

# Izrada anodnog materijala za cink - ionsku bateriju

---

Ravlić, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:149:458383>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**ZAVOD ZA ELEKTROKEMIJU**

**Anja Ravlić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj 2021.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Ravlić

Izrada anodnog materijala za cink – ionsku bateriju

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof. dr. sc. Zoran Mandić

Iva Movre Šapić, pred. dr. sc.

Zagreb, 14. srpanj 2021.

*Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, prenesenom znanju, nesebičnoj pomoći i strpljivosti tijekom izrade diplomskog rada. Veliko hvala za uloženi trud i vrijeme te jako ugodnu atmosferu tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

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

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je sinteza i ispitivanje reduciranog grafenovog oksida u troelektrodnom sustavu te sinteza i ispitivanje grafenskog papira. Cilj je bio dobiti materijal koji je pogodan za depoziciju cinka. U konačnici su izrađeni hibridni superkondenzatori koji su se sastojali od papira reduciranog grafenovog oksida (rGO) i reduciranog grafenovog oksida modificiranog s 20 % CNT. Tijekom polarizacije hibridnog superkondenzatora uspješno je deponiran/otopljen cink na negativnoj elektrodi. Karakteristike elektroda (rGO, rGO/10%CNT i rGO/20%CNT) su ispitane metodom cikličke voltametrije (CV), kronoamperometrije (CA) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) u troelektrodnom sustavu. Metodom CV provedena je depozicija cinka na rGO, rGO/10%CNT i rGO/20%CNT slojevima. Površine elektroda prije i nakon depozicije cinka okarakterizirane su optičkim mikroskopom (OM). Dobiveni rezultati pokazali su da poroznost sloja raste dodatkom CNT. rGO i rGO/20%CNT uzorci su izabrani za pripravu grafenskog papira i izradu hibridnog superkondenzatora. Ispitana je električna provodnost rGO papira i rGO/20%CNT papira koja je iznosila  $5,08 \text{ Scm}^{-1}$ , odnosno  $5,79 \text{ Scm}^{-1}$ . Karakteristike pripremljenih hibridnih superkondenzatora ispitane su metodom CV i EIS. Zabilježeni su strujni vrhovi koji odgovaraju taloženju/otapanju cinka. Specifične vrijednosti kapaciteta rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora kretale su se od 6,04 do 14,46  $\text{Fg}^{-1}$ , a (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora od 28,25 do 39,07  $\text{Fg}^{-1}$ .

**Ključne riječi:** ciklička voltametrija, cink, CNT, grafen, hibridni superkondenzator, rGO papir.

## SUMMARY:

In this work, the synthesis and testing of reduced graphene oxide in a three-electrode system as well as the synthesis and testing of graphene paper were performed. The goal was to obtain a material suitable for zinc deposition. Finally, hybrid supercapacitors containing reduced graphene oxide (rGO) paper and reduced graphene oxide modified with 20% CNT were assembled. During the polarization of the hybrid supercapacitor, zinc was successfully deposited/dissolved on the negative electrode. Electrode (rGO, rGO/10%CNT and rGO/20%CNT) characteristics were examined in three electrode system by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Zinc deposition on rGO, rGO/10%CNT and rGO/20% CNT layers was performed by the CV method. Electrode surfaces before and after zinc deposition were characterized by an optical microscope (OM). The obtained results showed that the porosity of the layer increases with the addition of CNT. rGO and rGO/20%CNT samples were selected for graphene paper synthesis. The electrical conductivity of rGO paper and rGO/20% CNT paper was found to be  $5.08 \text{ Scm}^{-1}$  and  $5.79 \text{ Scm}^{-1}$ , respectively. The characteristics of the prepared hybrid supercapacitors were examined by CV and EIS. Current peaks corresponding to zinc deposition/dissolution have been obtained. The specific capacitance values of the rGO paper/rGO paper hybrid supercapacitor ranged from 6.04 to  $14.46 \text{ Fg}^{-1}$ , and the values of the (rGO/20%CNT) paper/(rGO/20%CNT) paper hybrid supercapacitor ranged from 28.25 to  $39.07 \text{ Fg}^{-1}$ .

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

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Grafen.....	3
2.1.1. Struktura grafena.....	3
2.2. Grafitov i grafenov oksid.....	4
2.3. Elektrokemijska redukcija grafenovog oksida.....	6
2.4. Grafenski papir (GP).....	7
2.5. Uređaji za pohranu energije.....	8
2.5.1. Baterije.....	8
2.5.2. Superkondenzatori.....	11
2.6. Metodologija.....	16
2.6.1. Ciklička voltometrija (CV).....	16
2.6.2. Kronoamperometrija (CA).....	18
2.6.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	18
2.6.4. Optički mikroskop (OM).....	21
2.6.5. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke.....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Priprema GC/GO elektroda.....	23
3.2. Redukcija GO metodom kronoamperetrije.....	24
3.3. Karakterizacija elektrode prije i nakon depozicije cinka cikličkom voltametrijom.....	25
3.4. Ispitivanje elektrode elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	25
3.5. Ispitivanje elektrode optičkim mikroskopom.....	25
3.6. Dobivanje papira od grafenovog oksida (GO) metodom vakuum filtracije.....	26
3.7. Elektrokemijska redukcija sloja GO metodom kronoamperetrije.....	26
3.8. Ispitivanje električne provodnosti rGO papira.....	28
3.9. Izrada hibridnog superkondenzatora.....	29
3.10. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora metodom cikličke voltetrije (CV).....	30
3.11. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).....	30
4. REZULTATI.....	31
4.1. Priprema GC/rGO elektroda i depozicija cinka na GC/rGO elektrode.....	31
4.1.1. Ispitivanja provedena uz GO sintetiziran u laboratoriju.....	32
4.1.2. Ispitivanja provedena uz GO modificiran s 10 % CNT.....	35
4.1.3. Ispitivanja provedena uz GO modificiran s 20 % CNT.....	37
4.1.4. Karakterizacija metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	40
4.2. Karakterizacija površine optičkim mikroskopom.....	45
4.3. Sinteza i karakterizacija rGO papira.....	47
4.3.1. Sinteza rGO papira i rGO papira modificiranog s 20 % CNT.....	47
4.3.2. Debljina i električna provodnost rGO papira.....	48
4.4. Izrada i ispitivanje hibridnih superkondenzatora.....	49
4.4.1. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora rGO papir/rGO papir i (rGO/20 % CNT) papir/ (rGO/20 % CNT) papir hibridnog superkondenzatora.....	49
4.4.2. Ispitivanje (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	58
5. DISKUSIJA.....	61
6. ZAKLJUČAK.....	69
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	71
8. LITERATURA.....	73

9. ŽIVOTOPIS.....	75
-------------------	----



# 1. UVOD

Uređaje za pohranu električne energije karakteriziraju gustoća energije i gustoća snage. Gustoća energije je količina energije koju uređaj može pohraniti po jedinici volumena uređaja, dok je gustoća snage energije koju uređaj može predati trošilu u jedinici vremena po jedinici volumena uređaja. Glavni uređaju za pohranu električne energije su galvanski članci, odnosno baterije, i superkondenzatori. Baterije su izuzetno perspektivna tehnologija koja smanjuje ovisnost o fosilnim gorivima pružajući sredstva za pogon električnih vozila. Također, mogle bi olakšati integraciju obnovljivih izvora u električnu mrežu učinkovitim skladištenjem energije. Baterije karakterizira visoka gustoća energije te male dimenzije. S druge strane, nedostatak im je mala specifična snaga i visoka cijena proizvodnje. Mnogih čimbenici (cijene, sigurnosti, životni vijek) ograničavaju njihovu primjenu i diktiraju njihovu upotrebu u stacionarnom elektrokemijskom skladištenju energije gdje su niska cijena i trajnost važni čimbenici. Alternativne tehnologije baterija stoga su trenutno od značajnog interesa. Jedna od takvih alternativnih tehnologija su cink-ionske baterije (ZIB). ZIB nude veću sigurnost, ekološki su prihvatljivije i pristupačnije u usporedbi s litij-ionskim baterijama. Mehanizam za pohranu naboja u ZIB leži u migraciji  $Zn^{2+}$  iona između metala negativne elektrode (anode) i pozitivne elektrode (katode) materijala koji je sposoban ireverzibilno ugraditi  $Zn^{2+}$  ione. Ovoj tehnologiji u korist ide i veliki volumetrijski kapacitet cinka, izobilje i superiorna sigurnost u usporedbi s litijem i drugim metalima. Često se kombiniraju novi multivalentni katodni materijali, kao što je cink, s anodom na bazi ugljika koja djeluje kao superkondenzator.

S druge strane, superkondenzatori se ističu velikom specifičnom snagom koju mogu isporučiti. Osim toga, kod njih ne dolazi do faznih promjena aktivnog materijala, što je karakteristično za baterije, a elektrode ne sadrže teške metale poput nikla i olova te su ekološki prihvatljivi. Superkondenzatorima veliku prednost daje mehanizam za pohranu energije u kojem se naboj pohranjuje nabijanjem elektrokemijskog dvosloja što ne mijenja strukturu elektrode koja daje velik broj ciklusa punjenja/pražnjenja. Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koji mogu uskladištiti u usporedbi s galvanskim člancima, odnosno baterijama. Iz tog razloga razvijaju se takozvani hibridni superkondenzatori, u kojima se na elektrodi izrađenoj od cinka odvija faradejska reakcija, a na drugoj elektrodi izrađenoj od grafena odvija se kapacitivna reakcija pri čemu se skladištenje naboja u grafenu temelji na nabijanju/izbijanju elektrokemijskog dvosloja. U svrhu povećanja količine uskladištene energije kod superkondenzatora, između ostalog, koristi se grafen. Grafen obzirom na svoju strukturu ima veliku površinu te posjeduje izvanredna električna, toplinska i mehanička svojstva. Osigurava dobru električnu provodnost aktivnog materijala te visok

stupanj poroznosti, što značajno može povećati količinu uskladištene energije u odnosu na ostale ugljične materijale. Između ostalog, grafen ima potencijal za uporabu u elektronici kao savitljiv materijal. Ovo svojstvo vrlo je značajno zato što su savitljivi, odnosno fleksibilni elektronički uređaji posljednjih nekoliko godina privukli veliku pozornost. Materijali za tu uporabu zahtijevaju dobru elektronsku vodljivost, mehaničku fleksibilnost i visoku stabilnost. Jedan od takvih materijala je grafenski papir (GP). Grafenski papir je funkcionalan materijal koji djeluje kao vodič i strujni kolektor, ima izvrsna svojstva skladištenja naboja i veliku stabilnost tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja.

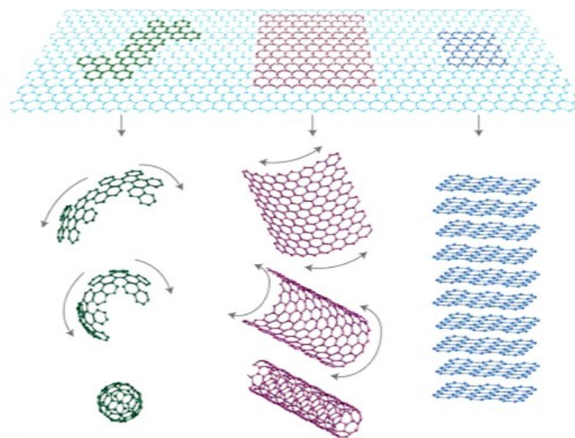
Svrha ovog rada bila je depozicija cinka na reduciranom grafenovom oksidu (rGO) kako bi takav sustav mogao poslužiti kao negativna elektroda u hibridnom superkondenzatoru. Dakle, svrha je bila prirediti cink-ionski hibridni superkondenzator u kojem su obje elektrode od rGO, no na jednu se prilikom elektrokemijske reakcije taloži, odnosno deponira cink. Također, cilj je bio ispitati utjecaj ugljikovih nanocijevi (CNT) na svojstva rGO pa su tako napravljena i ispitana dva hibridna superkondenzatora: rGO papir/rGO papir i (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir. Svojstva priređenih elektroda i hibridnih superkondenzatora određena su metodom cikličke voltometrije (CV), kronoamperometrije (CA) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te optičkim mikroskopom (OM) i mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke.

U oba hibridna superkondenzatora jedna elektroda pokazuje kapacitivno ponašanje, dok se na drugoj odvija faradejska reakcija, odnosno taloženje/otapanje cinka iz otopine  $ZnSO_4$ .

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Grafen

Grafen je jedan od dvodimenzionalnih ugljikovih nanomaterijala i posjeduje heksagonalnu strukturu koja se sastoji od  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika. Upravo takva struktura od monosloja  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika daje mu stabilnost. Osnovna je gradivna jedinica grafita u kojem su listovi grafena usporedno povezani slabim van der Waalsovima interakcijama u slojevitu strukturu. Grafen se, osim u grafitu, javlja i u fullerenu i ugljikovim nanocijevima. Obzirom na svoju strukturu grafen ima veliku površinu te posjeduje izvanredna električna, toplinska i mehanička svojstva. Iz tog razloga grafen ima široko područje primjene, od gorivnih ćelija, superkondenzatora i senzora sve do senzora, brojnih elektroničkih uređaja te u provedbi elektrokatalize. Unatoč svojim mnogobrojnim i izvanrednim karakteristikama, primjena mu je ipak ograničena poteškoćama koje se javljaju prilikom dobivanja čistih grafenskih slojeva bez defekata i sa smanjenom aglomeracijom. Otkriće, odnosno izolacija grafena, postignuto je 2004. godine tzv. metodom ljepljive trake, a za što je 2010. godine dodijeljena Nobelova nagrada za fiziku.<sup>1</sup>

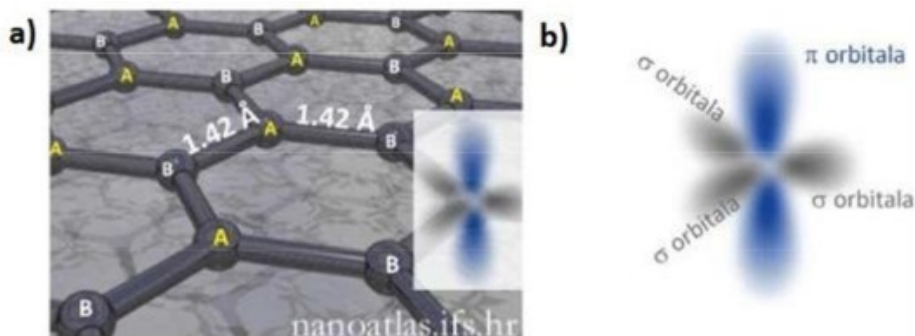


**Slika 2.1.** Grafen kao temeljni gradivni blok u grafitnim materijalima  $sp^2$  strukture: fuleren (lijevo), ugljikove nanocijevčice (sredina), grafen (desno)<sup>2</sup>

#### 2.1.1. Struktura grafena

Strukturu grafena lako je matematički opisati ukoliko uvedemo dvije trokutaste podrešetke, A i B (slika 2.2.). Podrešetke se sastoje od  $sp^2$  orbitala, odnosno  $\sigma$  orbitala (vezano stanje), a one čine najčvršću poznatu kemijsku vezu, što grafen čini najčvršćim materijalom. Slobodne p, odnosno  $\pi$ , orbitale se udružuju tako da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine. Obzirom da su A i B atomi ekvivalentni, odnosno identični ugljikovi atomi, proizlazi niz svojstava grafena koja ga čine

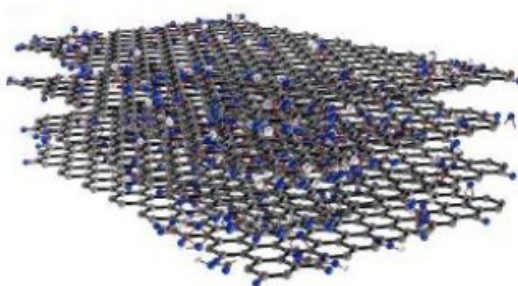
poželjnim i glavnim kandidatom za primjenu u elektronici, odnosno novom koncipiranju elektronske industrije koja će se bazirati na grafenu i njemu bliskim strukturama.



**Slika 2.2.** a) Nanometarska razina grafenska strukture i b)  $\sigma$  hibridne orbitale koje vežu atome unutar grafena te  $\pi$  orbitale koje mu daju privlačna svojstva<sup>3</sup>

## 2.2. Grafitov i grafenov oksid

Grafitov oksid otkriven je mnogo ranije nego grafen. 1859. profesor Brodie je prvi put eksperimentalno pripremio uzorak grafitovog oksida, koji je nazvao „grafitnom kiselinom”. Tijekom proteklih 150 godina neprestano se nastoje poboljšati dosadašnje metode sinteze grafitnog oksida kako bi se osigurale sigurnije i učinkovitije alternative. Grafitov oksid prvenstveno se sastoji od ugljikovih, kisikovih i vodikovih atoma. Uobičajen omjer ugljika i kisika je približni 1,5 do 2,5. Iako je metoda sinteze grafitnog oksida poznata gotovo 150 godina, točna kemijska struktura grafitovog oksida ostala je nedostižna za zajednicu grafena. Grafitov oksid je visoko oksidirani oblik grafita, ali s većim razmakom između slojeva uslijed prisutnosti funkcionalnih skupina s kisikom. Funkcionalne skupine s kisikom, osim što povećavaju razmak između slojeva, same slojeve čine hidrofilnima. Radi se o hidroksilnim, epoksidnim, karbonilnim i karboksilnim skupinama. Bazalna ravnina grafitovog oksida sadrži hidroksilne i epoksidne skupine, dok rubni dijelovi uglavnom sadrže karboksilne i karbonilne skupine.

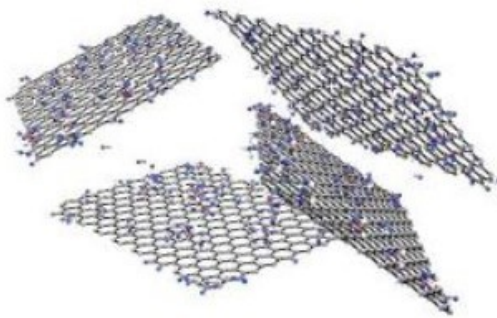


**Slika 2.3.** Shematski prikaz strukture grafitovog oksida

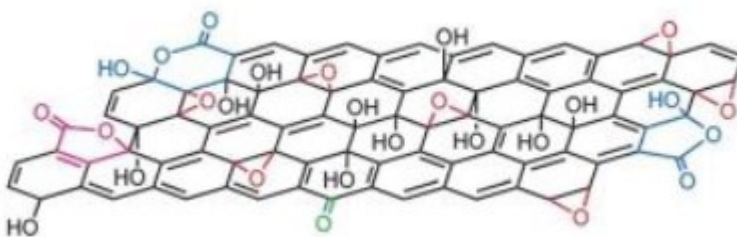
Oksidirani slojevi mogu se eksfolirati u vodi pod umjerenim ultrazvukom u cilju raslojavanja listova grafitovog oksida i dobivanja grafenovog oksida. Ako raslojeni listovi sadrže samo jedan ili nekoliko slojeva ugljikovih atoma, kao što je grafen, ti listovi se nazivaju grafen oksid (GO). Vrlo bitno svojstvo GO je to što može biti (djelomično) reduciran u grafen uklonjenjem kisikovih skupina i oporavkom konjugirane strukture koja je ključna za dobru električnu vodljivost.

Grafenov oksid je strukturno različit, ali kemijski sličan grafitovom oksidu. Glavna razlika između njih je broj slojeva. Grafitov oksid je višeslojan, dok grafenov oksid može biti monoslojan ili se može sastojati od nekoliko slojeva.<sup>4</sup>

GO se uglavnom priprema korištenjem modificirane Hummersove metode, pri čemu se oksidacija grafita u grafitov oksid provodi obradom grafita bez vode mješavinom koncentrirane sumporne kiseline, natrijevog nitrata i kalijevog permanganata.<sup>5</sup>



**Slika 2.4.** Shematski prikaz slojeva GO s kisikovih funkcionalnim skupinama



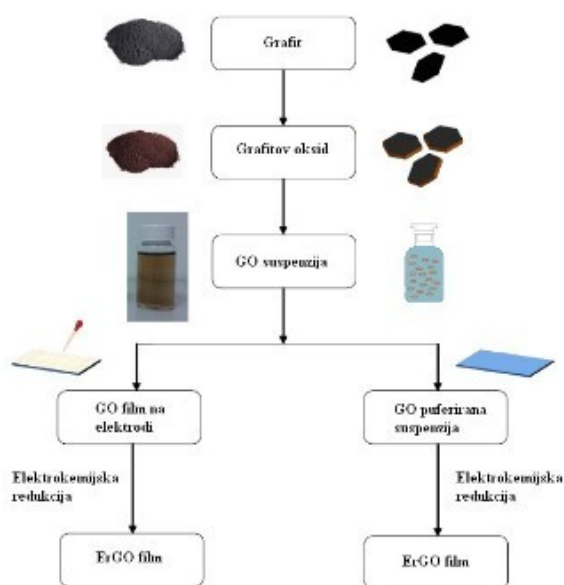
**Slika 2.5.** Shematski prikaz GO s kisikovim funkcionalnim skupinama

Zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina, grafenov oksid se lako dispergira u organskim otapalima, vodi i različitim krutim materijalima. Ovo svojstvo omogućuje mu kombiniranje s polimernim ili keramičkim materijalima kako bi se poboljšala njihova mehanička ili električna svojstva. Grafenov oksid djeluje kao električni izolator jer zbog kisikovih skupina u strukturi dolazi do formiranja defekata, odnosno  $sp^3$  hibridizirane strukture. Redukcijom grafenovog oksida uspostavlja se električna vodljivost. Svojstva grafenovog oksida mogu se mijenjati njegovom

funkcionalizacijom, a ona se može provoditi na nekoliko načina. GO se smatra prekursorom za sintezu grafena kemijskom, toplinskom ili mikrovalnom redukcijom.<sup>6</sup>

### 2.3. Elektrokemijska redukcija grafenovog oksida

Elektrokemijska redukcija jedna je od metoda redukcije grafenovog oksida. Ona omogućuje lakši, brži, ekonomičniji i ekološki prihvatljiv način za proizvodnju grafenskih materijala zadovoljavajuće kvalitete. Osim toga, elektrokemijski pristup je kontroliran i učinkovit način za uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina podešavanjem potencijala elektrode. Metoda se može provesti na dva načina: 1) u jednom koraku uključujući izravnu elektrokemijsku redukciju GO iz vodene koloidne suspenzije u prisutnosti puferskog elektrolita za proizvodnju tankog filma rGO na površini elektrode, te 2) u dva koraka uključujući prethodno taloženje GO na elektrodu prije procesa elektrokemijske redukcije (*Slika 2.6.*).



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

Elektrokemijska redukcija je ekološki prihvatljiva iz razloga što je elektron ekološki prihvatljiv redukcijski agens koji se lako kreće kroz vodljivi materijal pod utjecajem električnog polja. Osim toga, elektrokemijska redukcija može se provoditi pri sobnoj temperaturi korištenjem standardne elektrokemijske ćelije u prisutnosti vodene otopine pufera. Prilikom elektrokemijske redukcije boja GO mijenja se iz žuto-smeđe (GO) u crnu (rGO).

Elektrokemijska redukcija u jednom koraku može se provesti cikličkom voltametrijom, linearnom voltametrijom ili s konstantnim potencijalom u standardnom troelektrodnom sustavu pri sobnoj temperaturi. U ovom slučaju elektrokemijska redukcija dogodit će se kada GO listovi u blizini elektrode prihvate elektrone dajući netopljive rGO slojeve koji se vežu direktno na površinu elektrode. Dakle, radi se o elektrodepoziciji, a nju uzrokuje razlika u topljivosti između GO i rGO u vodenom elektrolitu. Dokazano je da elektrokemijska redukcija GO pri pH vrijednostima višim od 10,0 nije rezultirala taloženjem rGO filmova na površini elektrode iz razloga što su rGO filmovi topljivi u jako bazičnim medijima i postaju nestabilni pri pH vrijednostima iznad 11,0. Primjenom konstantnog potencijala tijekom određenog vremenskog perioda mogu se u potpunosti reducirati svi GO listovi u suspenziji. Kako se GO troši, tako se struja smanjuje približavajući se nuli prilikom završetka pretvorbe. Odabir odgovarajućeg potencijala i vremena presudan je za potpunu redukciju GO u rGO. Za razliku od metode konstantnog potencijala, CV metoda temelji se na linearnom variranju primijenjenog potencijala na radnoj elektrodi tijekom određenog raspona potencijala u polaznom i povratnom smjeru. Glavna prednost CV u usporedbi s metodom stalnog potencijala je u tome što CV pruža informacije o redoks potencijalima i reverzibilnosti reakcije.

S druge strane, kod elektrokemijske redukcije u dva koraka, najprije se tanak film GO nanese na površinu elektrode koja djeluje kao supstrat te se zatim suši kako bi se dobila elektroda obložena s GO. Elektroda s GO se potom podvrgava elektrokemijskoj redukciji korištenjem standardnog troelektrodnog elektrokemijskog sustava u prisutnosti elektrolita pri čemu nastaje rGO film na podlozi elektrode. GO film se može nanijeti na površinu izolirajuće podloge (npr. staklo) ili vodljive podloge (npr. staklasti ugljik, zlato, ITO). U slučaju izolirajuće podloge dodatna vodljiva podloga mora biti u kontaktu s GO.<sup>7</sup>

## 2.4. Grafenski papir (GP)

Grafen zbog svojih izvanrednih svojstava, kao što su mehanička tvrdoća, visoka optička propusnost, električna i toplinska vodljivost, toplinska i kemijska tolerancija, velik Youngov modul te netoksičnost ima potencijal za niz različitih primjena. Između ostalog, grafen ima potencijal za uporabu u elektronici kao savitljiv materijal. Ovo svojstvo vrlo je značajno zato što su savitljivi, odnosno fleksibilni elektronički uređaji posljednjih nekoliko godina privukli veliku pozornost. Naime, vrlo je komplicirano proizvesti fleksibilne, odnosno savitljive uređaje koji bi poslužili kao izvor energije, uglavnom zbog nedostatka pouzdanih materijala koji imaju kombinaciju dobre elektronske vodljivosti i mehaničke fleksibilnosti te posjeduju visoku stabilnost. Jedan od takvih materijala je upravo grafenski papir (GP) (*Slika 2.7.*).<sup>8</sup>

Grafenski papir je funkcionalan materijal koji djeluje kao vodič i strujni kolektor. Jedinstvena kombinacija njegovih svojstava čine grafenski papir obećavajućim materijalom u fleksibilnim uređajima za skladištenje energije.<sup>9</sup>



**Slika 2.7.** Grafenski papir (GP)<sup>10</sup>

Postoji nekoliko metoda sinteze rGO papira, a najčešće se koristi metoda vakuum filtracije. Metodom vakuum filtracije mogu se dobiti samostojeći grafenski slojevi. Metoda uključuje kemijsku redukciju pojedinačnih GO listova u rGO listove u vodenoj disperziji hidrazin hidrata nakon čega slijedi spomenuta protočna vakuumska filtracija. Na taj način dobiva se fleksibilan samostojeći rGO papir s visokom provodljivošću od oko 7200 S/m. Preduvjet za proizvodnju grafenskog papira je vrlo uzak raspon redukcijskih uvjeta izvan kojih se odvija nepovratna aglomeracija i taloženje rGO listova, a nakon toga je nemoguće dobiti homogeni papir. Drugi način dobivanja grafenskih filmova je najprije filtracija otopine GO pri čemu se dobiva GO film, a nakon toga redukcija dobivenog GO filma. Dobiveni GP sastoji se od pojedinačnih grafenskih listova složenih u trodimenzionalnu strukturu, koja je dobro vodljiva i mehanički fleksibilna. Sam GO papir je krut i jači od ostalih materijala nalik papiru, no on nema dobru električnu vodljivost za razliku od rGO. GP elektrode pokazuju izvrsna svojstva skladištenja naboja i veliku stabilnost tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja.<sup>11</sup>

## **2.5. Uređaji za pohranu energije**

### **2.5.1. Baterije**

Velika potražnja za ekonomičnim i održivim skladištenjem energije povećala se uslijed porasta zabrinutosti za okoliš i potrebe za smanjenjem emisija stakleničkih plinova. Baterije su izuzetno perspektivna tehnologija koja smanjuje ovisnost o fosilnim gorivima pružajući sredstva za pogon



električnih vozila. Također, mogle bi olakšati integraciju obnovljivih izvora u električnu mrežu učinkovitim skladištenjem energije. Idealna baterija, sastavljena od jeftinih i ekološki prihvatljivih materijala, sigurno bi pružila veliki reverzibilni kapacitet s dobrom brzinom rada u širokom rasponu radnih uvjeta. Međutim, niti jedan proizvod trenutno dostupan na tržištu ne može istovremeno zadovoljiti sve ove kriterije. Umjesto toga, moraju biti dizajnirani razni uređaji za pohranu energije koji udovoljavaju specifičnim zahtjevima različitih sustava. Jedan od takvih uređaja je litij-ionska baterija.

Litij-ionska baterija je uređaj za pohranu energije koji se koristi kao komercijalizirana baterija u cijelom svijetu kod prijenosnih elektroničkih uređaja. Baterije se koriste kao izvor energije za transport, kao i stacionarne uređaje, imaju veliku cikličku stabilnost i dugotrajnu uporabu. Litij-ionske baterije imaju visoku gustoću energije i snage te su vrlo lagane što ih čini vrlo poželjnim uređajima za pohranu energije.<sup>2</sup> Međutim, mnogih drugih čimbenici (cijene, sigurnosti, životni vijek) ograničavaju njihovu primjenu i diktiraju njihovu upotrebu u stacionarnom elektrokemijskom skladištenju energije gdje su niska cijena i trajnost važni čimbenici. Alternativne tehnologije baterija stoga su trenutno od značajnog interesa. Jedna od takvih alternativnih tehnologija su cink-ionske baterije. One nude veću sigurnost, ekološki su prihvatljivije i pristupačnije u usporedbi s litij-ionskim baterijama.<sup>12</sup>

#### **2.5.1.2. Cink-ionske baterije (ZIB)**

Cink se može koristiti kao elektroda u punjivim „vodenim” baterijama zbog svojeg iznimno visokog specifičnog kapaciteta od  $820 \text{ mAhg}^{-1}$  i niže cijene od litija. Nadalje, cink je metal koji može normalno funkcionirati u vodenom okruženju i kao takav se može koristiti u baterijama s vodenim elektrolitom, koji je jeftiniji i sigurniji od nevodenih/organskih elektrolita. Nadalje, jeftina sol, kao što je  $\text{ZnSO}_4$ , može se koristiti kao elektrolit u ZIB čime nudi sigurnost u odnosu na toksična, korozivna ili zapaljiva otapala. Cinkove elektrode pokazuju dobru reverzibilnost i veliki prenapon za razvoj vodika u kiselom okruženju. Unatoč svojim prednostima, javljaju se određeni problemi vezani za cink, a oni uključuju koroziju u kiselom mediju i formiranje dendrita. Vrlo je bitno pronaći rješenje za te probleme i omogućiti široku primjenu cinka.<sup>13</sup>

ZIB mogu ponuditi rješenje za mnogo problema koji se javljaju kod litij-ionskih baterija, kao što su zapaljiva priroda tekućih elektrolita za uporabu u litij-ionskim baterijama te visoki trošak izrade takvih ćelija. Velika prednost ZIB je uporaba vodenih elektrolita pri čemu neće doći do neželjenih posljedica. Mehanizam za pohranu naboja u ZIB leži u migraciji  $\text{Zn}^{2+}$  iona između metala negativne elektrode (anode) i pozitivne elektrode (katode) materijala koji je sposoban ireverzibilno umetnuti

$Zn^{2+}$  ione. Ovoj tehnologiji u korist ide i veliki volumetrijski kapacitet cinka, izobilje i superiorna sigurnost u usporedbi s litijem i drugim metalima. Iako bi mnogi alternativni multivalentni sustavi mogli ponuditi velike volumetrijske kapacitete, većina metalnih anoda pokazuje slabe elektrokemijske karakteristike u prisutnosti vode zbog stvaranja elektrokemijski inertnih nusproizvoda koji pasiviziraju površinu elektrode. Da bi se taj problem izbjegao, često se kombiniraju novi multivalentni katodni materijali s anodom na bazi ugljika koja djeluje kao superkondenzator. ZIB su jedne od rijetkih u kojima su metalne ćelije uspješno ugrađene u vodenom i nevodenom elektrolitu.

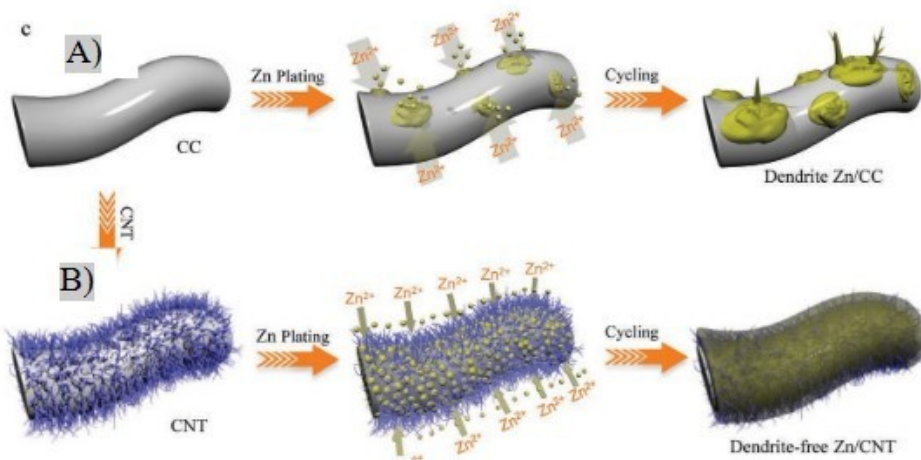
### **Dvovalentna priroda $Zn^{2+}$ iona**

Multivalentna tehnologija široko je istraživano područje u nadi da će se razviti baterije s visokim volumetrijskim gustoćama energije što je omogućeno prelaskom više elektrona po jednom ionu metala. Međutim, povećane elektrostatičke interakcije inhibiraju difuziju u čvrstom stanju te postoji malo materijala koji se mogu koristiti kao elektrode sposobnih za brzu, reverzibilnu interkalaciju multivalentnih iona. Iako dvovalentan  $Zn^{2+}$  ion karakterizira spora difuzija, pokazuje poboljšanu kinetiku u odnosu na „čvrsti” dvovalentni kation, kao što je  $Mg^{2+}$ . Osim spore difuzije u čvrstom stanju, interkalaciju multivalentnih iona mogu ometati značajne nemogućnosti otapanja na granici elektroda/elektrolit. Do ovog problema dolazi uslijed jakih Coulombovih interakcija između otopljenog iona i okolnog omotača otapala. Kod  $Zn^{2+}$  iona ove su komplikacije značajnije u nevodenim elektrolitima zbog povećane koncentracije parova kontaktnih iona i većeg otpora prijenosu naboja u odnosu na vodeni medij.<sup>12</sup>

### **Nedostaci cink - ionskih baterija (ZIB)**

Jedan od problema s kojima se cink suočava je stvaranje dendrita. Tvorba dendrita izazovan je i težak proces koji se događa na površini cinka. Prema literaturi, novonastali cink nastoji se taložiti na dislociranim područjima na površini elektrode. Ovdje se radi o linearno – difuzijskom kontroliranom procesu koji se mijenja u sferično – difuzijski proces. Dendriti su najčešće igličastog oblika i neprestano rastu na površini cinka. Rastom dendrita površina anode se povećava, a time i površina čitave baterije. Nakon određenog vremena dendriti dosežu katodu što može rezultirati kratkim spojem ili naglim padom kapaciteta blizu nule. Osim toga, dolazi do oštećenja baterije, a time inhibicija rasta dendrita postaje presudan kriterij. Prijašnja istraživanja dokazala su da se dendriti mogu uništiti malim prekomjernim punjenjem vodenih baterija generiranjem plina kisika

koji s dendritima reagira. Međutim, stvaranjem kisika troši se voda, odnosno vodeni medij, čime ova metoda nije poželjna. Oksidi nastali reakcijom cinka i kisika djeluju kao izolatori, odnosno stvara se pasivizirana površina cinka, što ima dodatne negativne učinke na svojstva baterije. Razvoj ZIB usporen je cink metalnom anodom koja „pazi” od nekontroliranog rasta dendrita i/ili „mrtvog” cinka. Kako bi se spriječili prethodni problemi, jedna od načina uključuje strukturalni dizajn, postavljanje zaštitnog sloja i optimizaciju sastava elektroda kako bi se produžio životni vijek cinkove anode. Na slici 2.8. shematski je prikazan rast dendrita na cinku za slučaj kada podloga elektrode nije modificirana (A) te kada je modificirana ugljikovih nanocijevima, CNT (B).<sup>14</sup>

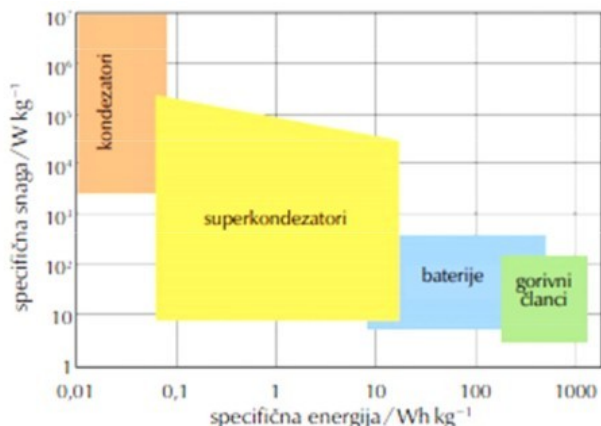


**Slika 2.8.** Shematski prikaz rasta dendrita na površini elektrode cinka koja: A) nije modificirana, B) je modificirana s CNT<sup>14</sup>

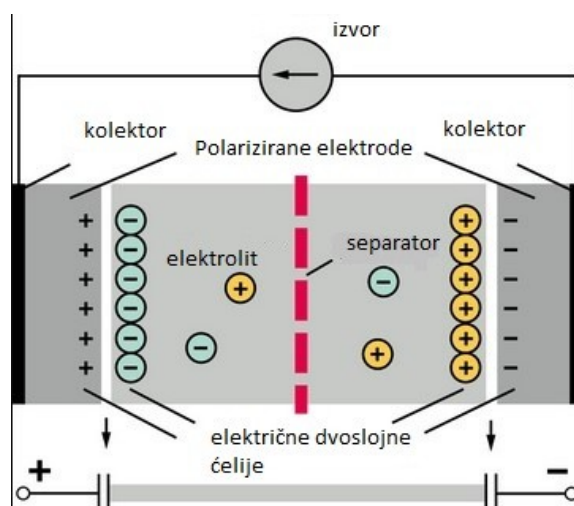
## 2.5.2. Superkondenzatori

Superkondenzatori su uređaji za pohranu električne energije, odnosno električnog naboja, a prema karakteristikama spadaju između klasičnih kondenzatora i baterija. Položaj superkondenzatora u odnosu na ostale elektrokemijske izvore električne energije vidi se u Ragoneovom dijagramu (Slika 2.9.). Superkondenzatori se nazivaju i elektrokemijskim kondenzatorima. Srodni su baterijama, sastoje se od negativne i pozitivne elektrode između kojih je separator, a koje su uronjene u elektrolit.<sup>2</sup> Elektrode su najčešće sastavljene od strujnog kolektora na koji je nanesen aktivni materijal. Ukoliko su elektrode načinjene od različitog materijala, govorimo o asimetričnim ili hibridnim superkondenzatorima.<sup>15</sup> Karakteristike superkondenzatora ovise o izboru elektrolita i mikrostrukturi elektrode. Superkondenzatori imaju visok kapacitet i gustoću snage, i to veću od baterija zbog kratkog puta difuzije i mehanizma za pohranu, a imaju i velike brzine pražnjenja.<sup>2</sup> Osim toga, kod njih ne dolazi do faznih promjena aktivnog materijala, što je karakteristično za baterije, a elektrode ne sadrže teške metale poput nikla i olova te su ekološki prihvatljivi.<sup>15</sup>

Superkondenzatorima veliku prednost daje mehanizam za pohranu energije u kojem se naboj pohranjuje nabijanjem elektrokemijskog dvosloja što ne mijenja strukturu elektrode koja daje velik broj ciklusa punjenja/pražnjenja (>100000). Kod superkondenzatora se tijekom punjenja/pražnjenja linearno mijenja napon superkondenzatora.<sup>2</sup>



Slika 2.9. Ragoneov dijagram<sup>16</sup>



Slika 2.10. Shematski prikaz superkondenzatora<sup>17</sup>

Materijal koji se komercijalno najviše upotrebljava za izradu superkondenzatora je aktivni ugljik, no sve više se istražuju pseudokapacitivni materijali. Oni imaju isti elektrokemijski odziv kao i aktivni ugljik, no princip skladištenja im je potpuno drugačiji. Naime, kod ugljika se skladištenje naboja temelji na formiranju elektrokemijskog dvosloja, dok se kod pseudokapacitivnih materijala skladištenje naboja temelji na faradejskim reakcijama.

Superkondenzatori imaju značajnu primjenu u automobilske industriji i u javnim prijevoznim sredstvima, gdje služe kao pomoćni izvor energije. Vrlo je važna njihova primjena u hibridnim električnim vozilima. Moguće ih je upotrebljavati kod različite prijenosne elektronike koja zahtijeva velike strujne impulse te za stabilizaciju napona u vjetroelektranama, mikromrežama i električnim uređajima.

Glavne karakteristike superkondenzatora su: specifični kapacitet,  $C_s$  (F/g), specifična energija,  $E_s$  (Wh/g) i specifična snaga,  $P_s$  (W/g). Kapacitet,  $C$  (F), sposobnost je kondenzatora da skladišti naboj i on je konstantan u određenom području napona. Superkondenzatori postižu kapacitete do nekoliko tisuća farada, a time i veću gustoću energije.

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

Iz toga slijedi:

$$(1)$$

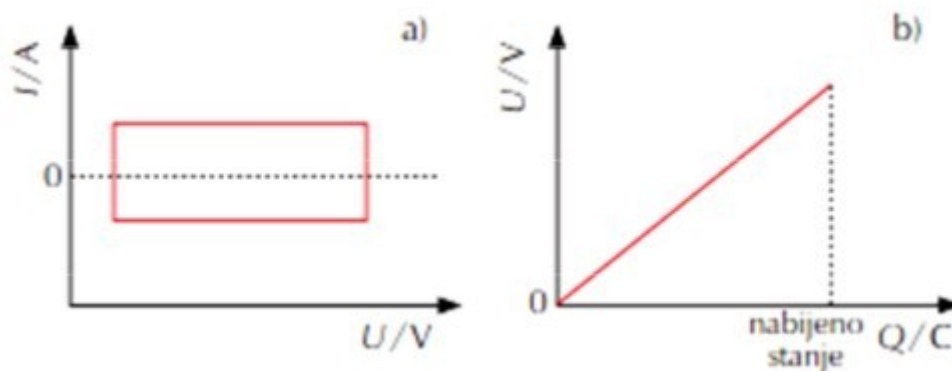
gdje je:  $C$  kapacitet kondenzatora (F),  $\epsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma (F/m),  $A$  aktivna površina elektrode ( $m^2$ ),  $d$  razmak između elektroda (m).

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

Iz toga slijedi:

$$C = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \left( \frac{A}{d} \right) \quad (2)$$

Iz jednadžbe (2) slijedi da je uz zadani dielektrik kapacitet veći što je veća aktivna površina elektroda, a razmak među njima manji. U slučaju superkondenzatora na svakoj od elektroda se formira elektrokemijski dvosloj unutar kojeg dolazi do razdvajanja naboja tako da se superkondenzator sastoji od dva serijski spojena kondenzatora. Prilikom formiranja elektrokemijskog dvosloja, vrijednost  $d$  se odnosi na debljinu dvosloja koja je nanometarskih dimenzija, što prema jednadžbi (2) znatno povećava aktivnu površinu elektrode, a to dodatno doprinosi povećanju kapaciteta. Konstantan potencijal znači da se naboj mijenja linearno s promjenom napona te da je struja konstantna u određenom području napona (*Slika 2.11.*)<sup>15</sup>



Slika 2.11. a) Ovisnost struje o naponu, b) ovisnost napona o naboju kod superkondenzatora<sup>15</sup>

### 2.5.2.1. Podjela superkondenzatora

Obzirom na mehanizam skladištenja naboja i elektrodni materijal, superkondenzatori se dijele na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore, pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore.<sup>15</sup>

Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (*engl.* Electric Double Layer Capacitor, EDLC) je poznat kao elektrostatički kondenzator gdje je naboj pohranjen na površini jako elektrokemijski aktivnih mjesta za adsorpciju iona na granici elektroda/elektrolit.<sup>2</sup> Na međufazi elektroda/elektrolit se formira elektrokemijski dvosloj, a tijekom procesa pražnjenja superkondenzatora dolazi do izbijanja akumuliranog naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Takva elektrostatska pohrana naboja omogućuje velike brzine procesa punjenja i pražnjenja koji se može odvijati stotinama tisuća puta bez znatnih promjena količine naboja s primijenjenim potencijalom. Materijali koji se upotrebljavaju za izradu ove vrste superkondenzatora temelje se na aktivnog ugljiku, ugljikovom aerogelu, ugljikovim nanocijevima, ugljikovim nanovlanknima te grafenu i njegovim derivatima.

Kod pseudokondenzatora se mehanizam za pohranu naboja odvija brzim i reverzibilnim redoks-reakcijama čiji je elektrokemijski odziv sličan onome koji se dobiva nabijanjem/izbijanjem elektrokemijskog dvosloja. Dobiva se linearna ovisnost naboja o naponu što inače nije karakteristika faradejskih reakcija. Ponašanje pseudokapacitivnih materijala posljedica je specifičnih svojstava tih materijala, odnosno termodinamike reakcija koje se odvijaju u materijalima. Najznačajniji predstavnici pseudokapacitivnih materijala su vodljivi polimeri (polianilin, polipirol, poli (3,4-etilendioksitiofen)) te oksidi prijelaznih metala kao što su  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Za razliku od dvoslojnih superkondenzatora, specifični kapaciteti pseudokondenzatora su veći, no specifična snaga i stabilnost su lošije. Kontinuirano se teži povećanju količine uskladištene energije, a navedeno se može postići kombinacijom različitih

materijala pri čemu se napon povećava, odnosno širi se područje potencijala unutar kojeg je određeni materijal aktivan. Povećanjem područja aktivnosti povećava se količina naboja, a time i energija.

Treća vrsta superkondenzatora je zapravo kombinacija prethodna dva, a naziva se hibridni superkondenzator. Hibridni superkondenzatori su asimetrični superkondenzatori u kojima je jedna elektroda napravljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem, a druga od materijala na kojem se odvija pseudokapacitivna reakcija. Kombinacijom različitih materijala povećava se količina uskladištene energije povećanjem potencijalnog područja u kojem je materijal aktivan. Nadalje, kombinacijom negativne elektrode od aktivnog ugljena i pozitivne elektrode od pseudokapacitivnog materijala javljaju se određeni efekti. Naime, pseudokapacitivan materijal nerijetko ima veći kapacitet te vrijedi  $(C+) \gg (C-)$  i u tom slučaju prema izrazu:

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

proizlazi da je  $C \approx C-$ . U slučaju dvoslojnog superkondenzatora iz izraza (3) proizlazi da je  $C = C-/2$ . Iz toga se zaključuje da će sama kombinacija dvije različite elektrode dovesti do ukupnog porasta kapaciteta.

Jedna od izvedbi hibridnih superkondenzatora temelji se na kombinaciji elektrode baterijskog tipa i elektrode superkondenzatora. Za elektrode koje se koriste u baterijama karakteristično je odvijanje redoks reakcije kod određenog potencijala, dok se kod pseudokapacitivnih elektroda u superkondenzatoru reakcija odvija u širokom području potencijala. Obzirom da jedna elektroda u ovom slučaju pokazuje ponašanje netipično za superkondenzatore, dobit će se karakteristika netipična za iste. Prvi takav uređaj patentirali su *Varakin i sur.* 1995. godine. Jedan od hibridnih superkondenzatora koji trenutno privlači pozornost je cink-ionski hibridni superkondenzator u kojem je negativna elektroda od cinka, a pozitivna elektroda od aktivnog ugljika.<sup>15</sup>

Metal-ionski hibridni superkondenzatori kombiniraju mehanizam pohrane energije karakterističan za konvencionalne superkondenzatore, a u to je uključena brza adsorpcija/desorpcija aniona, imehanizam karakterističan za baterije s faradejskim procesom praćenim interkalacijom/deinterkalacijom što premošćuju razliku između superkondenzatora i baterija. Metal-ionski hibridni superkondenzatori posjeduju veliku gustoću energije, a istovremeno posjeduju veliku gustoću snage i dobru stabilnost nakon većeg broja ciklusa punjenja/pražnjenja.

*Kang i sur.* su prvi put izvijestili o novoj vrsti hibridnih metal-ionskih superkondenzatora na osnovi cinkovog iona. Izrađen je korištenjem aktivnog ugljika kao katode, cinka kao anode i vodene otopine  $ZnSO_4$  kao elektrolita. Tom izvedbom postignute su maksimalne energetske gustoće od 84 Wh/kg, kao i izvrsna ciklička stabilnost s 91 %-tnim zadržavanjem kapaciteta tijekom 10000

ciklusa. Prednosti ovog hibridnog superkondenzatora su mnogobrojne, od ekološki prihvatljive elektrode, visoke sigurnosti i niske cijene cinka do niskog redoks potencijala od -0,76 V vs SHE, što ju je činilo izuzetno atraktivnim kandidatom za razvoj fleksibilnih sustava za skladištenje energije.<sup>18</sup>

Nedavno su *Liu i sur.* izvijestili o metodi prećinčanja za obradu obje elektrode za  $Zn^{2+}$  superkondenzator kojom su utvrdili kako predobrada elektroda učinkovito povećava specifični kapacitet. Osim toga, potvrdili su kako se eliminacijom metala cinka rješava problema dendrita u superkondenzatoru. U konačnici, ostvaren je fleksibilan kvazi-čvrsti hibridni superkondenzator. Za izradu ovog hibridnog superkondenzatora korištene su GNS/CNT/MnO<sub>2</sub> elektrode i elektrode s aktivnim ugljenom. Ovaj sustav pokazuje visoku specifičnu energiju od 41,5 Wh/kg i izvrsnu stabilnost ciklusa. Zadržava preko 81 % početnog kapaciteta nakon 10000 ciklusa pri 2 A/g. Također su izradili fleksibilan cink-ionski hibridni superkondenzator u kvazi-čvrstom stanju koristeći ZnSO<sub>4</sub>/MnSO<sub>4</sub>-ksantan gel elektrolit i jeftine kolektore struje od grafitnog papira. Dobiveni uređaj pokazuje izvrsnu fleksibilnost, dobru cikličku stabilnost i visoku gustoću energije od 3,13 mWh/cm<sup>3</sup> s gustoćom snage od 7 mW/cm<sup>3</sup>.<sup>19</sup>

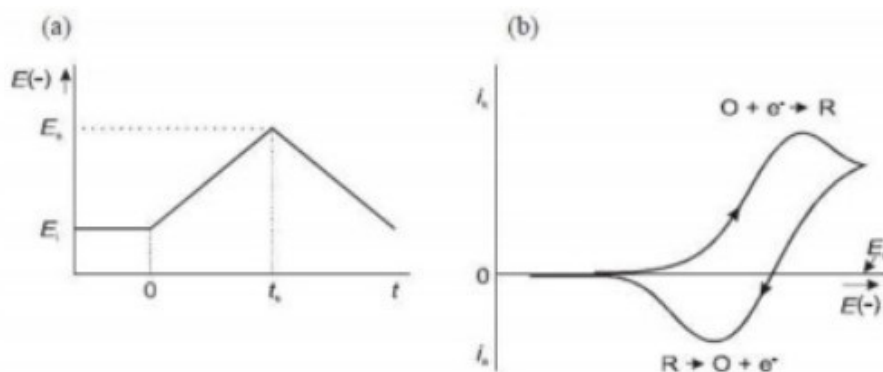
## 2.6. Metodologija

### 2.6.1. Ciklička voltometrija (CV)

Ciklička voltometrija je elektroanalitička metoda u kojoj je signal pobude električni napon, a signal odziva struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Naziv voltometrija dolazi od izraza voltamper-metrija.

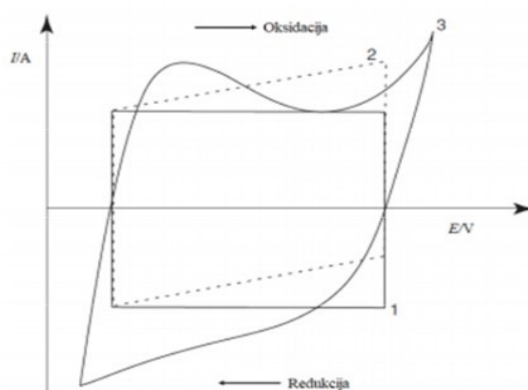
Ciklička voltometrija se temelji na linearnoj promjeni potencijala, od početnog,  $E_{poč}$ , do konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i obrnuto (*Slika 2.12.*). Na *slici 2.12. b*) prikazana je struja - potencijal,  $I-E$ , krivulja kao rezultat linearne trokutaste pobude prikazane na *slici 2.12. a*), a odnosi se na elektrokemijsku reakciju na elektrodi. Brzina promjene potencijala može se mijenjati, što znači da se mogu ispitivati elektrodne reakcije različite brzine – one spore i one brze.<sup>20</sup>





**Slika 2.12.** **a)** ovisnost potencijala o vremenu kao signal pobude u CV, **b)** ovisnost struje o potencijalu kao signal odziva u CV<sup>20</sup>

Metodom cikličke voltametrije bilježe se kapacitivne i faradejske struje. Kapacitivne struje su struje konstantne s promjenom potencijala. Takve struje pokazuju odziv pravokutnog oblika (*Slika 2.13.*). One nastaju uslijed formiranja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Superkondenzator će tijekom polarizacije dati odziv karakterističan za elektrokemijski dvosloj obzirom da se u njemu skladištenje naboja temelji na nabijanju dvosloja. U realnim sustavima zna doći do deformacije pravokutnog odziva, odnosno dolazi do kontinuiranog porasta struje s potencijalom, kao posljedica otpora nastalog prilikom nabijanja elektrokemijskog dvosloja. S druge strane, postoje materijali kod kojih je struja redoks reakcija konstantna s promjenom potencijala. Takvi materijali nazivaju se pseudokapacitivni materijali i kod njih su vrlo često uz kapacitivne struje prisutni i strujni vrhovi (*Slika 2.13.*).<sup>1</sup>



**Slika 2.13.** Ciklički voltamogram elektrode idealnog superkondenzatora (1), kondenzatora s unutarnjim otporom (2), pseudokapacitivnog materijala (3)<sup>21</sup>

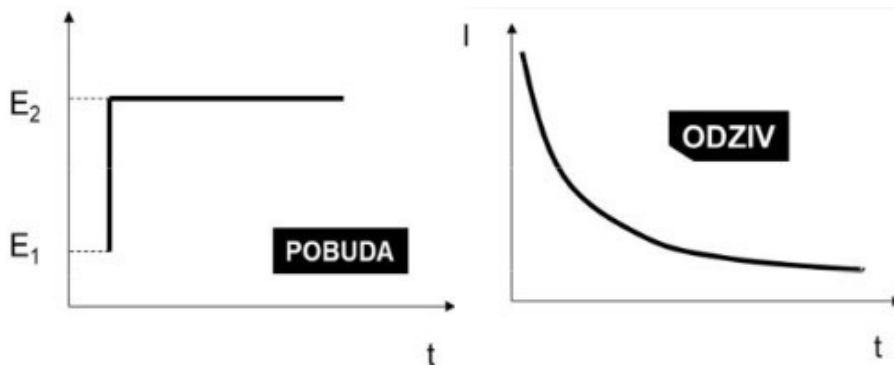
Iz cikličkog voltamograma prikazanog na *slici 2.13.* moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja, odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta prema izrazu:

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

gdje je  $C_s$  specifični kapacitet, F/g,  $I$  je struja, A,  $E_{poč}$  je početni potencijal, V,  $E_{kon}$  je konačni potencijal, V,  $v$  je brzina promjene potencijala, V/s,  $m_{el}$  je masa aktivnog materijala elektrode, g.<sup>1</sup>

### 2.6.2. Kronoamperometrija (CA)

Kronoamperometrija je elektrokemijska metoda kojom se elektroda pobuđuje skokovitom promjenom potencijala. Kao signal odziva dobiva se ovisnost struje o vremenu. Kronoamperometrija je metoda koja stvara velike struje koje eksponencijalno padaju tijekom vremena.  $E_1$  predstavlja potencijal pri kojem se ne odvija redoks reakcija, dok je potencijal  $E_2$  onaj pri kojem se redoks reakcija odvija. U slučaju da je potencijal  $E_2$  dovoljno velik, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. Strujni odziv u kronoamperometriji ovisit će o relativnom omjeru brzine izmjene naboja i brzine prijenosa mase elektroaktivne tvari do elektrode.<sup>22</sup>

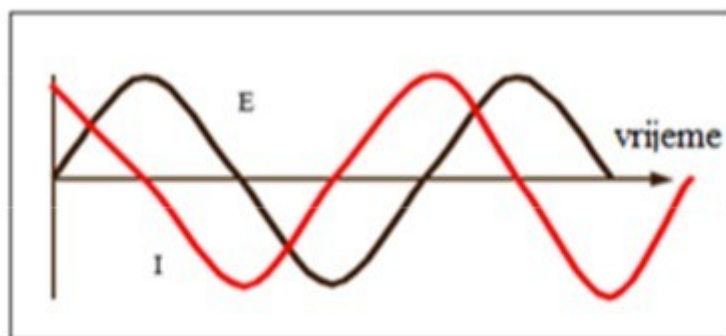


Slika 2.14. Signal pobude i signal odziva u CA<sup>22</sup>

### 2.6.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja za pobudu koristi izmjenične signale male amplitude u širokom području frekvencija. Ona se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Signal pobude u EIS metodi je sinusni val izmjeničnog napona s veličinom ( $E_0$ ) i frekvencijom ( $f$ ), a signal odziva su struja,  $I(f)$ , i fazni kut,  $\Phi(f)$ . Omjer između napona,  $E(f)$ , i struje,  $I(t)$ , naziva se impedancija,  $Z(f)$ , a ona je kompleksna veličina sastavljena od realne ( $Z_r$ ) i imaginarnе ( $Z_i$ ) komponente kao njihovog zbroja.

Na slici 2.15. nalazi se sinusoidalna krivulja potencijala,  $E$ , kroz strujni krug i rezultirajući (AC) strujni val,  $I$ . Dvije prikazane krivulje razlikuju se u amplitudi i fazi (pomaknute su u vremenu, odnosno izvan faze su).



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

Sinusoidalni val struje i potencijala može se opisati relacijom:

$$I(t) = A_I \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad (5)$$

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

U slučaju istosmjernih struja, frekvencija je jednaka nuli pri čemu je otpor definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (6)$$

S druge strane, u slučaju izmjeničnih struja, frekvencija nije jednaka nuli te analogna jednadžba glasi:

$$E = I \cdot Z \quad (7)$$

gdje je:

$E$  – potencijal (V)

$I$  – struja (A)

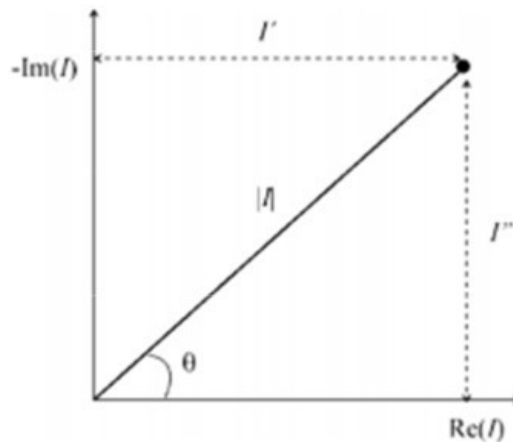
$R$  – otpor ( $\Omega \text{ m}^2$ )

$Z$  – Faradayska impedancija kao ekvivalent otporu kod istosmjerne struje ( $\Omega \text{ m}^2$ )

Ukoliko kroz strujni krug prolazi izmjenična struja, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite. Ukoliko se radi o kondenzatoru, valovi će biti izvan faze, a amplitude različite.

Vektorska analiza opisuje val pomoću njegovih amplituda i faznih karakteristika. Strujni vektor grafički se opisuje kao vektor definiran veličinom struje,  $I$ , faznim kutom,  $\varphi$ , te osima koje su definirane kao imaginarna ( $I''$ ) i realna ( $I'$ ) os.

Na slici 2.16. prikazana je vektorska analiza za rezultirajuću krivulju struje. Osi su definirane kao realna ( $I'$ ) i imaginarna ( $I''$ ) os.



**Slika 2.16.** Grafički prikaz vektora,  $I$ , opisanog realnom,  $I'$ , i imaginarnom,  $I''$ , koordinatom

Impedancijski vektor,  $Z$ , može se prikazati kao zbroj imaginarne ( $I''$ ) i realne ( $I'$ ) komponente:

$$Z(f) = Z_r(f) + i Z_i(f) \quad (8)$$

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (9)$$

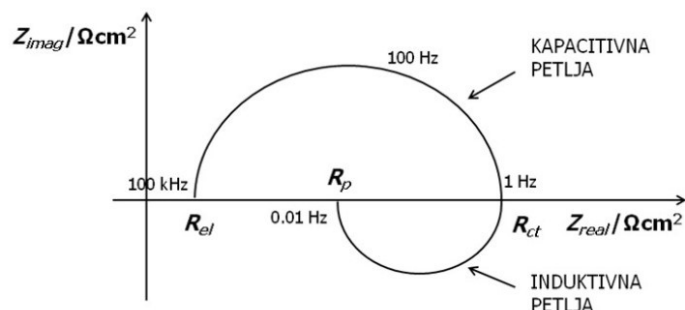
iz čega vidimo da su strujni vektor i vektor potencijala suma njihove imaginarne i realne komponente.

Fazni kut definiran je jednačinom:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (10)$$

Impedancijska mjerenja mogu se prikazati na dva načina: Bodeovim prikazom i Nyquistovim prikazom. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente o realnoj komponenti za svaku pobudnu reakciju. Dijagram se sastoji od induktivne i kapacitivne

petlje. Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , i faznog kuta,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije,  $f$ . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, dok na najvišim frekvencijama dominiraju Ohmski otpor i otpor elektrolita.



Slika 2.17. Nyquistov dijagram

Iz prikaza na slici 2.17. se vidi da je impedancija pri najvišim frekvencijama uvjetovana Ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ . Na nižim frekvencijama je uvjetovana otporu prijenosa naboja,  $R_{ct}$ , a na najnižim frekvencijama polarizacijskim otporom,  $R_p$ .<sup>23</sup>

#### 2.6.4. Optički mikroskop (OM)

Optički mikroskop je uređaj koji koristi dio elektromagnetskog spektra, odnosno vidljivu svjetlost. OM koristi snop vidljivog svjetla za povećanje slike jako malih predmeta. Snop svjetla osvjetljava predmet i prolazi kroz optički sustav mikroskopa pri čemu on daje uvećanu sliku istog. Optičkog sustav mikroskopa čine okular i objektiv. Svjetlost kojom je predmet osvjetljava prolazi kroz kondenzor koji služi za sabiranje zraka i usmjeravanje na uzorak kako bi on bio što bolje osvjetljen radi bolje slike. Svjetlost koja prolazi kroz uzorak ulazi potom u objektiv koji stvara uvećanu realnu sliku.

Mikroskopi se, između ostalog, međusobno razlikuju po moći razlučivanja, koja se izražava u nanometarskim ili mikrometarskim vrijednostima pri kojima se dvije točke mogu jasno odvojiti. Moć razlučivanja ovisit će o valnoj duljini svjetlosti.<sup>24</sup>

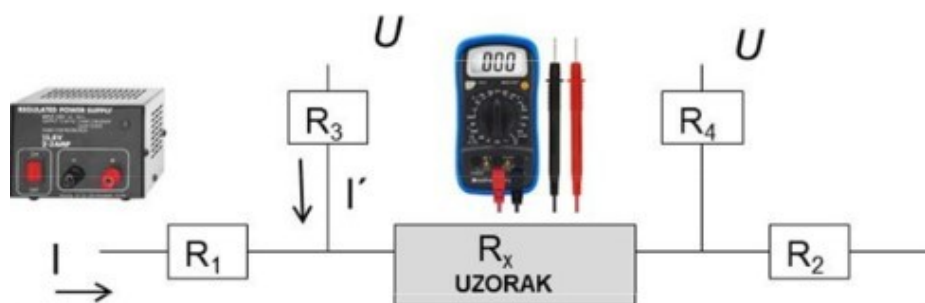
#### 2.6.5. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke

Metoda četiri točke standardna je metoda za proučavanje električnih svojstava krutina i tankih filmova te mjerenje njihove električne vodljivosti. Uzorak ne treba dodatno pripremati za mjerenje, a mjerenje je visoke točnosti.

Postoji mnogo načina mjerenja za konvencionalne sonde od četiri točke, a najčešći od njih je kolinearni način rada. Radi se o načinu koji koristi sondu s četiri metalna vrha, od kojih kroz dva vanjska vrha prolazi struja, a pad napona bilježi se između unutarnja dva vrha. Nužno je da su vrhovi u ravnoj liniji i jednake udaljenosti jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu.

Na slici 2.18. vidimo strujni krug koji zapravo predstavlja sondu. Struja,  $I$ , prolazi kroz uzorak, pri čemu dolazi do pada napona ( $R \cdot I$ ). Otpornici  $R_1$  i  $R_2$  predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Dolazi do pada napona  $R_1 I + RI + R_2 I$  tako da otpori kontakta mogu imati značajan utjecaj na procjenu vodljivosti uzorka.

Kada imamo četiri kontakta, voltmetar bilježi pad napona kao  $R_3 I' + R_x(I + I') + R_4 I'$ , gdje je  $I'$  struja u krugu voltmetra, a  $I$  struja između dva vanjska kontakta. U slučaju kad je  $I' \ll I$ , iz relacije pada napona proizlazi da će mjerenje nepoznatog uzorka biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu.



**Slika 2.18.** Ekvivalentan strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke

Kako bi se provelo mjerenje, sva četiri vrha uređaja dodiruju uzorak, a električna otpornost računa se iz izraza:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot R \quad (11)$$

gdje je  $d$  debljina sloja, m, a  $R$  je izmjereni otpor,  $\Omega$ .<sup>25</sup>

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

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (12)$$

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Priprema GC/GO elektroda

Disk elektrode od staklastog ugljika (GC), ( $A=0,07 \text{ cm}^2$ ), najprije su ispolirane glinicom, isprane redestiliranom vodom, odmašćene etanolom, ponovno isprane redestiliranom vodom i na kraju posušene.



**Slika 3.1.** Disk elektrode od staklastog ugljika

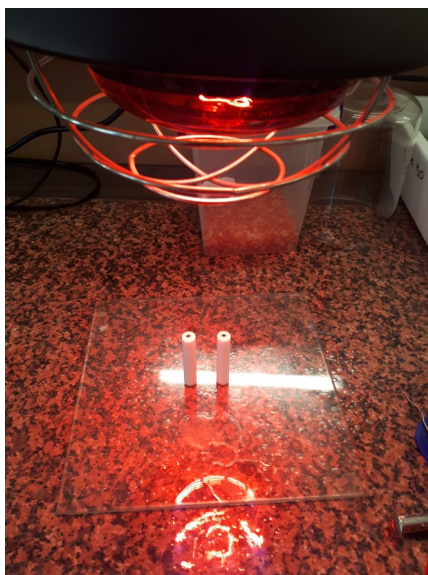
Na očišćene i odmašćene elektrode nakapane su otopine GO sintetiziranog u laboratoriju, koncentracije  $\gamma=3,36 \text{ mg/ml}$ .

Razlikujemo tri slučaja:

- a) otopina GO sintetiziranog u laboratoriju,
- b) suspenzija GO i 10 % ugljikovih nanocijevi (CNT),
- c) suspenzija GO i 20 % ugljikovih nanocijevi (CNT).

Otopine GO s ugljikovim nanocijevima (CNT) najprije su pripravljene suspendiranjem CNT u otopini GO u ultrazvučnoj kupelji. Od svake otopine nakapano je  $20 \mu\text{l}$  na središnji dio disk elektrode (staklasti ugljik) koji je hidrofilan, dok je teflonski dio hidrofoban pa se otopina razlijeva samo po staklastom ugljiku.

Nakon nakapavanja GO na elektrode, iste su sušene pod IR lampom 30 min.



**Slika 3.2.** Sušenje GC/GO elektroda pod IR lampom

### **3.2. Redukcija GO metodom kronoamperometrije**

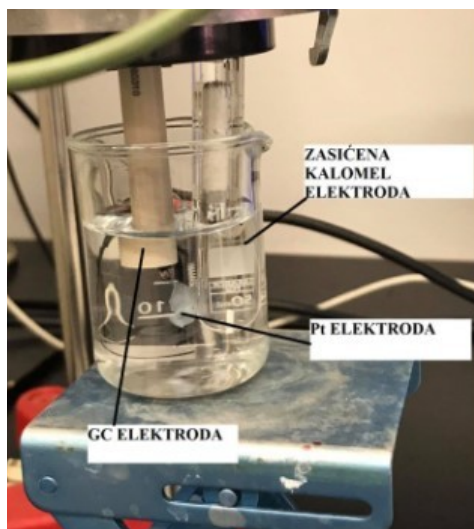
Nakon sušenja pod IR lampom i hlađenja elektroda pristupilo se redukciji GO slojeva bez CNT, s 10 % CNT i s 20 % CNT na GC elektrodi.

Sva mjerenja provodila su se u troelektrodnom sustavu koji se sastoji od: radne elektrode (GC), protuelektrode (Pt) i referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda, ZKE) te pri sobnoj temperaturi.

Kemikalije korištene za pripremu otopina su:  $\text{ZnSO}_4$ , KCl, otopina GO sintetizirana u laboratoriju, suspenzije GO i 10 % CNT te GO i 20 % CNT.

Redukcija se provodila u 0,1 M otopini KCl metodom kronoamperometrije pri čemu je nakon svake redukcije snimljen odziv metodom cikličke voltametrije. Radi poboljšanja redukcije, u otopinu 0,1 M KCl nakapano je nekoliko kapi amonijaka koji je povećao lužnatost otopine (pH=9-10). Kronoamperometrija se provodila u rasponu potencijala od 0 do -1,4 V u trajanju od 60 sekundi.





**Slika 3.3.** Troelektrodni sustav za redukciju sloja GO na GC elektrodi

### **3.3. Karakterizacija elektrode prije i nakon depozicije cinka cikličkom voltametrijom**

Depozicija cinka provedena je metodom cikličke voltametrije na rGO/GC elektrodama. Provedeno je više ciklusa depozicije/otapanja cinka. Kao elektrolit korištena je 0,1 M otopina  $ZnSO_4$ .

Metodom cikličke voltametrije karakterizirani su rGO, rGO/10%CNT i rGO/20%CNT slojevi na GC elektrodama prije i nakon depozicije cinka. Ispitivanja su provedena u 0,1 M otopini KCl i 0,1 M otopini  $ZnSO_4$  u području potencijala od -0,8 V do 0,8 V uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s.

### **3.4. Ispitivanje elektrode elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom**

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom karakterizirane su rGO elektrode u slučaju kad je na elektrodi bio GO, GO s 10 % CNT i GO s 20 % CNT. EIS metodom elektroda je ispitivana prije redukcije i nakon redukcije u otopini KCl, prije i nakon depozicije cinka u otopini  $ZnSO_4$  te ponovno u otopini KCl nakon depozicije cinka. Mjerenja su provedena pri potencijalu od 0 V u širokom rasponu frekvencija od  $10^5$  do  $10^{-2}$  Hz i uz izmjeničnu komponentu napona od  $\pm 5$  mV. Ispitivanje je provedeno pomoću PalmSens potenciostat/analizator impedancije.

### **3.5. Ispitivanje elektrode optičkim mikroskopom**

Površine GO, GO/10%CNT, GO/20%CNT, rGO, rGO/10%CNT, rGO/20%CNT elektroda prije i nakon depozicije cinka snimljene su optičkim mikroskopom DinoLite.

### **3.6. Dobivanje papira od grafenovog oksida (GO) metodom vakuum filtracije**

Priprema sloja GO provodila se metodom vakuum filtracije prethodno pripremljene otopine GO na filter papiru. Vrsta filter papira/membrane je polietersulfonska (PES) membrana veličine pora 0,1 mikrom (1545-47-N) proizvođača Satorius Stedim Biotech. Polietersulfonske membrane koriste se za opće namjene te pružaju izvrsna svojstva zbog toga što ne pokazuju hidrofilne i hidrofobne interakcije. Te membrane obično se koriste zbog niskog onečišćenja filtrata, iznimnog fluksa i širokog raspona pH.

Papir od GO izrađen je tako da je u Büchnerov lijevak nakapano 6,00 ml otopine laboratorijski sintetiziranog GO, masene koncentracije 3,36 g/l čime je dobiven deblji GO papir. Također je napravljen papir od laboratorijski sintetiziranog GO s 20 % CNT na isti način.



**Slika 3.4.** Aparatura za vakuum filtraciju

### **3.7. Elektrokemijska redukcija sloja GO metodom kronoamperometrije**

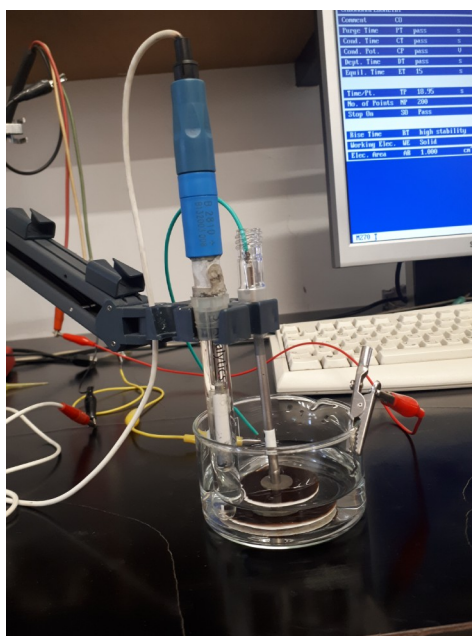
Tijekom elektrokemijske redukcije slojeva GO i GO/20%CNT u elektrokemijski reducirani GO (rGO) kao elektrolit je služila otopina KCl molarne koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Elektrokemijska redukcija provedena je elektrokemijskom metodom kronoamperometrije u 0,1 M otopini KCl u koju je dodano nekoliko kapi 25 % otopine NH<sub>3</sub> kako bi se postigao pH otopine 10. Kronoamperometrija se provodila u više ciklusa uz zadani potencijal od -1,4 V. Točnije, kronoamperometrija GO papira provodila se u 6 ciklusa, a GO papira s 20 % CNT provodila se u 3 ciklusa.

Aparatura i troelektrodni sustav korišteni za redukciju GO sastojali su se od:

- osobnog računala
- potenciostata: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- programa za kronoamperometriju, model 270
- elektrokemijske ćelije – troelektrodnog sustava

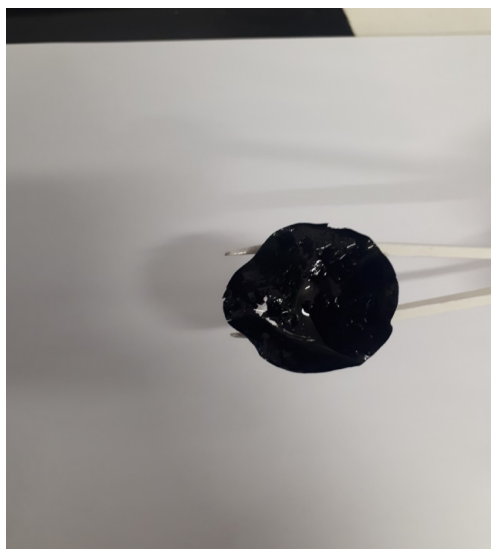
Troelektrodni sustav sastojao se od:

- radne elektrode: Ti štap ( $d=0,5$  cm,  $l=9$  cm)
- protuelektrode: platinska žica
- referentne elektrode: zasićena kalomel elektroda (ZKE)



**Slika 3.5.** Troelektrodni sustav za elektrokemijsku redukciju sloja GO

Strujni kolektor od Ti korišten za elektrokemijsku redukciju prije sinteze polirana je brusnim papirom različite tvrdoće: 240, 320, 400 i 800. Nakon poliranja isprana je redestiliranom vodom i odmašćena etanolom.



**Slika 3.6.** Reducirani grafenski papir

Nakon redukcije rGO papir je najprije ispran u redestiliranoj vodi, a nakon toga pažljivo uklonjen s filter papira na kojem se nalazio tijekom redukcije. Dio grafenskog papira korišten za izradu hibridnog superkondenzatora stavljen je prije ispitivanja u otopinu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a potom u otopinu  $\text{ZnSO}_4$ .

### **3.8. Ispitivanje električne provodnosti rGO papira**

Električna provodnost rGO papira izračunata je iz rezultata dobivenih mjerenjem električnih otpora navedenih papira. Mjerenje je provedeno pomoću uređaja Keysight 34461A, koji je prikazan na slici 3.8. Radi se o takozvanoj metodi četiri točke pri kojoj sva četiri vrha sonde ravnomjernim pritiskom ostvaruju ravnomjerni kontakt s ispitivanim materijalom, a na uređaju se očitava izmjereni otpor. Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi.

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



**Slika 3.7.** Mikrometar



Slika 3.8. Uređaj za mjerenje otpora rGO papira

### 3.9. Izrada hibridnog superkondenzatora

Hibridni superkondenzatori pripremljeni su od prethodno reduciranih rGO i rGO/20%CNT papira koji su izrezani na manje dijelove kako bi što bolje prijanjali uz metalne pločice, odnosno elektrode.

Materijal potreban za sastavljanje superkondenzatora:

- rGO i rGO/20%CNT papir
- niklene pločice – strujni kolektori
- separator (staklena vlakna)
- elektrolit (0,1 M otopina  $ZnSO_4$ , 0,5 M otopina  $ZnSO_4$  i 0,1 M otopina  $Na_2SO_4$ )
- stezaljka
- parafilm

Izrezani manji dijelovi papira prije sastavljanja u superkondenzator najprije su stajali u otopini  $Na_2SO_4$ . Masa aktivnog rGO papira iznosila je 0,520 mg, a masa aktivnog rGO/20%CNT papira iznosila je 0,948 mg. Izrezana su i dva separatora dimenzija nešto većih od metalnih pločica, odnosno elektroda, kako bi se izbjegao kontakt između istih.

Jedan grafenski papir prenesen je direktno na jednu Ni elektrodu, a drugi na drugu Ni elektrodu, odnosno pločicu, a između njih je postavljen separator. Separator je također navlažen elektrolitom. Sve je umotano u parafilm kako bi se zadržala vlažnost papira i separatora. Sastavljeni hibridni superkondenzator učvršćen je stezaljkom kako bi se osigurao dobar kontakt na međufazi strujnog kolektora i rGO papira te kako bi se smanjila udaljenost između elektroda.

Tako pripremljeni hibridni superkondenzator spojen je na potenciostat PalmSens, pomoću žica koje su spojene na metalne pločice, te podvrgnut mjerenju.



Slika 3.9. rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator

### **3.10. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora metodom cikličke voltimetrije (CV)**

Ispitivanje metodom cikličke voltimetrije provedeno je na PalmSens potenciostatu. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava, odnosno hibridnog superkondenzatora, provodilo se pri:

- rasponu potencijala: 0 V – 0,8 V; 1,0 V; 1,2 V; 1,6 V; 2,0 V; 2,3 V
- brzinama promjene potencijala od 50 mV/s i 10 mV/s.

Ispitivanja su se provodila u sljedećim otopinama: 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M ZnSO<sub>4</sub> i 0,5 M ZnSO<sub>4</sub>.

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

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristila se za ispitivanje hibridnog superkondenzatora pri naponu od 0 V, u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz i uz izmjeničnu komponentu napona od  $\pm 5$  mV. Ispitivanje je provedeno uz PalmSens potenciostat/analizator impedancije.

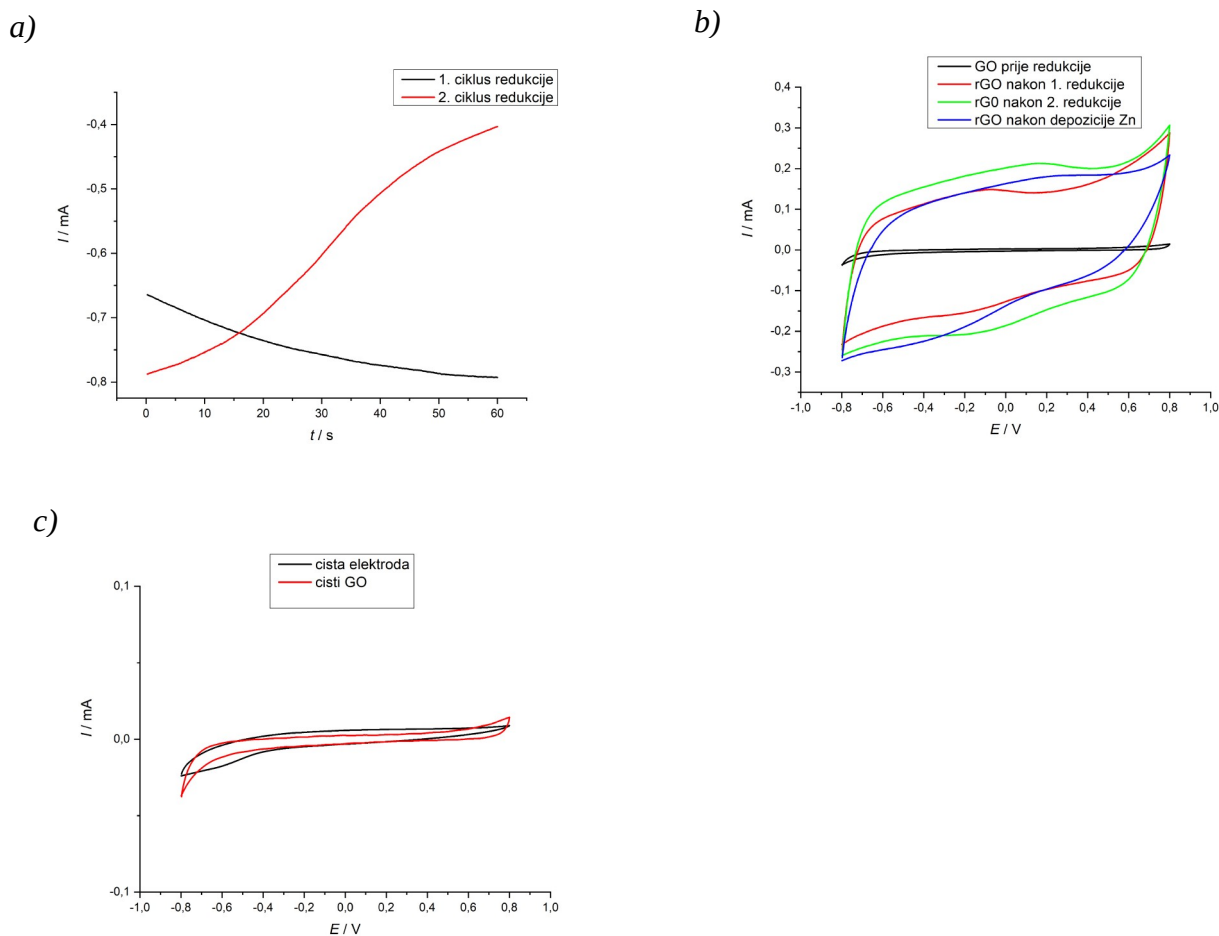
## **4. REZULTATI**

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

Ispitivanja su provedena s elektrodom od staklastog ugljika (GC, glassy carbon) koji je ugrađen u teflonski disk. Površina teflona je hidrofobna te dolazi do razlijevanja otopine GO samo na staklastom ugljiku. Korištene su tri takve elektrode, pri čemu je na jednu nakapan čisti GO, na drugu GO s 10 % CNT, a na treću GO s 20 % CNT. Ukupno je nanoseno 20  $\mu$ l od svake otopine GO. Nakon što su elektrode pripremljene, provedena su ispitivanja u troelektrodnom sustavu.

## 4.1.1. Ispitivanja provedena uz GO sintetiziran u laboratoriju

### 4.1.1.1. Ciklička voltametrija i kronoamperometrija



**Slika 4.1. a)** Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja na GC elektrodi u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KCl pri  $-1,4 \text{ V}$ ; **b)** ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode; **c)** ciklički voltamogrami GC/GO elektrode i ciklički voltamogram za čistu elektrodu,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

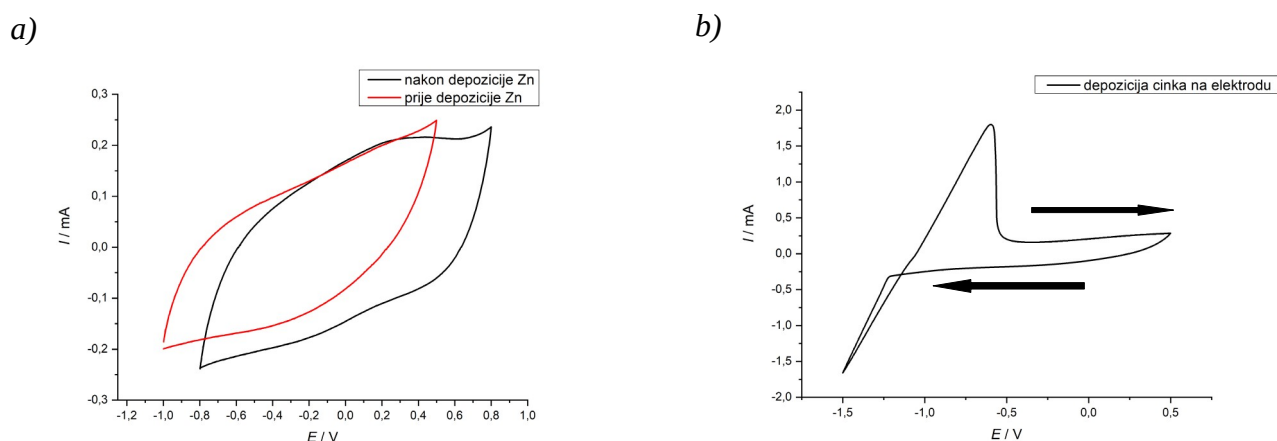
Na slici 4.1. a) prikazan je kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO sloja na GC elektrodi u  $0,1 \text{ M}$  otopini KCl ( $\text{pH}=10$ ). Katodna polarizacija provodila se pri potencijalu od  $-1,4 \text{ V}$  tijekom dva ciklusa u trajanju od 60 sekundi. U drugom ciklusu (crvena krivulja) redukcije struje su bile puno veće nego u prvom ciklusu, a razlog tome je porast vodljive površine u prvom ciklusu redukcije GO sloja. Također, u prvom ciklusu redukcije, vrijednost struje postepeno raste, dok se u drugom ciklusu redukcije smanjuje. Struja raste, odnosno opada, sve dok ne postigne određenu konstantnu vrijednost u vremenu. Dobivena struja posljedica je redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.



Na *slici 4.1. b)* prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s. Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje manje struje u cijelom području potencijala u odnosu na ostale odzive. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala i ne variraju značajno s promjenom potencijala. Uočava se nagli porast struje u polazu pri čemu se pojavljuje blago izražen strujni vrh na oko -0,1 V nakon čega struja značajno ne varira do konačnog potencijala od 0,8 V. U katodnom dijelu krivulje uočavaju se formirani strujni maksimumi slični anodnom, a reverzibilnost reakcije je dobra jer je katodni dio krivulje zrcalna slika anodnog dijela. Nakon drugog ciklusa redukcije (zelena krivulja) uočene su veće vrijednosti struje te je skok struje u polazu nagliji u odnosu na prvi ciklus redukcije. Slabo izraženi strujni vrh postiže se tek na oko 0,2 V, dok se maksimalna vrijednost struje postiže na oko 0,8 V. Plava krivulja odnosi se na rGO nakon depozicije cinka iz čega vidimo kako je došlo do smanjenja struje u odnosu na prethodna dva slučaja. Također, dolazi do usporenog skoka struje u odnosu na prethodna dva slučaja te smanjene reverzibilnosti reakcije.

*Slika 4.1. c)* prikazuje ciklički voltamogram GC/GO elektrode i ciklički voltamogram čiste elektrode bez sloja GO snimljeni pri brzini promjene potencijala od 50 mVs<sup>-1</sup>. Navedene dvije krivulje gotovo se preklapaju te nema značajne promjene struje s potencijalom u cijelom području.

### 4.1.1.2. Depozicija cinka

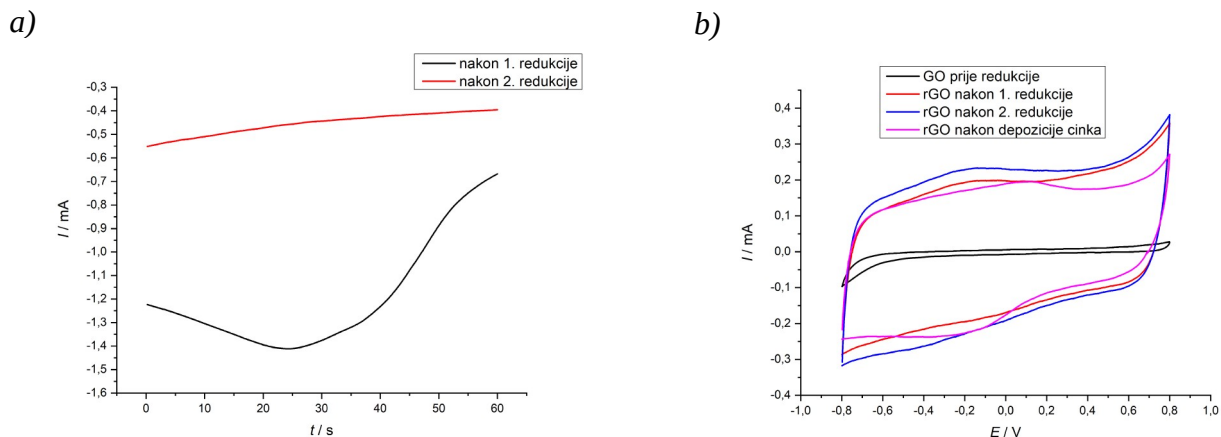


**Slika 4.2. a)** Ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode u otopini ZnSO<sub>4</sub> prije i nakon depozicije cinka na elektrodu; **b)** ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO elektrodu u otopini ZnSO<sub>4</sub>,  $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$

Na slici 4.2. a) prikazani su ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode prije i nakon depozicije cinka na elektrodu. Iz prikazanog vidimo da je vrijednost maksimuma krivulje veća prije depozicije, nego nakon depozicije cinka i javlja se ranije u odnosu na krivulju koja pokazuje stanje nakon depozicije cinka, i to na otprilike 0,4 V. Obje krivulje pokazuju značajnu ireverzibilnost reakcija. Na slici 4.2. b) prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO elektrodu. Od polaznog potencijala vrijednosti 0,5 V do potencijala od otprilike -1,25 V struja se ne mijenja značajno, odnosno gotovo je jednaka nuli, a nakon što potencijal prijeđe vrijednost od -1,25 V, dolazi do naglog linearnog rasta struje. Linearni porast struje odgovara redukciji Zn<sup>2+</sup> iona iz 0,1 M otopine ZnSO<sub>4</sub>. Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,5 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se nakon potencijala od -1,2 V javljaju anodne struje i formira se anodni strujni vrh na oko -0,6 V, koji odgovara otapanju cinka. Vrijednost struje u toj točki iznosi 1,8 mA. Anodni strujni vrh daje informaciju o količini istaloženog, odnosno reduciranog cinka na GC/rGO elektrodi.

## 4.1.2. Ispitivanja provedena uz GO modificiran s 10 % CNT

### 4.1.2.1. Ciklička voltametrija i kronoamperometrija



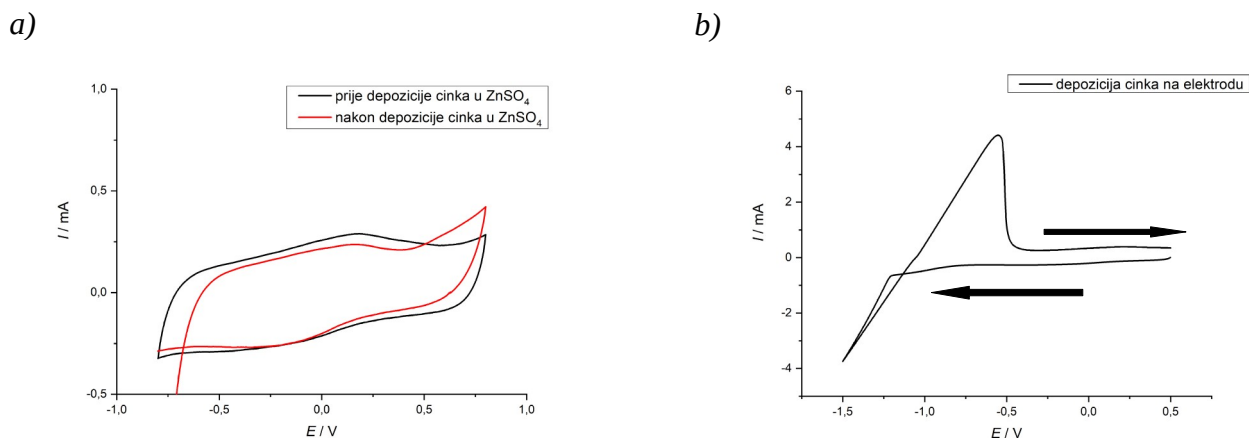
**Slika 4.3. a)** Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO/10%CNT sloja na GC elektrodi u 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  otopini KCl pri -1,4 V; **b)** ciklički voltamogrami GC/rGO10%CNT elektrode,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

Na slici 4.3. a) prikazan je kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO/10%CNT sloja na GC elektrodi u 0,1 M otopini KCl (pH=10). Katodna polarizacija provodila se pri potencijalu od -1,4 V tijekom dva ciklusa u trajanju od 60 sekundi. U drugom ciklusu (crvena krivulja) redukcije struje su bile puno veće nego u prvom ciklusu, a razlog tome je porast vodljive površine u prvom ciklusu redukcije GO sloja. U prvom ciklusu redukcije vrijednost struje najprije raste s vremenom te potom pada. U 25 s je formiran strujni vrh. Dobivena struja posljedica je redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.

Na slici 4.3. b) prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s. Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje manje struje u odnosu na ostale odzive. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala i ne variraju značajno s promjenom potencijala. Uočava se nagli porast struje u polazu pri čemu se pojavljuje blago izražen vrh na oko -0,1 V. Nakon formiranja strujnog vrha struje rastu do konačnog potencijala od 0,8 V pri čemu se ujedno postiže maksimalna vrijednost struje. U katodnom dijelu krivulje uočavaju se formirani strujni maksimumi, isto kao i u anodnom dijelu krivulje, a reverzibilnost reakcije je dobra jer je gotovo jednaka idealnom odzivu. Nakon drugog ciklusa redukcije (plava krivulja) uočene su veće vrijednosti struje te je skok struje u polazu nagliji u odnosu na prvi ciklus redukcije. Slabo izraženi strujni vrh postiže se na oko -0,2 V, odnosno ranije u odnosu na prvi ciklus redukcije, dok se

maksimum struje postiže na oko 0,8 V. Roza krivulja odnosi se na rGO nakon depozicije cinka i pokazuje manje struje iz čega vidimo kako je došlo do opadanja struje u odnosu na prethodna dva slučaja. Također, dolazi do usporenog skoka struje u odnosu na prethodna dva slučaja te smanjene reverzibilnosti reakcije. Reverzibilnost odziva se nije promijenila nakon depozicije cinka iako su struje pale.

#### 4.1.2.2. Depozicija cinka

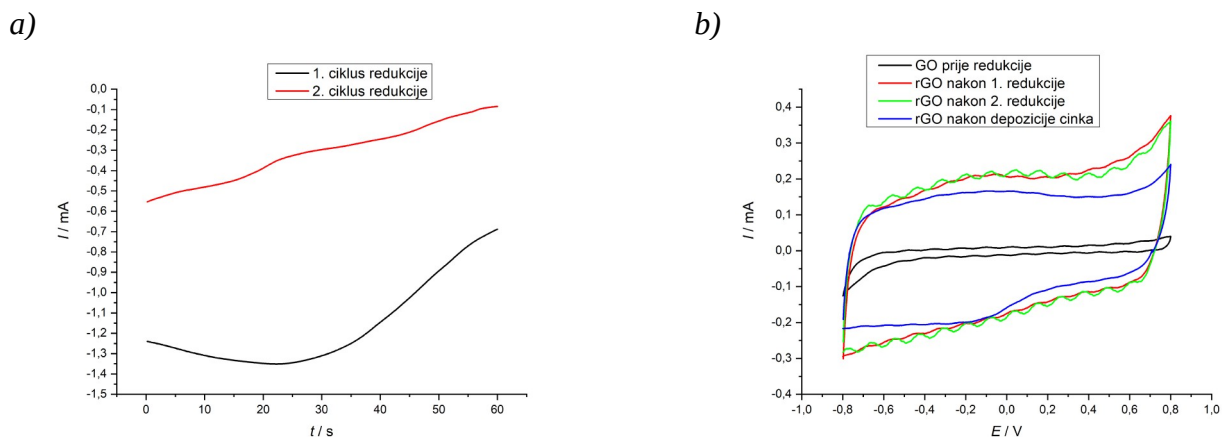


**Slika 4.4. a)** Ciklički voltamogrami GC/rGO10%CNT elektrode u otopini ZnSO<sub>4</sub> prije i nakon depozicije cinka na elektrodu; **b)** ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO10%CNT elektrodu u otopini ZnSO<sub>4</sub>,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

Na slici 4.4. a) prikazani su ciklički voltamogrami GC/rGO10%CNT elektrode prije i nakon depozicije cinka na elektrodu. Iz prikazanog vidimo da je vrijednost truje na 0,8 V veća nakon depozicije, nego prije depozicije cinka. Obje krivulje pokazuju relativno dobru reverzibilnost reakcija. Na slici 4.4. b) prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO10%CNT elektrodu. Od polaznog potencijala vrijednosti 0,5 V do potencijala od otprilike -1,25 V struja se ne mijenja značajno, odnosno gotovo je jednaka nuli, a nakon što potencijal prijeđe vrijednost od -1,25 V, dolazi do naglog linearnog rasta struje. Linearni porast struje odgovara redukciji Zn<sup>2+</sup> iona iz 0,1 M otopine ZnSO<sub>4</sub>. Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,5 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se nakon potencijala od -1,1 V javljaju anodne struje i formira se anodni strujni vrh na oko -0,6 V, koji odgovara otapanju cinka. Vrijednost struje u toj točki iznosi 4,4 mA, što je značajno veća struja u odnosu na čisti GO. Anodni strujni vrh daje informaciju o količini istaloženog, odnosno reduciranog cinka na GC/rGO10%CNT elektrodi.

### 4.1.3. Ispitivanja provedena uz GO modificiran s 20 % CNT

#### 4.1.3.1. Ciklička voltametrija i kronoamperometrija



**Slika 4.5. a)** Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO/20%CNT sloja na GC elektrodi u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KCl pri  $-1,4 \text{ V}$ ; **b)** ciklički voltamogrami GC/rGO20%CNT elektrode,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

Na slici 4.5. a) prikazan je kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije GO/20%CNT sloja na GC elektrodi u  $0,1 \text{ M}$  otopini KCl ( $\text{pH}=10$ ). Redukcija je zapravo katodna polarizacija radne elektrode, odnosno GO/20 % CNT sloja na GC elektrodi. Katodna polarizacija provodila se pri potencijalu od  $-1,4 \text{ V}$  tijekom dva ciklusa u trajanju od 60 sekundi. U drugom ciklusu (crvena krivulja) redukcije struje su bile puno veće nego u prvom ciklusu, a razlog tome je porast vodljive površine u prvom ciklusu redukcije GO sloja. U prvom ciklusu redukcije vrijednost struje postepeno raste, a potom se smanjuje, dok u drugom ciklusu redukcije struja postepeno pada. Dobivena struja posljedica je redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.

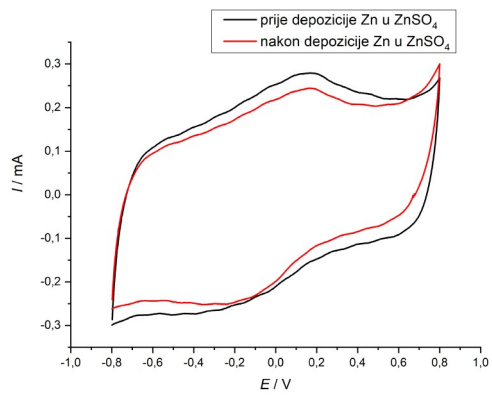
Na slici 4.5. b) prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV/s}$ . Ciklički voltamogram GO sloja na GC elektrodi prije redukcije (crna krivulja) pokazuje znatno male struje u cijelom području potencijala te manje u odnosu na ostale. Nakon prvog ciklusa redukcije (crvena krivulja) struje znatno porastu u cijelom području potencijala i ne variraju značajno s promjenom potencijala. Uočava se nagli porast struje u polazu pri čemu se pojavljuje blago izražen vrh na oko  $-0,1 \text{ V}$  nakon čega struja blago raste do konačnog potencijala od  $0,8 \text{ V}$  pri čemu se ujedno postiže maksimalna vrijednost struje. U anodnom dijelu krivulje uočavaju se formirani maksimumi, isto kao i u katodnom dijelu krivulje, a reverzibilnost reakcije je dobra jer je

gotovo jednaka idealnom odzivu. Nakon drugog ciklusa redukcije (zeleno krivulja) nisu uočene veće vrijednosti struje te nagliji skok struje u polazu u odnosu na prvi ciklus redukcije. Prvi blagi strujni vrh postiže se na oko -0,1 V, isto kao u prvom ciklusu redukcije, dok se maksimum struje postiže na oko 0,8 V, isto kao u prvom ciklusu. Plava krivulja odnosi se na odziv rGO sloja nakon depozicije cinka iz čega vidimo kako je došlo do opadanja struje u odnosu na prethodna dva slučaja. Također, dolazi do usporenijeg porasta struje kod početnog potencijala u odnosu na prethodna dva slučaja te smanjene reverzibilnosti reakcije. Tome je razlog upravo depozicija cinka na površinu elektrode. Reverzibilnost odziva se nije promijenila iako su se struje smanjile nakon depozicije cinka.

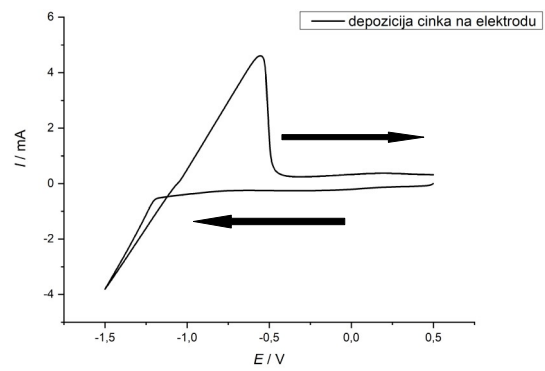
#### 4.1.3.2. Depozicija cinka

Na *slici 4.6. a)* prikazani su ciklički voltamogrami GC/rGO10%CNT elektrode prije i nakon depozicije cinka na elektrodu. Iz prikazanog vidimo da je vrijednost maksimuma krivulje veća nakon depozicije, nego prije depozicije cinka, ali se javlja u isto vrijeme kad i krivulja koja pokazuje stanje prije depozicije cinka. Obje krivulje pokazuju relativno dobru reverzibilnost reakcija. Na *slici 4.6. b)* prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO20%CNT elektrodu. Od polaznog potencijala vrijednosti 0,5 V do potencijala od otprilike -1,25 V struja se ne mijenja značajno, odnosno gotovo je jednaka nuli, a nakon što potencijal prijeđe vrijednost od -1,25 V, dolazi do naglog linearnog rasta struje. Linearni porast struje odgovara redukciji  $Zn^{2+}$  iona iz 0,1 M otopine  $ZnSO_4$ . Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,5 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se nakon potencijala od -1,1 V javljaju anodne struje i formira se anodni strujni vrh na oko -0,6 V, koji odgovara otapanju cinka. Vrijednost struje u toj točki iznosi 4,7 mA, što je značajno veća struja u odnosu na čisti GO i GO/10%CNT, i znači da se istaložilo više cinka nego u prethodna dva slučaja. Anodni strujni vrh daje informaciju o količini istaloženog, odnosno reduciranog cinka na GC/rGO20%CNT elektrodi.

a)



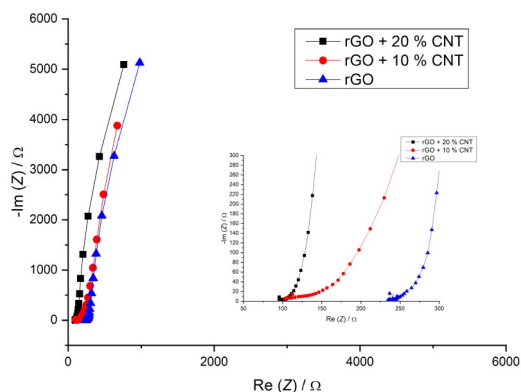
b)



**Slika 4.6. a)** Ciklički voltamogrami GC/rGO elektrode u otopini ZnSO<sub>4</sub> prije i nakon depozicije cinka na elektrodu; **b)** ciklički voltamogram depozicije cinka na GC/rGO elektrodu u otopini ZnSO<sub>4</sub>,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

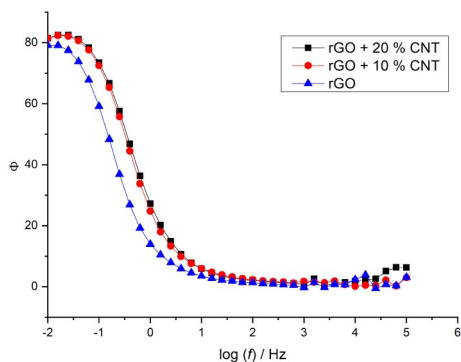
## 4.1.4. Karakterizacija metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

### a) Ispitivanje u otopini KCl

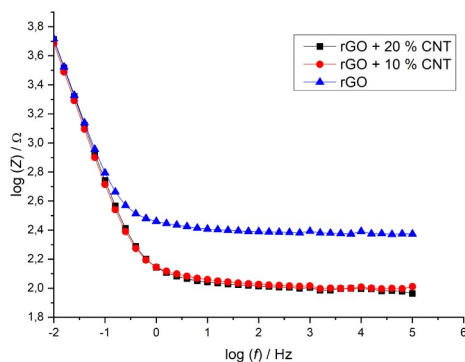


Slika 4.7. Nyquistov dijagram GC elektrode u otopini KCl

a)



b)



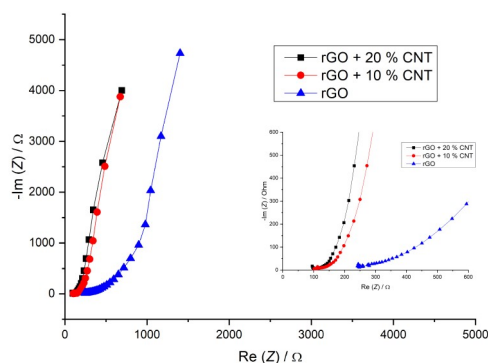
Slika 4.8. Bodeov dijagram a) ovisnosti negativnog faznog kuta o logaritmu frekvencije za GC elektrode u otopini KCl, b) ovisnosti logaritma impedancije o logaritmu frekvencije za GC elektrode u otopini KCl

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitane su rGO, rGO/CNT elektrode u otopini KCl. Za sva tri slučaja karakteristično je kapacitivno ponašanje u području niskih frekvencija (Slika 4.7.), a u području visokih frekvencija pojavljuje se mali polukrug koji ukazuje na moguće otpore prisutne u sustavu. Moguće su dvije otporne komponente, a to su otpor elektrolita i otpor prijenosu naboja na međufazi GC/rGO elektroda. U Nyquistovom dijagramu kao posljedica kapacitivnog ponašanja dobivena je značajna promjena imaginarne komponente impedancije te



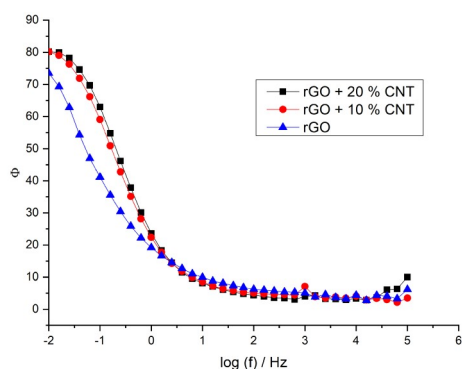
slabo izražene promjene realne komponente impedancije. Nadalje, u Bodeovom prikazu na *slici 4.8. a)* u području visokih frekvencija fazni kut približno je jednak nuli. U ovom području također dolazi do formiranja maksimuma frekvencije, no oni su slabo izraženi. U području niskih frekvencija, oko 10 Hz, dolazi do rasta te se pri vrijednosti frekvencije od 10 mHz postiže vrijednost faznog kuta od  $80^\circ$ , što je blizu vrijednosti od  $90^\circ$ , a koja je karakteristična za kapacitivne sustave. Na *slici 4.8. b)* prikazana je ovisnost  $\log |Z|$  o frekvenciji pri čemu se uočavaju dvije linearne ovisnosti koje se odnose na dva elementa u električnom krugu. Prva linearna ovisnost nalazi se u području visokih frekvencija i odnosi se na otpore koji su prisutni u sustavu, a druga linearna ovisnost ima negativan nagib i karakteristična je za kapacitivne sustave. Usporedimo li vrijednosti  $\log |Z|$  za sva tri sustava uočavamo da u području visokih frekvencija rGO20%CNT ima najmanji otpor, a rGO najveći. U području niskih kapaciteta vrijednosti  $\log |Z|$  se ne razlikuju značajno za sva tri sustava, što znači da su im kapaciteti slični po iznosu.

## b) Ispitivanje u otopini $ZnSO_4$ prije depozicije cinka

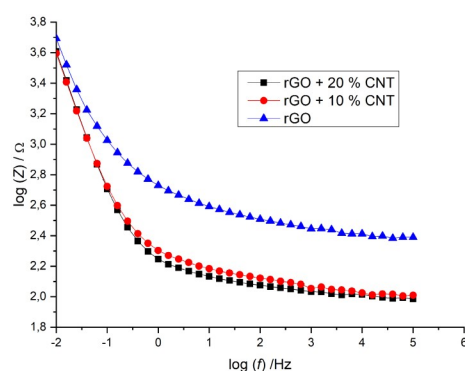


Slika 4.9. Nyquistov dijagram GC elektrode u otopini  $ZnSO_4$

a)



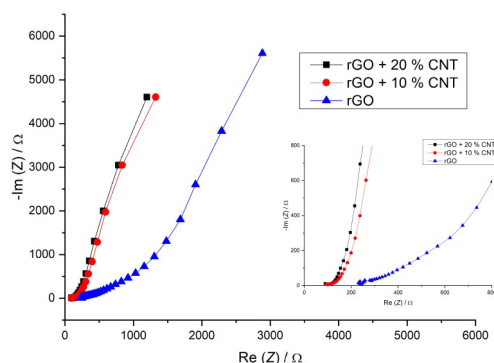
b)



Slika 4.10. Bodeov dijagram a) ovisnosti negativnog faznog kuta o logaritmu frekvencije za GC elektrodu u otopini  $ZnSO_4$ , b) ovisnosti logaritma impedancije o logaritmu frekvencije za GC elektrodu u otopini  $ZnSO_4$

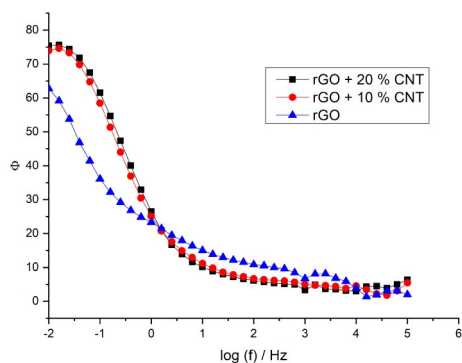
Na slikama 4.9. i 4.10. prikazani su rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za rGO i rGO/CNT elektrode u otopini  $ZnSO_4$  prije depozicije cinka. Kao i u prethodnim ispitivanjima, karakterizirani su slojevi rGO, rGO modificiran s 10 % CNT i modificiran s 20 % CNT na površini GC elektroda. Za sva tri slučaja karakteristično je kapacitivno ponašanje koje najviše odstupa kod rGO sloja. Odziv rGO sloja pokazuje značajnije odstupanje realne komponente impedancije u Nyquistovom dijagramu u području visokih frekvencija. Isto tako u Bodeovom dijagramu odziv rGO sloja pokazuje odstupanje faznog kuta od  $0^\circ$  u području visokih frekvencija te manje vrijednosti faznog kuta u području niskih frekvencija u odnosu na ostale slojeve.

### c) Ispitivanje u otopini $ZnSO_4$ nakon depozicije cinka

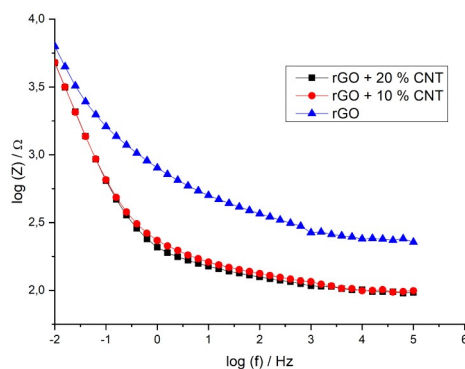


Slika 4.11. Nyquistov dijagram GC elektrode u otopini  $ZnSO_4$  nakon depozicije

a)



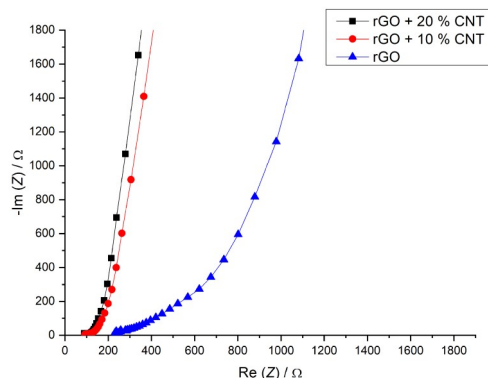
b)



Slika 4.12. Bodeov dijagram **a)** ovisnosti negativnog faznog kuta o logaritmu frekvencije za GC elektrodu u otopini  $ZnSO_4$  nakon depozicije, **b)** ovisnosti logaritma impedancije o logaritmu frekvencije za GC elektrodu u otopini  $ZnSO_4$  nakon depozicije

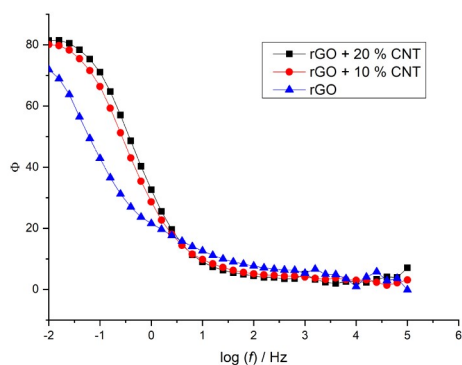
Na slikama 4.11. i 4.12. prikazani su rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za rGO i rGO/CNT elektrode u otopini  $ZnSO_4$  nakon depozicije cinka. Kao i u prethodnim ispitivanjima, karakterizirani su slojevi rGO, rGO modificiran s 10 % CNT i modificiran s 20 % CNT na površini GC elektroda. Vidljivo je da nije za sva tri slučaja karakteristično kapacitivno ponašanje, odnosno kapacitivno ponašanje odstupa od idealnosti za rGO sloj. U Bodeovom dijagramu u području visokih frekvencija fazni kut je veći od  $0^\circ$ .

#### d) Ispitivanje u otopini KCl nakon depozicije cinka

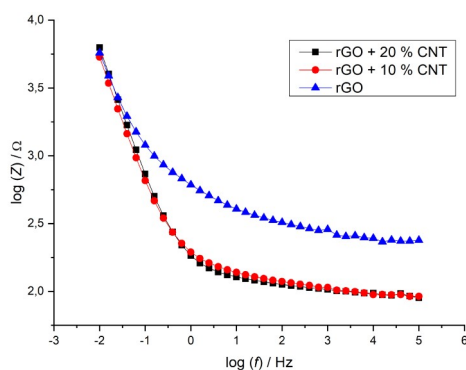


Slika 4.13. Nyquistov dijagram GC elektrode u otopini KCl nakon depozicije cinka

a)



b)

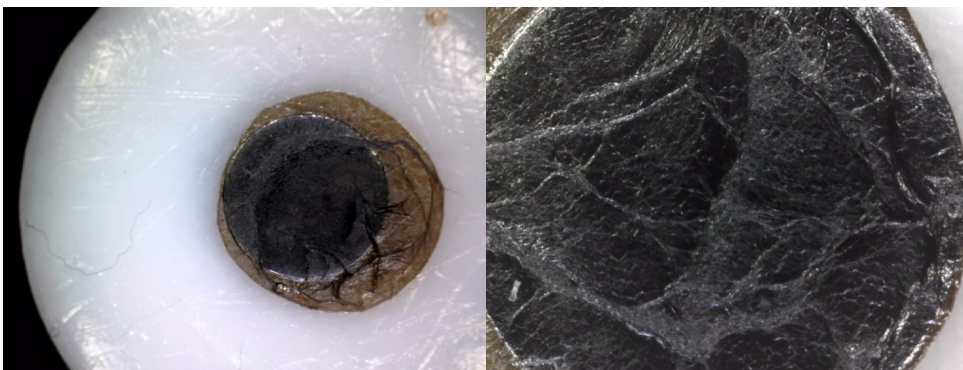


Slika 4.14. Bodeov dijagram **a)** ovisnosti negativnog faznog kuta o logaritmu frekvencije za GC elektrodu u otopini KCl nakon depozicije, **b)** ovisnosti logaritma impedancije o logaritmu frekvencije za GC elektrodu u otopini KCl nakon depozicije

Na slikama 4.13. i 4.14. prikazani su rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za rGO i rGO/CNT elektrode u otopini KCl nakon depozicije cinka. Kao i u prethodnim ispitivanjima, karakterizirani su slojevi rGO, rGO modificiran s 10 % CNT i modificiran s 20 % CNT na površini GC elektroda. Odziv rGO/CNT elektroda pokazuje kapacitivno ponašanje.

## 4.2. Karakterizacija površine optičkim mikroskopom

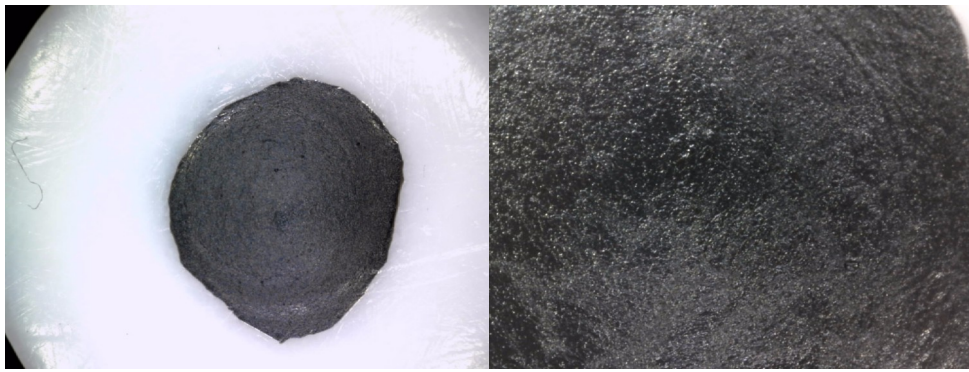
Na slikama 4.15., 4.16., 4.17., 4.18. i 4.19. prikazane su površine rGO elektrode, rGO/CNT elektroda te površina rGO papira zabilježene optičkim mikroskopom. Uspoređujući morfološke karakteristike ispitanih elektroda moguće je uvidjeti razlike u morfologiji površine i poroznosti koja očigledno raste porastom udjela ugljikovih nanocijevi. Na slici 4.18. prikazan je snimak optičkog mikroskopa koji ukazuje da je cink deponiran na površini rGO. Naime, nakon depozicije cinka na površinu došlo je do promjene morfoloških karakteristika. Na slici 4.19. prikazana je površina rGO papira na kojoj se vidi deponirani cink.



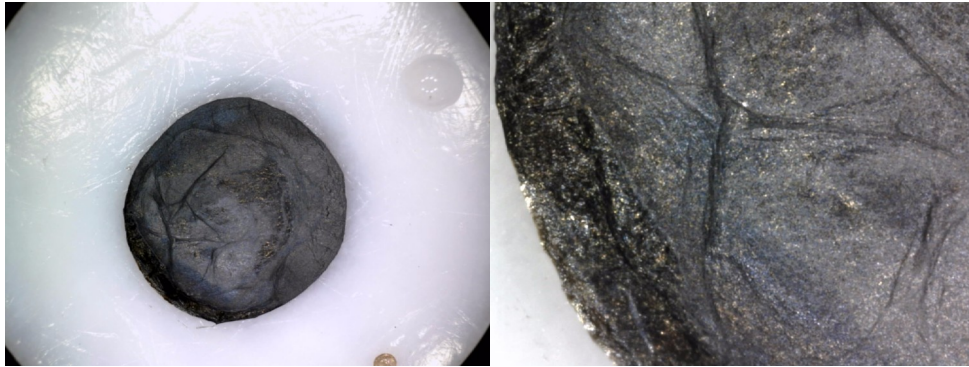
**Slika 4.15.** Površina GC elektrode na koju je nanesen sloj GO



**Slika 4.16.** Površina GC elektrode na koju je nanesen sloj GO/10%CNT



**Slika 4.17.** Površina GC elektrode na koju je nanesen sloj GO/20%CNT



**Slika 4.18.** Površina GC elektrode s vidljivim istaloženim cinkom na rGO



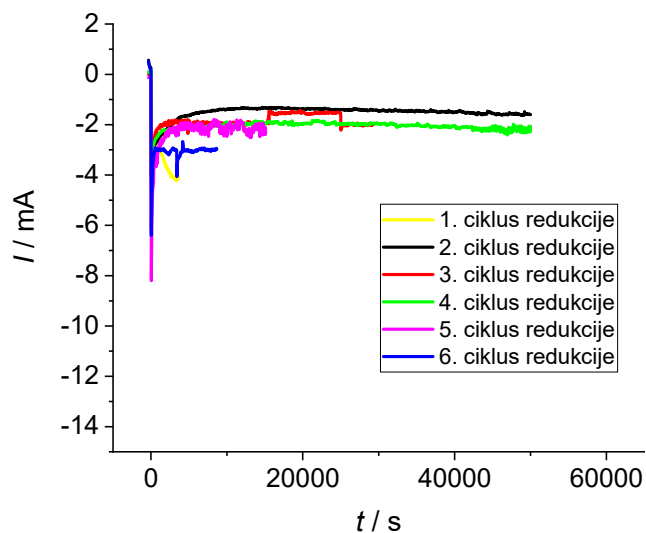
**Slika 4.19.** Površina rGO papira s istaloženim cinkom

Na *slici 4.19.* (lijevo i sredina) vidljiv je istaloženi cink na strani koja je bila u kontaktu s elektrolitom, dok na strani u kontaktu sa strujnim kolektorom (desna slika) nije dobiven cink.

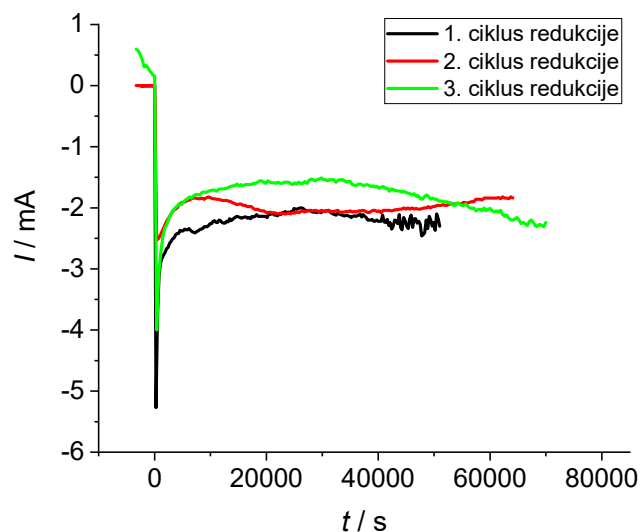
### 4.3. Sinteza i karakterizacija rGO papira

#### 4.3.1. Sinteza rGO papira i rGO papira modificiranog s 20 % CNT

Na slikama 4.20. i 4.21. prikazani su kronoamperometrijski odzivi pri katodnoj polarizaciji radne elektrode, odnosno GO papira i GO modificiranog s 20 % CNT papira u 0,1 M otopini KCl (pH=10). Polarizacija je provedena pri potencijalu od -1,4 V kroz 6 ciklusa polarizacije za čisti GO te kroz 3 ciklusa polarizacije za GO/20%CNT. Vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu se nabija dvosloj. Nakon početnog naglog skoka struja se postepeno smanjuje te postaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja posljedica je redukcije GO, pri čemu se on prevodi u rGO, i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.



**Slika 4.20.** Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije rGO papira u 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  KCl pri -1,4 V



**Slika 4.21.** Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom redukcije rGO papira s 20 % CNT u 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  KCl pri -1,4 V

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

U *tablici 4.1.* prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem debljine i otpora slojeva rGO i rGO/20%CNT te njihova električna provodnost izračunata prema relaciji (11) i (12). Debljina rGO papira iznosi 0,04 mm. Mjerenjem otpora dobivena je srednja vrijednost od 10,84  $\Omega$ , a njegova električna provodnost iznosi 5,08  $\text{Scm}^{-1}$ . Isti postupak proveden je i s rGO/20%CNT i dobiveno je da debljina sloja iznosi 0,0425 mm, električni otpor 8,97  $\Omega$ , a električna provodnost 5,79  $\text{Scm}^{-1}$ .

**Tablica 4.1.** Debljina rGO i rGO/20%CNT papira, njihov otpor i električna provodnost

Vrsta papira	d/mm	R/ $\Omega$	$\kappa/\text{Scm}^{-1}$
rGO	0,04	10,84	5,08
rGO/20%CNT	0,0425	8,97	5,79



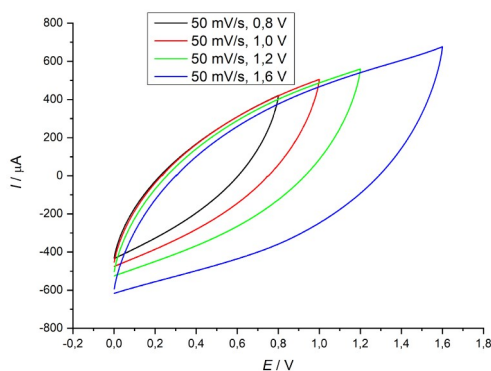
## 4.4. Izrada i ispitivanje hibridnih superkondenzatora

### 4.4.1. Ispitivanje hibridnog superkondenzatora rGO papir/rGO papir i (rGO/20 % CNT) papir/(rGO/20 % CNT) papir hibridnog superkondenzatora

#### 4.4.1.1. Ispitivanje u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ispitivanje u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zapravo je služilo za nabijanje dvosloja na elektrodama.

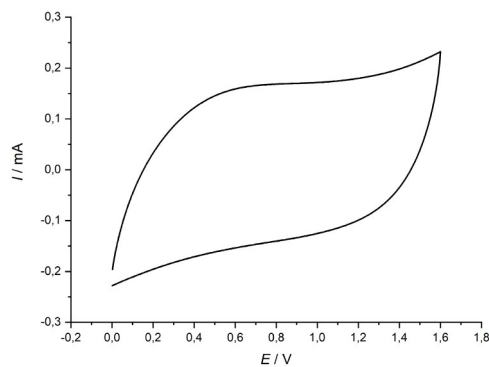
##### a) rGO



**Slika 4.23.** Ciklički voltamogram snimljen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator u 0,1 moldm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za različite raspone napona,  $v=50$  mV/s

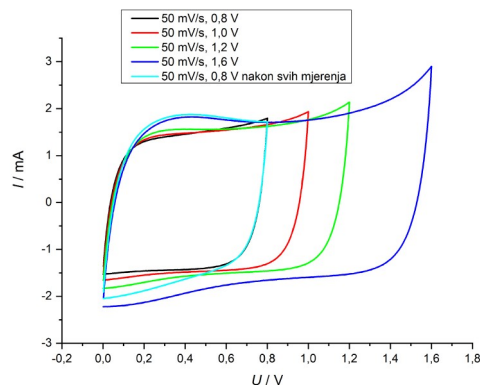
Na *slici 4.23.* prikazan je ciklički voltamogram snimljen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator u 0,1 M otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u rasponu napona od 0 V do 0,8 V; 1,0 V; 1,2 V; 1,6 V pri brzini promjene napona od 50 mV/s. Iz voltamograma se vidi kako porastom napona raste i struja za istu vrijednost promjene brzine napona. Reverzibilnost reakcije je dosta loša jer je krivulja jako odstupa od idealnog odziva koji je pravokutnog oblika.

Na *slici 4.24.* nalazi se ciklički voltamogram snimljen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator u 0,1 M otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u rasponu napona od 0 V do 1,6 V pri brzini promjene napona od 10 mV/s. Strujni maksimum pojavljuje se na 1,6 V pri čemu je struja oko 0,2 mA. Ciklički voltamogram je gotovo idealan, a reverzibilnost reakcije je relativno dobra.



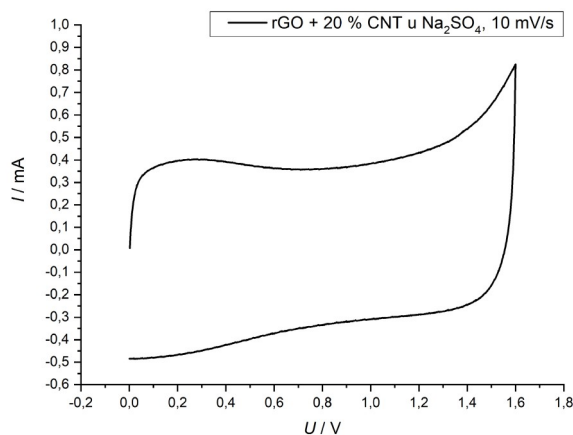
**Slika 4.24.** Ciklički voltamogram snimljen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator u 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $v=10$  mV/s

**b) rGO + 20 % CNT**



**Slika 4.25.** Ciklički voltamogram snimljen za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  za različite raspone napona,  $v=50$  mV/s

Na slici 4.25. prikazan je ciklički voltamogram snimljen za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u 0,1 M otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u rasponu napona od 0 V do 0,8 V; 1,0 V; 1,2 V; 1,6 V pri brzini promjene napona od 50 mV/s. Iz voltamograma se vidi kako porastom napona raste i struja za istu vrijednost promjene brzine napona. Reverzibilnost reakcije je dobra jer je krivulja gotovo jednaka idealnom odzivu. Ponovljeno ispitivanje uz konačni napon od 0,8 V ukazuje na porast struje i krivulja je različite reverzibilnosti od početnog mjerenja pri istim uvjetima iz čega se zaključuje da je došlo do promjena u sustavu.

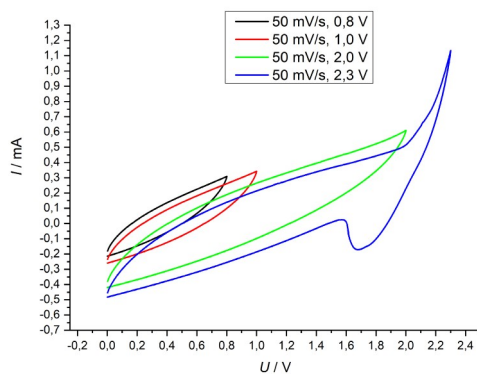


**Slika 4.26.** Ciklički voltamogram snimljen za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  za različite raspone napona,  $v=10 \text{ mV/s}$

Na *slici 4.26.* prikazan je odziv za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator zabilježen uz brzinu promjene napona od  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Dobiveni odziv je reverzibilan.

#### 4.4.1.2. Ispitivanje u otopini $\text{ZnSO}_4$

##### a) rGO u 0,1 M otopini $\text{ZnSO}_4$



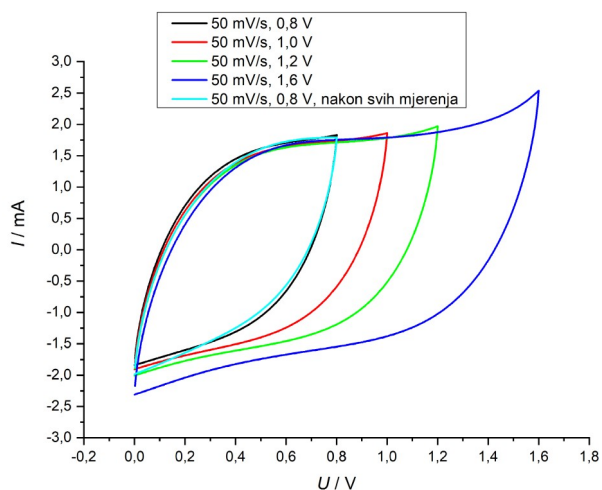
**Slika 4.27.** Ciklički voltamogram snimljen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$  za različite raspone napona,  $v=50 \text{ mV/s}$

Na *slici 4.27.* prikazan je ciklički voltamogram snimljen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator u  $0,1 \text{ M}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$  u rasponu napona od  $0 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$ ;  $1,0 \text{ V}$ ,  $2,0 \text{ V}$ ;  $2,3 \text{ V}$  pri brzini promjene napona od  $50 \text{ mV/s}$ . Uočava se da porastom napona dolazi do porasta struje u cijelom području ispitivanja uz istu brzinu promjene napona. Osobito je izražen skok napona pri  $2,0$

V koji odgovara redukciji, odnosno taloženju cinka na rGO papir. Osim toga, dolazi do formiranja vrha u povratnom dijelu krivulje na naponu od 1,7 V koji odgovara otapanju cinka s rGO papira. Navedeni vrhovi javljaju se za slučaj kad je napon elektrode bio 2,3 V.

#### b) rGO + 20 % CNT u 0,1 M i 0,5 M ZnSO<sub>4</sub>

- 0,1 M otopina ZnSO<sub>4</sub>

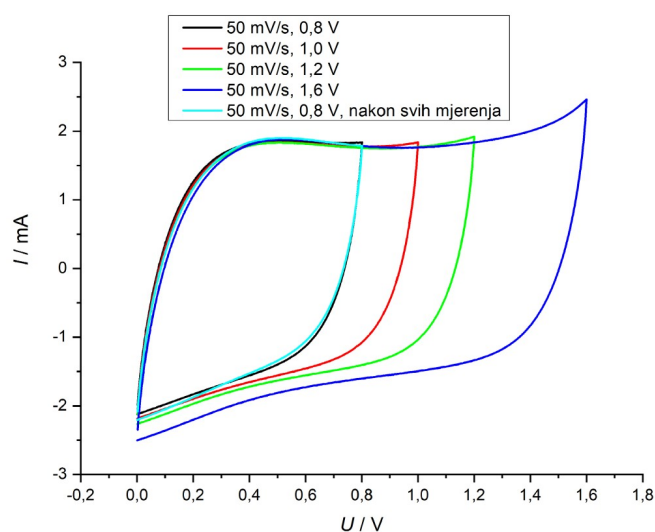


**Slika 4.28.** Ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> za različite raspone napona,  $v=50$  mV/s

Na slici 4.28. prikazan je ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u 0,1 M otopini ZnSO<sub>4</sub> u rasponu napona od 0 V do 1,6 V pri promjeni brzine napona od 50 mV/s. Uočavamo da porastom napona dolazi i do porasta struje te se krivulja proširuje što je potencijal veći. Pri naponu od 1,6 V počinje se stvarati strujni vrh koji odgovara taloženju cinka na elektrodu. Ponavljanjem mjerenja uz konačni napon od 0,8 V struja se nije značajno promijenila, jedino je malo narušena reverzibilnost odziva.

Na slici 4.29. prikazan je ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papi/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub> u rasponu napona od 0 V do 1,6 V pri promjeni brzine napona od 50 mV/s.

- 0,5 M otopina ZnSO<sub>4</sub>

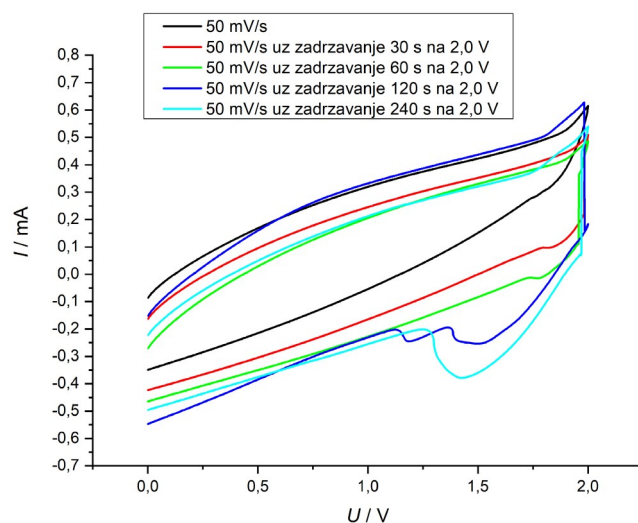


**Slika 4.29.** Ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator u 0,5 mol<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> uz različite raspone napona, v=50 mV/s

#### 4.4.1.3. Ispitivanje u otopini ZnSO<sub>4</sub> uz različita vremena polarizacije kod konačnog potencijala

##### a) rGO u 0,1 M i 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub>

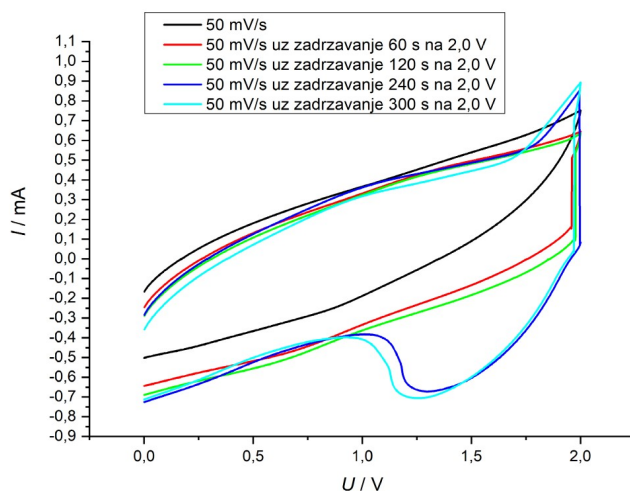
- 0,1 M otopina ZnSO<sub>4</sub>



**Slika 4.30.** Ciklički voltamogram rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora u 0,1 mol<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> uz različita vremena polarizacije kod konačnog napona, v=50 mV/s.

Na slici 4.30. nalazi se ciklički voltamogram rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora u 0,1 M otopini  $\text{ZnSO}_4$  pri naponu od 2,0 V i brzini promjene napona od 50 mV/s uz različita vremena zadržavanja. U svim slučajevima uočava se pojava maksimuma u katodnom dijelu krivulje koja odgovara otapanju cinka s rGO papira, odnosno elektrode. Polarizacijom elektroda najprije 30 s na 2,0 V (crvena krivulja) strujni vrh se proširuje i maksimum se pomiče prema nižim vrijednostima napona što ukazuje na veću količinu otopljenog cinka na GC/rGO elektrodi. U anodnom dijelu krivulje struja raste nakon 1,8 V. Povećanjem vremenskog perioda polarizacije na 2,0 V krivulje prate opisani trend iz čega zaključujemo da je najveća količina cinka otopljena kod sustava držanog 240 s na 2,0 V (svijetlo plava krivulja). Napredovanjem ispitivanja anodne struje nisu najbolje pratile opisani trend.

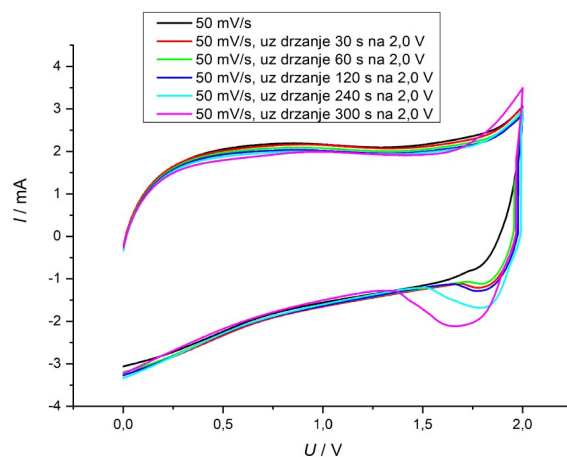
- 0,5 M otopina  $\text{ZnSO}_4$



**Slika 4.31.** Ciklički voltamogram rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 mol $\text{dm}^{-3}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$  uz različita vremena polarizacije kod konačnog napona,  $v=50$  mV/s.

Na slici 4.31. nalazi se ciklički voltamogram rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 M otopini  $\text{ZnSO}_4$  pri potencijalu od 2,0 V i brzini promjene potencijala od 50 mV/s uz različita vremena zadržavanja. Polarizacijom elektroda 240 i 200 s na 2,0 V (tamno plava i tirkizno plava krivulja) pojavljuje se strujni koji se pomiče prema nižim vrijednostima napona kako raste vrijeme polarizacije. U anodnom dijelu krivulje struja raste nakon 1,75 V.

## b) rGO/20 % CNT u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub>

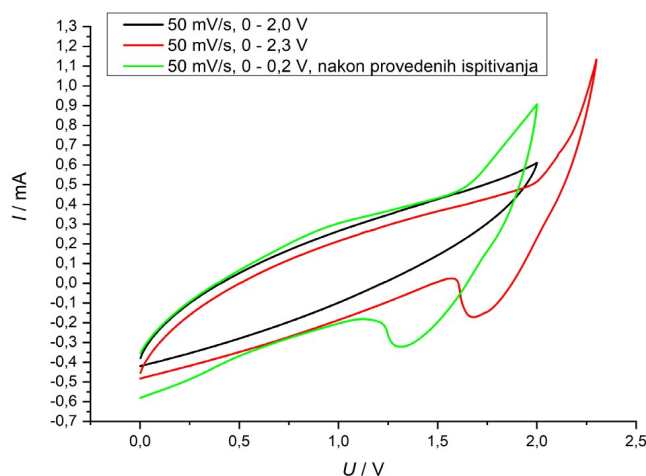


**Slika 4.32.** Ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 mol $\text{dm}^{-3}$  otopini ZnSO<sub>4</sub> uz različita vremena polarizacije kod konačnog napona,  $v=50$  mV/s

Na slici 4.32. nalazi se ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub> pri naponu od 2,0 V i brzini promjene napona od 50 mV/s uz različita vremena zadržavanja. U svim slučajevima uočava se pojava maksimuma u katodnom dijelu krivulje koja odgovara otapanju cinka s rGO papira, odnosno elektrode. Polarizacijom elektroda 30 s na 2,0 V (crvena krivulja) strujni vrh se proširuje i maksimum se pomiče prema nižim vrijednostima napona što ukazuje na veću količinu otopljenog cinka na GC/rGO elektrodi. U anodnom dijelu krivulje struja raste nakon 1,75 V. Povećanjem vremenskog perioda polarizacije na 2,0 V krivulje prate opisani trend iz čega zaključujemo da je najveća količina cinka otopljena kod sustava držanog 300 s na 2,0 V (roza krivulja).

#### 4.4.1.4. Ispitivanje rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora za različite cikluse polarizacije

##### a) rGO u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub> prije i nakon provedenih ispitivanja

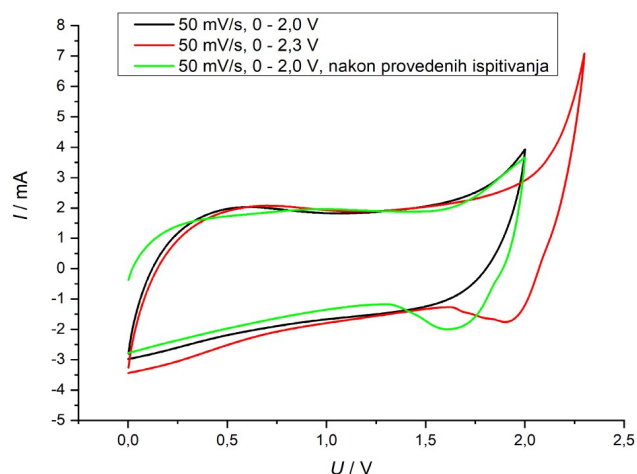


**Slika 4.33.** Ciklički voltamogrami rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 mol<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> zabilježeni uz različite konačne napone (crna i crvena krivulja) te nakon većeg broja ciklusa taloženja/otapanja cinka (zeleno krivulja),  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$

Na slici 4.33. nalazi se ciklički voltamogram rGO papir/rGO papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub> uz konačni napon 2,0 V i 2,3 V i brzini promjene napona od 50 mV/s. Elektrode su ispitivane tijekom više ciklusa u raznim granicama napona, a uspoređeni su početni i konačni ciklusi. Uočavamo da porastom napona dolazi do porasta struje. Za odziv u početnom ciklusu pri naponu od 2,3 V uočava se nagli porast struje koji odgovara taloženju cinka na rGO papir. U povratnom smjeru, pri naponu od 1,6 V uočen je strujni vrh, koji odgovara otapanju cinka s rGO papira. Nadalje, u konačnom ciklusu polarizacije uz napon od 2,0 V uočene su promjene u sustavu, odnosno javljaju se porast struje u polazu i strujni vrh u dijelu cikličkog voltamograma pri 1,3 V. Proširenje strujnog vrha i pomicanje maksimuma prema nižim vrijednostima napona ukazuje na veću količinu otopljenog cinka u početnom u odnosu na konačni ciklus.



**b) rGO/20 % CNT u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub> prije i nakon provedenih ispitivanja**

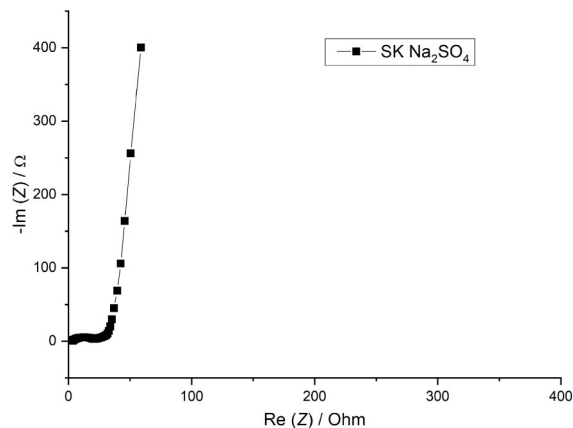


**Slika 4.34.** Ciklički voltamogrami (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 mol<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> zabilježeni uz različite konačne napone (crna i crvena krivulja) te nakon većeg broja ciklusa taloženja/otapanja cinka (zelena krivulja),  $v=50$  mV/s.

Na slici 4.34. nalazi se ciklički voltamogram (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub> pri naponima od 2,0 V i 2,3 V i brzini promjene napona od 50 mV/s. Za početni ciklus pri naponu od 2,3 V uočava se nagli porast struje i nastanak strujnog vrha u povratnom dijelu cikličkog voltamograma što odgovara taloženju cinka na rGO papir. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma pri naponu od 2,0 V uočava se strujni vrh, koji odgovara otapanju cinka s rGO papira. Kad je elektroda polarizirana uz konačni napon od 2,0 V značajniji porast struje nije dobiven. Nadalje, kada je mjerenje provedeno u konačnom ciklusu uz konačni napon od 2,0 V uočene su promjene u sustavu, odnosno javlja se porast struje u polaznom dijelu voltamograma kod 2,0 V i strujni vrh u povratnom dijelu voltamograma pri 1,6 V.

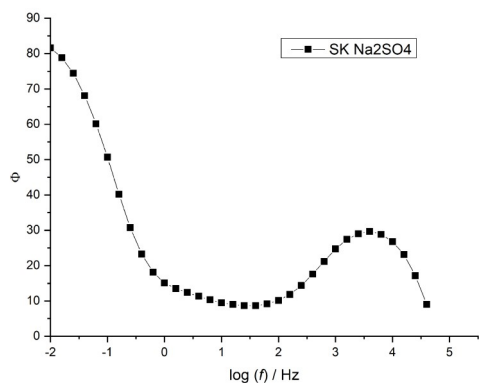
#### 4.4.2. Ispitivanje (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

##### a) Ispitivanje u otopini $\text{Na}_2\text{SO}_4$

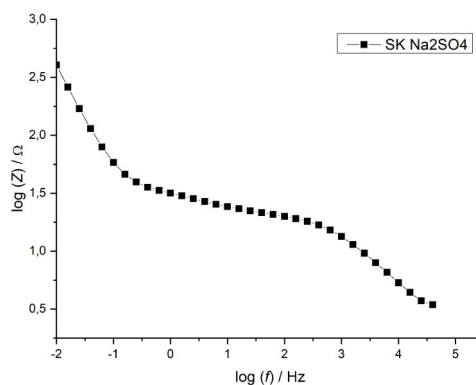


**Slika 4.35.** Nyquistov prikaz (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

a)



b)

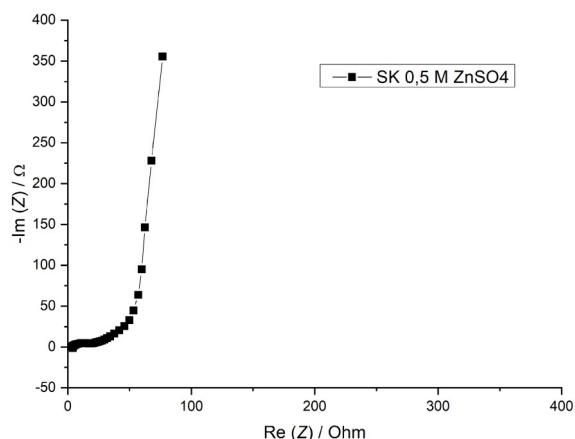


**Slika 4.36.** Bodeov prikaz **a)** ovisnosti negativnog faznog kuta o logaritmu frekvencije i **b)** ovisnosti logaritma impedancije o logaritmu frekvencije za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

U Nyquistovom dijagramu prikazanom na *slici* 4.35. u području većih frekvencija registriran je polukrug koji karakteriziraju dvije otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu prijenosa naboja na međufazi podloga/aktivni materijal. Također, javlja se element koji odgovara nabijanju dvosloja na elektrodi. U području nižih frekvencija značajnije se mijenja

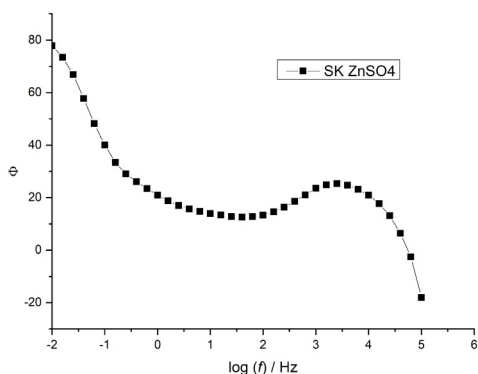
imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu, što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U Bodeovom prikazu na slici 4.36. a) u području visokih frekvencija fazni kut najprije raste te potom pada. Ovakvo ponašanje ukazuje na prisutnost dva otpora, a to su otpor elektrolita i otpor prijenosu naboja na međufazi elektroda/aktivni materijal ili aktivni materijal/elektrolit. U području nižih frekvencija fazni kut raste, što je karakteristično za kapacitivno ponašanje superkondenzatora. Na slici 4.36. b) vidimo razlikujemo tri izražene linearne ovisnosti.

#### b) Ispitivanje u 0,5 M otopini ZnSO<sub>4</sub>

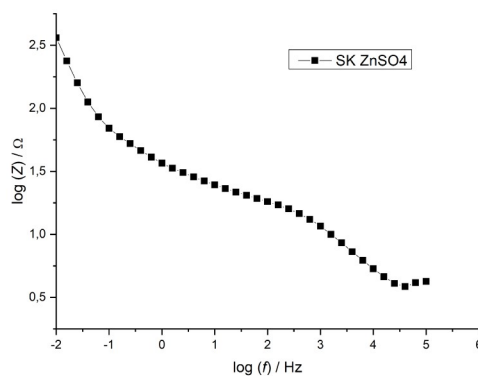


**Slika 4.37.** Nyquistov prikaz (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 moldm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>

a)



b)



**Slika 4.38.** Bodeov prikaz a) ovisnosti negativnog faznog kuta o logaritmu frekvencije i b) ovisnosti logaritma impedancije o logaritmu frekvencije za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora u 0,5 moldm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>

U Nyquistovom dijagramu prikazanom na *slici 4.37.* u području većih frekvencija registriran je polukrug koji karakteriziraju dvije otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu prijenosa naboja na međufazi podloga/aktivni materijal. Također, javlja se element koji odgovara nabijanju dvosloja na elektrodi. U području nižih frekvencija značajnije se mijenja imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu, što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U Bodeovom prikazu na *slici 4.38. a)* u području visokih frekvencija fazni kut najprije raste te pada. Ovakvo ponašanje ukazuje na prisutnost dva otpora, a to su otpor elektrolita i otpor prijenosu naboja na međufazi elektroda/aktivni materijal ili aktivni materijal/elektrolit. U području nižih frekvencija fazni kut ponovno raste, što je karakteristično za kapacitivno ponašanje superkondenzatora. Na *slici 4.38. b)* razlikujemo tri izražene linearne ovisnosti.

## 5. DISKUSIJA

Superkondenzatori i galvanski članci, odnosno baterije, elektrokemijsku su pretvornici i spremnici energije i kao takvi moraju osiguravati veliku gustoću snage i energije. Dok se superkondenzatori ističu velikom specifičnom snagom, galvanski članci pak posjeduju male specifične snage. Međutim, superkondenzatori mogu uskladištiti vrlo malu količinu energije u usporedbi s galvanskim člancima. Iz navedenog razloga, razvijeni su hibridni superkondenzatori u kojima je jedna elektroda sastavljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem (grafen), a druga od materijala za koji je karakteristična faradejska reakcija (cink).<sup>2,15</sup>

Kao što je prethodno navedeno u ovom radu, cink i njegove legure se mogu koristiti kao elektrode u punjivim „vodenim” baterijama. Prednost cinkovih baterija u odnosu na trenutno korištene litijeve baterije je ekološka prihvatljivost i niže cijene. Nadalje, cink je metal koji može normalno funkcionirati u vodenom okruženju i kao takav se može koristiti u baterijama s vodenim elektrolitom, jeftiniji je i sigurniji od nevodnih/organskih elektrolita. Osim toga, jeftina sol, kao što je  $ZnSO_4$ , može se koristiti kao elektrolit u ZIB pa je ovaj elektrolit jeftiniji i sigurniji za rad u odnosu na organske elektrolite čija otapala su toksična i zapaljiva. Cinkove elektrode pokazuju dobru reverzibilnost i veliki prenapon za razvoj vodika u kiselom okruženju. Mehanizam za pohranu naboja u ZIB leži u migraciji  $Zn^{2+}$  iona između negativne metalne elektrode (anode) i pozitivne elektrode (katode) koja je sposobna reverzibilno ugraditi  $Zn^{2+}$  ione u svoju strukturu. Ovoj tehnologiji u korist ide i veliki volumetrijski kapacitet cinka, velike količine cinka u prirodi i superiorna sigurnost u usporedbi s litijem i drugim metalima. Iako bi mnogi alternativni multivalentni sustavi mogli ponuditi velike volumetrijske kapacitete, većina metalnih anoda pokazuje slabe elektrokemijske karakteristike u prisutnosti vode zbog stvaranja elektrokemijski inertnih nusproizvoda koji pasiviziraju površinu elektrode. Da bi se taj problem izbjegao, često se kombiniraju novi multivalentni katodni materijali s anodom na bazi ugljika koja djeluje kao superkondenzator.<sup>12,13</sup>

Unatoč svojim prednostima, javljaju se određeni problemi vezani za ZIB, a oni uključuju koroziju u kiselom mediju i formiranje dendrita. Tvorba dendrita izazovan je i težak problem koji je vezan uz procese na površini cinka. Prema literaturi, taloženje cinka odvija se na dislociranim područjima na površini elektrode. Proces kontrolira linearna difuzija koja se vremenom mijenja u sferičnu difuziju što dovodi do rasta dendrita. Dendriti su najčešće igličastog oblika i neprestano rastu na površini cinka. Rastom dendrita površina anode se povećava, a time i površina čitave baterije. Nakon određenog vremena dendriti dosežu katodu što može rezultirati kratkim spojem ili naglim padom

kapaciteta na vrijednost blizu nule. Osim toga, dolazi do oštećenja baterije pa je inhibicija rasta dendrita presudan kriterij za razvoj ZIB. Upravo stoga puno pažnje posvećuje se razvoju cink metalnih anoda.<sup>14</sup>

U ovom radu istražena je mogućnost pripreme anode koja sadrži cink na grafenskoj podlozi. Grafen je materijal od posebnog značaja za primjenu u elektrokemijskim izvorima energije zbog svoje karakteristične strukture, odnosno geometrije sastavljene od  $sp^2$  ugljikovih atoma u heksagonalnoj rešetki koja pokazuje dobru električnu provodnost. Redukcijom grafenova oksida (GO), dobivenog iz grafita, nastaje reducirani grafenov oksid (rGO) koji ima dobru električnu provodnost i veliku površinu pogodnu za depoziciju cinka u ZIB ili hibridnim superkondenzatorima. Dakle, rGO je pogodan kao nosač za cink. Karakteriziraju ga dobra mehanička svojstva te visoka električna provodnost. Velika površina i velika poroznost glavni su čimbenici zbog kojih je ovaj materijal pogodan za depoziciju cinka.<sup>14</sup> Cink je u ovom radu deponiran i na grafenske elektrode modificirane ugljikovim nanocijevima (CNT). Dodatkom različitih udjela CNT povećava se poroznost rGO sloja, a time se dobiva veća površina za depoziciju cinka. Osim toga, očekuje se da će CNT povećati električnu provodnost rGO, što dodatno poboljšava svojstva ovog materijala.

Ovaj rad sastoji se od dva dijela. Prvi dio odnosi se na ispitivanja provedena u troelektrodnom sustavu, dok se drugi dio odnosi na sintezu i ispitivanja vezana uz grafenski papir i hibridni superkondenzator. U troelektrodnom sustavu na radnu elektrodu nanesen je GO koji je potom podvrgnut redukciji kod konstantnog potencijala pri čemu je dobiven rGO. Dobivene elektrode ispitivane su metodom cikličke voltametrije u otopinama KCl i  $ZnSO_4$ . Nakon toga provodila se depozicija cinka na rGO i rGO/CNT elektrode metodom cikličke voltametrije. Što se tiče drugog dijela rada, za sintezu grafenskog papira korištena je metoda vakuum filtracije. Nakon vakuum filtracije priređeni papir je podvrgnut elektrokemijskoj redukciji. GO papir mora se reducirati jer on tek u reduciranom stanju postaje električki vodljiv. Elektrokemijska redukcija provodila se pri povišenom pH pri čemu se olakšano reduciraju, odnosno uklanjaju kisikove skupine čime se postiže veći broj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma, a time i znatno bolja električna provodnost. Redukcija je provedena metodom kronoamperometrije kod konstantnog potencijala od -1,4 V. Prilikom izrade hibridnog superkondenzatora koristile su se rGO ili rGO/20%CNT elektrode, a ispitivanje je provedeno u dvoelektrodnom sustavu metodom CV i EIS.

U ovom radu je provedena elektrokemijska sinteza rGO u otopini KCl (pH=10) pri čemu je kao prekursor korišten grafenov oksid (GO). Sinteza u troelektrodnom sustavu je provedena uspješno, što je potvrđeno porastom struja odziva u cikličkom voltamogramu, ali i po promjeni boje uzorka koja se promijenila iz smeđe u crnu. Za sve uzorke provedena su dva ciklusa redukcije u vremenu

od 60 sekundi (*Slika 4.1.a*), *4.3.a*) i *4.5.a*). U oba slučaja struje su u drugom ciklusu redukcije bile manje nego u prvom ciklusu, što ukazuje da je veći dio sloja reduciran u prvom ciklusu. Također, u oba slučaja struja raste dok ne postigne određenu konstantnu vrijednost u vremenu. Dobivena struja posljedica je redukcije GO pri čemu se on prevodi u rGO te nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.

Nakon redukcije GO sve elektrode (rGO, rGO/10%CNT i rGO/20%CNT) su ispitane metodom cikličke voltometrije u 0,1 M otopini KCl, a dobiveni rezultati pokazuju dobro kapacitivno ponašanje (*Slika 4.1.b*), *4.3.b*) i *4.5.b*). U svim slučajevima nakon prvog ciklusa redukcije struje u cikličkom voltamogramu znatno rastu u cijelom području potencijala, u odnosu na odziv GO, i ne variraju značajno s promjenom potencijala. U polaznom dijelu cikličkog voltamograma uočava se nagli porast struje i blago izraženi strujni vrh na oko -0,1 V za sva tri slučaja. Nakon toga struja značajno ne varira do konačnog potencijala od 0,8 V. U katodnom dijelu odziva uočavaju se formirani strujni maksimumi slični anodnim, a reverzibilnost reakcije je dobra jer je katodni dio krivulje zrcalna slika anodnog dijela. Nakon drugog ciklusa redukcije uočavaju se veće vrijednosti struje, a porast struje u polaznom dijelu voltamograma oštiji je u odnosu na porast struje nakon prvog ciklusa redukcije. Slabo izraženi strujni vrh postiže se tek na oko 0,2 V, dok se maksimalna vrijednost struje postiže na 0,8 V. Navedeno vrijedi za sva tri slučaja. Dodatno je provedeno ispitivanje elektroda metodom EIS koja je potvrdila dobro kapacitivno ponašanje. Sa *slike 4.7.* se uočava da je omski otpor veći kod rGO sloja u odnosu na slojeve s CNT dodatkom. Ovaj otpor, osim otpora elektrolita, uključuje i otpor aktivnog materijala pa se može zaključiti da se otpor aktivnog materijala smanjuje u prisustvu CNT. Obzirom da se GO redukcijom prevodi u vodljivi oblik koji osigurava nabijanje elektrokemijskog dvosloja, dobro kapacitivno ponašanje je bilo očekivano. Velika površina aktivnog materijala osigurava visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta, dok dobra električna provodnost osigurava visok stupanj reverzibilnosti. Upravo zbog toga ovi materijali su pogodni za skladištenje energije. Velika specifična površina grafena može se iskoristiti i za nanošenje drugih aktivnih materijala pa je tako u ovom radu ta površina iskorištena za taloženje cinka. Prije nego što je cink istaložen, provedeno je ispitivanje svih rGO elektroda u otopini ZnSO<sub>4</sub>. Iz cikličkog voltamograma za rGO elektrodu na *slici 4.2. a)* uočava se da su struje veće prije depozicije nego nakon depozicije cinka, a strujni vrh se javlja na nižim potencijalima kod krivulje koja pokazuje stanje prije depozicije cinka. Također se uočava da je odziv manje reverzibilan u otopini ZnSO<sub>4</sub> nego u otopini KCl. U slučaju rGO/10%CNT (*Slika 4.4.a*) i rGO/20%CNT (*Slika 4.6.a*) elektroda vrijednost struja veća je prije depozicije cinka. Blago izraženi strujni vrhovi u polaznom i povratnom dijelu cikličkog voltamograma kod 0,2 V i -0,2 V prije i nakon depozicije

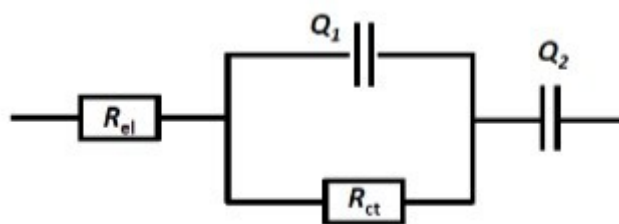
cinka ostaju na istom potencijalu. U slučaju rGO modificiranog s CNT u otopini  $\text{ZnSO}_4$  zadržana je dobra reverzibilnost iz čega slijedi da je ovaj materijal pogodniji za depoziciju cinka nego čisti rGO. U svim slučajevima nakon depozicije cinka dolazi do pada struje što znači da je materijal djelomično oštećen tijekom depozicije/otapanja cinka.

Ispitivanjem elektroda u otopini  $\text{ZnSO}_4$  prije depozicije cinka metodom EIS dobiveno je kapacitivno ponašanje koje najviše odstupa kod rGO sloja. Odziv rGO sloja pokazuje značajnije povećanje realne komponente impedancije u Nyquistovom dijagramu u području visokih frekvencija, dok u Bodeovom dijagramu pokazuje manje vrijednosti faznog kuta u području niskih frekvencija u odnosu na ostale slojeve (*Slika 4.9. i 4.10. a), b)*). Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti da je kapacitivno ponašanje prije depozicije cinka lošije kod rGO u odnosu na rGO modificirane s CNT u otopini  $\text{ZnSO}_4$ . Razlike u svojstvima navedenih slojeva bile su manje izražene kad je ispitivanje provedeno u otopini KCl.

Nakon ispitivanja elektroda u otopini  $\text{ZnSO}_4$  provedena je depozicija cinka. Dobiveni ciklički voltamogrami na *slikama 4.2. b), 4.4. b) i 4.6. b)* pokazali su da dolazi do taloženja cinka na sloju rGO uključujući slojeve rGO/10%CNT i rGO/20%CNT. Uočeno je da porastom udjela CNT raste strujni vrh (1,8 mA, 4,4 mA i 4,7 mA) koji odgovara redukciji  $\text{Zn}^{2+}$  iona, odnosno depoziciji cinka. Razlog zbog kojeg dolazi do porasta količine deponiranog cinka je taj što očekujemo veću poroznost, a samim time i veću površinu kod rGO slojeva modificiranih s 10 % CNT i 20 % CNT. Usporedbom cikličkih voltamograma sa *slika 4.1. b), 4.3. b) i 4.5. b)* uočava se smanjenje kapacitivnih struja slojeva nakon depozicije cinka što ukazuje da su slojevi donekle promijenjeni. Nakon depozicije cinka, osim metodom cikličke voltametrije, elektrode su ispitane metodom EIS u otopinama  $\text{ZnSO}_4$  i KCl. Za elektrodu rGO u otopini  $\text{ZnSO}_4$  uočava se povećanje realne komponente impedancije, dok Bodeov dijagram pokazuje manje vrijednosti faznog kuta u području niskih frekvencija za rGO sloja. Kod rGO/10%CNT i rGO/20%CNT elektroda ne dolazi do značajnijeg odstupanja od  $\text{ZnSO}_4$  otopini u odnosu na KCl. Nakon što su elektrode ispitane u  $\text{ZnSO}_4$ , ponovno su ispitane u otopini KCl. Prilikom ponovnog ispitivanja elektroda u otopini KCl, ponašanje rGO odstupa od ostalih slojeva, što nije bio slučaj prije depozicije cinka u istoj otopini. Može se zaključiti da se rGO elektroda tijekom depozicije cinka oštetila ili su ioni cinka ostali zarobljeni unutar sloja što utječe na odziv elektrode (*Slika 4.11. i 4.12.*).

Podaci dobiveni metodom EIS mogu se opisati električnim ekvivalentnim krugom koji je prikazan na *slici 5.1.*





**Slika 5.1.** Električni ekvivalentni krug koji opisuje EIS rezultate dobivene za rGO, rGO/10%CNT i rGO/20%CNT elektrode ispitane u troelektrodnom sustavu u otopinama 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  KCl i 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  ZnSO $_4$ .

$R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita,  $Q_1$  predstavlja konstantno fazni element koji opisuje elektrokemijski dvosloj na granici faza elektroda/elektrolit,  $R_{ct}$  predstavlja otpor prijelazu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, a  $Q_2$  predstavlja konstantno fazni element koji opisuje niskofrekventni kapacitet.

U *tablici 5.1.* nalaze se podaci koji odgovaraju otporu prijelaza naboja,  $R_{ct}$ . Uočava se da otpor pada dodatkom CNT te da je nešto veći nakon što je provedena depozicija cinka. Isto tako se uočava da su otpori veći u otopini ZnSO $_4$  u odnosu na otopinu KCl. Dobiveni rezultati su u suglasnosti s prijašnjim zaključcima da CNT smanjuje otpore elektrode te da elektrode pokazuju nešto lošija svojstva u ZnSO $_4$  otopini u odnosu na KCl.

**Tablica 5.1.** Vrijednosti  $R_{ct}$  dobivene za različite elektrode ispitane u troelektrodnom sustavu u otopinama 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  KCl i 0,1 mol $\text{dm}^{-3}$  ZnSO $_4$

	$R_{ct}$ (rGO)/ $\Omega$	$R_{ct}$ (rGO/10%CNT)/ $\Omega$	$R_{ct}$ (rGO/20%CNT)/ $\Omega$
KCl - prije		100	123
KCl - nakon		123	334
ZnSO $_4$ - prije	368	138	123
ZnSO $_4$ - nakon	402	386	132

Površine rGO i rGO/CNT elektroda ispitane su optičkim mikroskopom (OM). Uspoređujući morfološke karakteristike ispitanih elektroda moguće je uvidjeti razlike u morfologiji površine i poroznosti. GO i rGO slojevi pokazuju specifičnu morfologiju s naborima, a dodatkom CNT mijenjaju se morfološka svojstva i ne uočavaju se nabori. Također se vidi da su kompoziti rGO/CNT homogeni, što je osigurano dobrom mješljivošću GO i CNT. Obzirom da je GO topiv u vodi, on je omogućio pripremu homogene suspenzije CNT u vodenom mediju. Porastom udjela

ugljikovih nanocijevi poroznost površine raste. Svojstva površine se mijenjaju nakon depozicije cinka što se uočava iz prikaza dobivenih OM pa se zaključuje da je cink uspješno deponiran na površinu rGO (*Slika 4.18.*)

Istraživanje provedeno u troelektrodnom sustavu pokazalo je da je moguće sintetizirati rGO uzorak koji sadrži CNT te da su uzorci stabilni i tvore samostojeći sloj koji dobro prijanja uz elektrodu bez obzira na činjenicu da je u rGO dodano 10% ili 20% CNT. Snimka zabilježena optičkim mikroskopom ukazuje da CNT mijenjaju morfologiju rGO s time da uz dodatak 20 % CNT dolazi do ekspanzije sloja pa se tu očekuje znatno veća poroznost u odnosu na ostale ispitane slojeve (*Slika 4.17.*). Visoka poroznost ovog sloja je također dokazana prilikom depozicije cinka u troelektrodnom sustavu (*Slika 4.6. b*). Iz navedenog razloga ovaj uzorak je izabran za pripravu grafenskog papira (rGO/20%CNT papir). Osim rGO/20%CNT papira, za usporedbu je priređen i rGO papir. Sinteza je provedena pri sličnim uvjetima kao i sinteza rGO na elektrodi od staklastog ugljika s time da je u slučaju papira kao strujni kolektor korišten Ti. Pokazalo se da je sinteza uspješna, što je, osim po promjeni boje, potvrđeno mjerenjem električne provodnosti uzoraka rGO. Osim toga, GO papir nakon filtracije nije moguće odvojiti od podloge, dok se reducirani oblik lako odvaja, što dodatno ukazuje da je redukcija provedena uspješno. Vrijednosti električne provodnosti nalaze se u *tablici 4.1.* Naime, električna provodnost rGO papira iznosi  $5,08 \text{ Scm}^{-1}$ , dok električna provodnost rGO/20%CNT papira iznosi  $5,79 \text{ Scm}^{-1}$ .

Na *slici 4.20.* i *4.21.* prikazani su kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom redukcije GO papira i GO papira modificiranog s 20 % CNT u 0,1 M otopini KCl (pH=10). Polarizacija je provedena pri potencijalu od -1,4 V kroz 6 ciklusa različitog vremena trajanja za GO te kroz 3 ciklusa za GO modificiran s 20 % CNT. Uočava se da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te poprima konstantnu vrijednost. Dobivena struja posljedica je redukcije GO, pri čemu se on prevodi u rGO, i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu. Pad struje s povećanjem broja ciklusa u slučaju grafenskog papira nije izražen kao što je bio kod troelektrodnog sustava. Razlog tome je činjenica da je, osim GO papira, i strujni kolektor u kontaktu s elektrolitom pa se u ovom slučaju, osim redukcije GO, odvijaju i dodatni procesi na strujnom kolektoru.

Kako bi se okarakterizirali priređeni papiri izrađeni su simetrični superkondenzatori koji su ispitani metodom cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . U navedenoj otopini kod obje elektrode dolazi do nabijanja dvosloja, stoga ispitivani sustav predstavlja simetrični superkondenzator. Određena je glavna karakteristika superkondenzatora, a to

je specifični kapacitet,  $C_s$ . Vrijednosti specifičnog kapaciteta za ispitane superkondenzatore nalaze se u *tablici 5.2*.

**Tablica 5.2.** Prikaz vrijednosti specifičnog kapaciteta za ispitane superkondenzatore i hibridne superkondenzatore

Hibridni superkondenzator	$C_s$ (F/g)
<b>rGO papir/rGO papir</b> ; 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1,6 V; 10 mVs <sup>-1</sup> /50 mVs <sup>-1</sup>	23,08/10,63
<b>rGO papir/rGO papir</b> ; 0,1 M ZnSO <sub>4</sub> ; 2,3 V; 50 mVs <sup>-1</sup>	6,04
<b>rGO papir/rGO papir</b> ; 0,1 M ZnSO <sub>4</sub> ; 2,0 V; 50 mVs <sup>-1</sup>	9,09
<b>rGO papir/rGO papir</b> ; 0,5 M ZnSO <sub>4</sub> ; 2,0 V; 50 mVs <sup>-1</sup>	14,46
<b>(rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir</b> ; 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1,6 V; 10 mVs <sup>-1</sup> /50 mVs <sup>-1</sup>	39,69/34,53
<b>(rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir</b> ; 0,1 M ZnSO <sub>4</sub> ; 1,6 V; 50 mVs <sup>-1</sup>	28,25
<b>(rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir</b> ; 0,5 M ZnSO <sub>4</sub> ; 1,6 V; 50 mVs <sup>-1</sup>	34,53
<b>(rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir</b> ; 0,5 M ZnSO <sub>4</sub> ; 2,0 V; 50 mVs <sup>-1</sup>	39,07

Prema rezultatima dobivenim metodom cikličke voltametrije prikazanim u *tablici 5.2*. može se uočiti kako dodatkom ugljikovih nanocijevi raste specifični kapacitet superkondenzatora s 23,08 na 39,69 Fg<sup>-1</sup> te s 10,63 na 34,53 Fg<sup>-1</sup>. U slučaju rGO/20%CNT papira postiže se veći stupanj reverzibilnosti pa je očito da dodatak CNT povećava električnu provodnost uzorka. Kod oba uzorka uočeno je da kapacitet raste smanjenjem brzine promjene potencijala s 10,63 na 23,08 Fg<sup>-1</sup> te s 34,53 na 39,69 Fg<sup>-1</sup>.

Osim što je sastavljeni superkondenzator ispitan u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, provedeno je ispitivanje i u ZnSO<sub>4</sub> otopini. U navedenoj otopini je na negativnu elektrodu tijekom punjenja/praznjenja deponiran cink, stoga proizlazi da je priređeni sustav hibridni superkondenzator. Kod odziva hibridnog superkondenzatora u širokom području napona dominira kapacitivno ponašanje, a kod većih napona dobiva se porast struje koji odgovara taloženju/otapanju cinka. Obzirom da se depozicija cinka odvija kod dosta visokih napona (2,0 V i 2,3 V), postoji mogućnost da pri tim naponima dođe do oksidacije i oštećenja rGO elektrode. Poznato je da potencijal oksidacije rGO ne bi trebao biti veći od 0,8 V prema zasićenoj kalomel elektrodi. U prethodnom radu<sup>21</sup> provedeno je praćenje potencijala pojedine elektrode u odnosu na referentnu elektrodu. Utvrđeno je da napon superkondenzatora ne bi smio biti veći od 2,3 V. Upravo zbog toga kao maksimalna vrijednost napona u ovom radu izabrana je granica od 2,3 V. Usporedbom cikličkih voltamograma (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridnog superkondenzatora pri

različitim koncentracijama  $ZnSO_4$  sa *slike 2.28.* i *2.29.* uočava se da su ciklički voltamogrami slični, osim što je ciklički voltamogram za 0,5 M otopinu  $ZnSO_4$  reverzibilniji. U *tablici 5.1.* se zapaža da su veće vrijednosti specifičnih kapaciteta dobivene u 0,5 mol $dm^{-3}$  otopini  $ZnSO_4$  u odnosu na 0,1 mol $dm^{-3}$  otopinu  $ZnSO_4$ . Stoga se može zaključiti da je veća koncentracija  $ZnSO_4$  pogodnija za izradu hibridnog superkondenzatora.

Na *slici 4.34.* na kojoj je prikazan ciklički voltamogram zabilježen za (rGO/20%CNT) papir/(rGO/20%CNT) papir hibridni superkondenzator uočava se strujni vrh koji odgovara taloženju cinka na rGO/20%CNT sloju. Na *slici 4.33.* prikazan je ciklički voltamogram zabilježen za rGO papir/rGO papir hibridni superkondenzator, gdje se također uočava pojava strujnog vrha koji odgovara taloženju cinka. U prvom ciklusu ispitivanja strujni vrh se ne formira tijekom polarizacije do 2,0 V, već se javlja kad je polarizacija provedena do napona od 2,3 V. Nakon što je cink istaložen/otopljen, u sljedećem ciklusu se strujni vrh javlja i kod manjih napona (*Slika 4.33.* i *4.34.*). Može se zaključiti da se tijekom taloženje/otapanja cinka mijenja ovisnost potencijala i napona pa je u zadnjem ciklusu uz napon od 2,0 V postignut dovoljno visok potencijal za taloženje cinka.

Obzirom da je rGO/20%CNT aktivni materijal pokazao bolja svojstva, on je ispitan metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Uočava se dobro kapacitivno ponašanje uz zabilježen polukrug u području visokih frekvencija. Visokofrekventni otpor u polukrugu predstavlja otpor elektrolita, dok otpor zabilježen u području nižih frekvencija predstavlja otpor prijelazu naboja na granici faza elektroda/aktivni materijal.<sup>23</sup>

## 6. ZAKLJUČAK

- Redukcija GO u rGO na GC elektrodi uspješno je provedena, što je potvrđeno promjenom vrijednosti struja u cikličkom voltamogramu, ali i po promjeni boje uzorka koja se mijenja iz smeđe u crnu.
- Ispitivanje u troelektrodnom sustavu pokazalo je da je moguće sintetizirati rGO uzora koji sadrži CNT te da su uzorci stabilni i tvore samostojeći sloj bez obzira što je dodano 10 % CNT i 20 % CNT.
- Ispitivanjem elektroda metodom CV i EIS dobiveno je dobro kapacitivno ponašanje u otopini KCl za sve elektrode. Nešto lošije kapacitivno ponašanje pokazuje rGO elektroda ispitana u  $\text{ZnSO}_4$ , dok rGO/10%CNT i rGO/20%CNT elektrode pokazuju bolje kapacitivno ponašanje u  $\text{ZnSO}_4$  otopini u odnosu na rGO.
- Na svim elektrodama (rGO, rGO/10%CNT i rGO/20%CNT) uspješno je deponiran Zn, a količina deponiranog cinka raste dodatkom CNT. Snimke zabilježene optičkim mikroskopom ukazuju da se Zn taloži na površini rGO ili rGO/CNT.
- Elektrode koje sadrže CNT poroznije su, odnosno karakterizira ih veća specifična površina u odnosu na čisti rGO, na što su ukazale snimke zabilježene OM te činjenica da je na ovim elektrodama deponirana veća količina Zn. Povećanjem količine CNT, raste poroznost.
- Sinteza rGO i rGO/20%CNT papira uspješno je provedena, što je, osim po promjeni boje, potvrđeno mjerenjem električne provodnosti kod priređenih uzoraka te elektrokemijskim ispitivanjem u dvoelektrodnom sustavu.
- Specifični kapacitet hibridnih superkondenzatora raste porastom koncentracije  $\text{ZnSO}_4$  te dodatkom CNT u aktivni materijal. U slučaju rGO/20%CNT papira postiže se veći stupanj reverzibilnosti pa je očito da u prisustvu CNT sloj pokazuje bolju električnu provodnost.
- Specifične vrijednosti kapaciteta hibridnih superkondenzatora kretale su se od 28,25 do 39,07  $\text{Fg}^{-1}$  kod hibridnog superkondenzatora koji je sadržavao rGO/20%CNT papir te od 6,04 do 14,46  $\text{Fg}^{-1}$  kod hibridnog superkondenzatora koji je sadržavao rGO papir.
- Na temelju dobivenih vrijednosti specifičnog kapaciteta zaključuje se kako su u ovom radu uspješno pripremljeni hibridni superkondenzatori s grafenskom anodom na kojoj se cink

taloži/otapa tijekom punjenja/praznjenja hibridnog superkondenzatora. Navedena elektroda bi se mogla upotrijebiti u izradi ZIB.

## 7. POPIS 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

$E_{kon}$  – konačni potencijal, V

$E_{poč}$  – početni potencijal, V

$f$  – frekvencija, Hz

$I$  – jakost struje, A

$M$  – molarna masa, g/mol

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

$Q$  – 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,  $^{\circ}\text{C}$

$t$  – vrijeme, s

$U$  – napon, V

$v$  – brzina promjene potencijala, V/s

$Z$  – impedancija,  $\Omega$

$Z_{im}$  – imaginarna komponenta impedancije,  $\Omega$

$Z_{re}$  – 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,  $^{\circ}$   
 $\omega$  – kutna frekvencija  
 $d$  – debljina sloja, m

#### POPIS KRATICA:

ZIB - cink-ionske baterije  
EDLC - elektrokemijski dvoslojni kondenzator  
CNT - ugljikove nanocijevi  
CV - ciklička voltometrija  
CA - kronoamperometrija  
EIS - elektrokemijska impedancijska spektroskopija  
OM - optički mikroskop  
GC - glassy carbon, staklasti ugljik  
GO - grafenov oksid  
GP - grafenski papir  
rGO - reducirani grafenov oksid  
ITO – indij kositar oksid (ITO stakalce)  
SHE - standardna vodikova elektroda  
ZKE - zasićena kalomel elektroda



## 8. LITERATURA

1. D. Sačer, Sinteza grafenova oksida i reduciranog grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima, Doktorski rad, FKIT, Zagreb, 2018., str. 4-17
2. R. Karthick, C. Fuming, Free-standing graphene paper for energy application: Progress and future scenarios, Carbon 150 (2019) 292-310
3. M. Kralj, Grafenska zemlja čudesa, Institut za fiziku, Zagreb, 2010., str. 6-7
4. C. Kiang Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic biochemistry, ChemSocRev 2013
5. X. Feng, W. Chena, L. Yan, Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials, RSC Adv. 6 (2016) 80106
6. R. Kranjčec, N. Mesaroš, elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici, Zagreb, 2019., str. 7
7. S. Y. Toh, K. S. Loh, S. K. Kamarudin, W. R. Wan Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, Chem. Eng. J. 251 (2014) 422-434
8. Y. Lu, T. Wang, Z. Tian, Q. Ye, Preparation of Graphene Oxide Paper as an Electrode for Lithium-Ion Batteries Based on a Vacuum Filtration Method, Int. J. Electrochem. Sci. 12 (2017) 8944 –8952
9. 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 application 33 (2017) 793-799
10. <https://inhabitat.com/new-graphene-super-paper-is-10x-stronger-than-steel/>, pristup 4.6.2021.
11. 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
12. L. E. Blanc, D. Kundu, L. F. Nazar, Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries, Science, Joule 4 (2020) 771-799
13. Kyung E. K. Sun, Tuan K. A. Hoang, The Nam Long Doan, Yan Yu, Xiao Zhu, Ye Tian, P. Chen, Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous

- batteries, Department of Chemical Engineering and Waterloo Institute for Nanotechnology, University of Waterloo, ACS Appl. Mater. Interface 9 (2017) 9681-9687
14. Y. Zeng, X. Zhang, R. Qin, X. Liu, P. Fang, D. Zheng, Y. Tong, X. Lu, Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT framework for stable flexible Zn-ion batteries, Adv. Mater. 31 (2019) 1903675
  15. G. Ljubeka, M. Kraljić Roković, Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima, Kem. Ind. 68 (2019) 507-520
  16. [https://www.researchgate.net/figure/1-Simplified-Ragone-plot-comparisons-between-different-electrochemical-energy\\_fig1\\_305458277](https://www.researchgate.net/figure/1-Simplified-Ragone-plot-comparisons-between-different-electrochemical-energy_fig1_305458277) pristup 06.06.2021.
  17. <https://www.powersystemsdesign.com/articles/the-silent-power-of-supercapacitors/34/1351> pristup 06.06.2021.
  18. S. Chen, L. Ma, K. Zhang, Md. Kamruzzaman, C. Zhi, J. A. Zapien, J. Mater. Chem. A., A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres, Journal of Materials Chemistry 7 (2019) 7784-7790
  19. Y. Liu, X. Miao, X. Zhang, S. Chen, Y. Chen, J. Lin, W. Wang, Y. Zhang, High performance flexible quasi-solid-state zinc-ion hybrid supercapacitors enable by electrode potential adjustment, Journal of Power Sources 495 (2021) 229789
  20. E. A. Gosipić, Elektrokemijska detekcija antioksidansa na elektrodi od grafitne paste s nanočesticama titan dioksida, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 9
  21. M. Cvetić, Primjena grafenskog papira kod cink-ionskih hibridnih superkondenzatora, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2020., str. 33
  22. K. Ivić, Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016., str. 14-15
  23. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
  24. M. Trnak, Elektronska mikroskopija, Diplomski rad, Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek, 2010.
  25. 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

## 9. ŽIVOTOPIS

Anja Ravlić [REDACTED] Nakon završene Osnovne škole Grgura Karlovčana u Đurđevcu upisuje Srednju farmaceutsku školu u Koprivnici. Maturirala je 2016. godine i iste godine upisuje studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. 2019. godine završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu *Sinteza amidino supstituiranih benzotiazola* te stječe titulu „sveučilišna prvostupnica primijenjene kemije”. Iste godine upisuje diplomski studij Primijenjena kemija.