekvencija, Hz

$I$  – jakost struje, A

$M$  – molarna masa, g/mol

$m_{el}$  – masa aktivnog materijala elektrode, g

$Q$  – naboj, C

$R$  – otpor,  $\Omega$

$R_{ct}$  – otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda/aktivni materijal,  $\Omega$

$R_{el}$  – otpor elektrolita,  $\Omega$

$R_p$  – polarizacijski otpor,  $\Omega$

$T$  – temperatura, °C

$t$  – vrijeme, s

$U$  – napon, V

$v$  – brzina promjene potencijala, V/s

$Z$  – impedancija,  $\Omega$

$Z''$  ( $Z_{im}$ ) – imaginarna komponenta impedancije,  $\Omega$

$Z'$  ( $Z_{re}$ ) – realna komponenta impedancije,  $\Omega$

$\gamma$  – masena koncentracija, g/l

$\kappa$  – 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

$d$  – debljina sloja, m

## POPIS KRATICA

AC – acetilensko crnilo

GO - grafenov oksid

rGO - reducirani grafenov oksid

GC – staklasti ogljik (*eng. glassy carbon*)

GP - grafenski papir

CV - ciklička voltometrija

CA – kronoamperometrija

CP - kronopotenciometrija

EIS - elektrokemijska impendancijska spektroskopija

OM - optički mikroskop

SHE - standardna vodikova elektroda

ZKE - zasićena kalomel elektroda

## 8. LITERATURA

1. E. P. Randviir; D. A.C. Brownson; C. E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Materials Today* 17, 2014., 426-432
2. S. Y. Toh; K. S. Loh; S. K. Kamarudin; W. R. Wan Daud: Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chemical Engineering Journal* 251, 2014., 422-434
3. M. Kralj, *Grafenska zemlja čudesa*, Institut za fiziku, Zagreb, 2010., 6-7
4. D. Sačer, *Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima*, Doktorski rad, FKIT, Zagreb 2018., 4-17
5. S. Pei; H. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50, 2012., 3210 – 3228
6. S. Szunerits; S. Peteu; R. Boukherroub, Peroxynitrite-Sensitive Electrochemically Active Matrices, *Peroxynitrite Detection in Biological Media*, 63-77
7. R. Kranjčec; N. Mesaroš, *Elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici*, Zagreb, 2019., str. 7
8. X. Feng; W.Chen; L.Yan, Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials, *RSC Adv.*, 2016., 80106-8011
9. M. Zhou; Y. Wang; Y. Zhai; J. Zhai; W. Ren; F. Wang; S. Dong, Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films, *Chem. Eur. J.* 15, 2009., 6116
10. Q. Li; X. Guo; Y. Zhang; W. Zhang; C. Ge; L. Zhao; X. Wang; H. Zhang; J. Chen; Z. Wang; L. Sun, Porous graphene paper for supercapacitor applications 33, 2017., 793-799
11. C. Valle's; J. D. Nunez; A. M. Benito; W. K. Maser, Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper, *Carbon* 50, 2012., 835-844
12. H. Chen; M. B. Muller; K. J. Gilmore; G. G. Wallace; D. Li, Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper, *Adv. Mater.* 20, 2008., 3557–3561
13. C. Yang; Y. Qing; C. Liu, Flexible graphene paper as a binder-free anode material for lithium ion batteries, *Adv. Mater. Res.* 1095, 2015., 333-340
14. R. Karthick; C. Fuming, Free-standing graphene paper for energy application: Progress and future scenarios, *Carbon* 150, 2019., 292-310



15. L. E. Blanc; D. Kundu; L. F. Nazar, Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries, *Science, Joule*, 4, 2020., 771-799
16. How does a lithium-Ion battery work? - <https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-in-context/how-does-a-lithium-ion-battery-work> (pristup 1.8.2022.)
17. G. Ljubek; M. Kraljić Roković, Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima, *Kem. Ind.* 68, 2019., 507–520
18. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, 2010., str. 391.
19. M. Božiković, *Ciklička voltametrij*a, FKIT, Zagreb, 2022.
20. P. Kurzweil, Electrochemical capacitors, u C. K. Dyer; P. T. Moseley; Z. Ogumi; D. A. J. Rand; B. Scrosati; J. Garche (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 1, 2009., 607–684
21. I. Šoić, Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu, *Diplomski rad*, FKIT, Zagreb, 2017., 15-16
22. E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007.
23. F. G. Thomas; G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, 2001., Australija, 52-54
24. K. Ivić, Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, *Završni rad*, FKIT, Zagreb, 2016., 14-15
25. M. Trnak, *Elektronska mikroskopija*, *Diplomski rad*, Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek, 2010.
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. I. 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. F. G. Thomas; G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, 2001., Australija, 52-54
29. M. Wissle, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, *Journal of Power Sources* 156, 2006., 142–150
30. J. A. Quezada-Renteria; C. O. Ania; L.F. Chazaro-Ruiz; J. R. Rangel-Mendez, Influence of protons on reduction degree and defect formation in electrochemically reduced graphene oxide, *Carbon* 149, 2019., 722-732

31. G. Wang; X. Sun; F. Lu; H. Sun; M. Yu; W. Jiang; C. Liu; J. Lian, Flexible Pillared Graphene-Paper Electrodes for High-Performance Electrochemical Supercapacitors, New York, USA, 8, 2012., 452 – 459
32. A. Ravlić, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2021.

## 9. ŽIVOTOPIS

Dora Lovrenčić [REDACTED] Nakon završene Osnovne škole Viktora Kovačića u Humu na Sutli, srednjoškolsko obrazovanje nastavlja u Srednjoj školi Pregrada, smjer opća gimnazija. Maturirala je 2018. godine te iste godine upisuje studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Tijekom studija, stručni praktični dio nastave odradila je na Institutu Ruđer Bošković, na Zavodu za fizičku kemiju u Laboratoriju za održivu i primijenjenu kemiju. Godine 2020. postaje članicom studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa te aktivno sudjeluje u projektu Boje inženjerstva i organizaciji raznih projekata.