Izrada i karakterizacija Zn-ionske baterije temeljene na V2O5

Štrmelj, Toni

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:936437

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Toni Štrmelj

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidat Toni Štrmelj

Predao je izrađen završni rad dana: 14. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Toni Štrmelj

IZRADA I KARAKTERIZACIJA Zn-IONSKE BATERIJE TEMELJENE NA V_2O_5

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
doc. dr. sc. Jozefina Katić
doc. dr. sc. Iva Movre Šapić
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić (zamjena)

Zagreb, rujan 2023.

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta NATO Science for Peace Multi-Year Project "High Energy Calcium - Oxygen Batteries", NATO SPS G5910.

Najveće zahvale dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na prenesenom znanju, savjetima, razumijevanju i pomoći prilikom svakog trenutka odrađivanja i pisanja ovog završnog rada. Zahvaljujem joj se na tome što je prepoznala i proširila moje zanimanje u područje elektrokemije i službeno me uvela u svijet elektrokemije mojim predstavljanjem dijela ovog završnog rada na simpoziju elektrokemičara.

Zahvaljujem se kolegici univ. bacc. ing. cheming. Anđeli Mišković što je kao suradnica u provođenju eksperimentalnog dijela ovog rada njega učinila još zanimljivijim.

Zahvaljujem se svojim roditeljima Danijeli i Slavenu te sestri Steli na podršci i brizi tijekom cijelog života; ništa od ovoga ne bi bilo moguće bez vas.

Zahvaljujem se svojoj djevojci Luciji na svakodnevnoj podršci i uljepšavanju studentskog suživota; svaki uspjeh bio je veći, a svaka prepreka manja.

Zahvaljujem se svim svojim fakultetskim kolegama što su mi uljepšali i olakšali studiranje, a posebice kolegici Vrus koja je najbolji fakultetski suputnik, kako na fakultetu, tako i izvan njega.

Zahvaljujem se svoj ostaloj obitelji i prijateljima za sve što su učinili za mene tijekom mojeg studiranja.

Na kraju, zahvaljujem se samom sebi što ni u jednom trenutku nisam odustao.

SAŽETAK

U ovom radu provedena je karakterizacija reduciranog grafenova oksida (rGO) u troelektrodnom sustavu. Također, provedena je sinteza i karakterizacija rGO papira. Cilj rada bio je dobiti fleksibilan samostojeći materijal pogodan za depoziciju cinka.

U tu svrhu priređen je rGO papir s ugrađenim ugljikovim nanocjevčicama (CNT) postupkom elektrokemijske redukcije pri -1,4 V. rGO/CNT papir upotrijebljen je kao anoda u cink-ionskoj bateriji uz rGO/V_2O_5 papir kao katodu. Karakterizacija baterije provedena je metodama kronoamperometrije (CA), cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Na dobivenim cikličkim voltamogramima zabilježeni su strujni vrhovi koji odgovaraju taloženju/otapanju cinka te strujni vrhovi koji odgovaraju redoks reakciji V_2O_5. Vrijednosti specifičnog kapaciteta, C_s, rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5 baterije dobivene metodom CV kreću se od 30,16 mAh g^{-1} do 172,53 mAh g^{-1} . Također, proveden je galvanostatski proces punjenja i pražnjenja baterije. Tom metodom dobiveni su specifični kapaciteti u rasponu od 1,83 mAh g^{-1} pri najvećoj jakosti struje do 170,13 mAh g^{-1} pri najmanjoj vrijednosti struje.

Prije nego što je ispitana baterija, provedena je i karakterizacija elektroda (rGO, rGO/CNT, rGO/MXene i rGO/V_2O_5) u troelektrodnom sustavu koristeći pri tome kronoamperometriju za redukciju GO i cikličku voltametriju kako bi se deponirao cink na rGO i rGO modificiranim slojevima nanesenima na elektrodu staklastog ugljika (GC).

Ključne riječi: cink-ionska baterija, grafenov oksid, grafen, Mxene, ugljikove nanocjevčice, V_2O_5

SUMMARY

In this work, reduced graphene oxide (rGO) was charachterised in three-electrode system. Synthesis and characterization of rGO paper was also carried out. The aim of the work was to obtain a flexible free-standing material suitable for zinc deposition.

For this purpose, rGO paper containing carbon nanotubes (CNT) was prepared by electrochemical reduction at -1.4 V. rGO/CNT paper was used as the anode in a zinc-ion battery while rGO/V_2O_5 paper was used as the cathode. Characterization of the battery was carried out using chronoamperometry (CA), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. In the resulting cyclic voltammograms, current peaks corresponding to the deposition/dissolution of zinc and current peaks corresponding to the redox reaction of V_2O_5 were recorded. The values of the specific capacity, C_s, of rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5 batteries obtained by the CV method range from 30.16 mAh g^{-1} to 172.53 mAh g^{-1}. Also, a galvanostatic process of charging and discharging the battery was carried out. Using this method, specific capacities ranging from 1.83 mAh g^{-1} to 170.13 mAh g^{-1} were recorded.

Before the battery was tested, the rGO electrodes containing CNT, MXene or V_2O_5 (rGO, rGO/CNT, rGO/MXene and rGO/V_2O_5) were characterized in a three-electrode system. Reduction of GO was carried out by chronoamperomertry and Zn deposition at rGO, rGO/CNT and rGO/MXene electrodes was carried out by cyclic voltametry.

Keywords: carbon nanotubes, graphene oxide, graphene, MXene, V_2O_5, zinc-ion battery

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Grafen 2
2.2 Ugljikove nanocjevčice (CNT) 3
2.3. Grafenov oksid 4
2.4. Vanadijev (V) oksid 6
2.5. MXene 8
2.6. Baterije 9
2.6.1. Zn ionska baterija 9
2.7. Metode karakterizacije 11
2.7.1. Kronoamperometrija 11
2.7.2 Ciklička voltametrija 12
2.7.3. Kronopotenciometrija 14
2.7.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 14
3. EKSPERIMENTALNI DIO 17
3.1. Priprema GO otopine 17
3.2. Nanošenje GO na GC elektrodu 18
3.3. Redukcija GO metodom kronoamperometrije 18
3.4. Ispitivanje elektrode metodom cikličke voltametrije 19
3.5. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s rGO/CNT i rGO/V_2O_5 na staklastom ugljiku 20
3.6. Ispitivanje elektrode optičkim mikroskopom 20
3.7. Priprema GO papira vakuum filtracijom 21
3.8. Redukcija GO papira metodom kronoamperometrije 21
3.9. Sastavljanje rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5 baterije 22
3.10. Ispitivanje baterije metodom cikličke voltametrije 23
3.11. Ispitivanje baterije metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije 23
3.12. Ciklusi punjenja i pražnjenja baterije - kronopotenciometrija 24
4. REZULTATI 25
4.1. Mjerenja provedena za rGO 25
4.1.1. Redukcija GO metodom kronoamperometrije 25
4.1.2. Ispitivanje rGO metodom cikličke voltametrije 26

4.1.3 Depozicija cinka na rGO 27
4.2 Mjerenja provedena za rGO/20%CNT 28
4.3. Mjerenja provedena za rGO/MXene 29
4.4. Mjerenja provedena za rGO/70%V_2O_5 30
4.5. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s rGO/CNT i rGO/V_2O_5 na staklastom ugljiku 31
4.6. Ispitivanje baterije rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5 32
4.6.1. Ciklička voltametrija 32
4.6.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 34
4.6.3. Kronopotenciometrija 35
4.6. Ispitivanje elektrode optičkim mikroskopom 36
5. RASPRAVA 37
6. ZAKLJUČAK 45
7. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA I KRATICA 46
8. LITERATURA 48

1. UVOD

Punjive baterije jedna su od najvažnijih tema u današnje vrijeme, posebice zbog njihove primjene u prijenosnim elektroničkim uređajima i električnim vozilima. Kako su se zahtjevi za pohranom i napajanjem povećali trebala bi kontinuirano rasti i energija koja se može uskladištiti po masi i volumenu baterije. Litij-ionska baterija značajno je utjecala na naše društvo zbog visoke raspoložive gustoće energije. Međutim ona više ne zadovoljava potrebe suvremenog društva. Osim toga, jedan od nedostataka ove baterije je korištenje organskog elektrolita i njegova zapaljivost, visoka cijena baterije, toksičnost i potreba za osiguravanjem savršeno suhog okoliša tijekom procesa proizvodnje. Ta se ograničenja mogu prevladati samo velikim napretkom u razvoju novih materijala. Tako, se potiče razvoj katodnih materijala s većim kapacitetom skladištenja, anodnih materijala koji su sigurniji i jeftiniji te elektrolita koji su stabilni i ekološki prihvatljivi. Cink-ionska vodena baterija ispunjava sve zahtjeve za zelenu bateriju i stoga postaje sve zanimljivija i kontinuirano se ulažu značajni napori u razvoj ove baterije. [1,2]

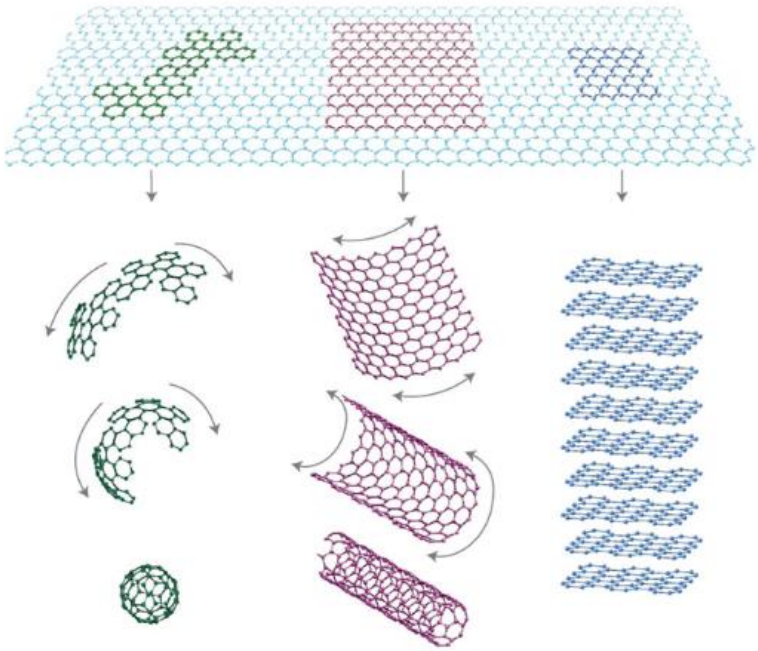
Metalni cink nalazi se u prirodi u izobilju, jeftin je i netoksičan. Kao anoda nudi visoke gravimetrijske (820 mAh g^{-1}) i volumetrijske kapacitete (5855 mAh cm^{-3}). Štoviše, metalni cink također se može koristiti u organskim i vodenim elektrolitima. Posjeduje ne samo nizak redoks potencijal (-0,76 V naspram standardne vodikove elektrode) u usporedbi s drugim metalnim anodama u vodenim elektrolitima, već izmjenjuje dva elektrona tijekom ciklusa punjenja/pražnjenja što rezultira visokom gustoćom energije. Međutim, primjena cink-ionske baterije u praktičnim uređajima za pohranu energije i dalje se suočava sa znatnim izazovima zbog stvaranja dendrita i pasivnog sloja na cinkovoj elektrodi tijekom punjenja, što ometa difuziju Zn^{2+} rezultirajući gubitkom kapaciteta, kratkim vijekom trajanja i pitanjima sigurnosti. Osim toga, standardni elektrodni potencijal taloženja Zn^{2+} iona u vodenim elektrolitima negativniji je od onog za razvijanje vodika što je također izazov za razvoj ove baterije. Kako bi se spriječilo nastajanje dendrita, oblaganje i morfološka optimizacija Zn elektrode pokazali su se kao vrlo učinkovite strategije. [3]

Cilj ovog rada bio je izraditi cink ionsku bateriju kod koje je aktivni materijal ugrađen u grafensku strukturu. U ovom radu priređen je reducirani grafenov oksid (rGO) koji je sadržavao ugljikove nanocijevi (CNT) i MXene, u formi grafenskog papira, koji se dobiva iz grafenova oksida (GO) elektrokemijskom redukcijom. Svrha rada bila je deponirati Zn na tako priređeni grafenski papir kako bi se on mogao koristiti kao anoda u bateriji. Pri tome je rGO-V_2O_5 papir izabran kao katoda. Svojstva priređenih elektroda i rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5 baterije određena su metodom kronoamperometrije (CA) cikličke voltametrije (CV), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i kronopotenciometrije (CP).

2. OPĆI DIO

2.1. Grafen

Ugljični materijali naširoko su korišteni u analitici i industriji elektrokemije, gdje su u mnogim područjima nadmašili tradicionalno korištene plemenite metale. Ova raznolikost i uspjeh pripisuju se karakteristikama ugljika poput polimorfije, kemijske stabilnosti, niske cijene i elektrokatalitičke aktivnosti za razne redoks reakcije.[4]



Slika 2.1. Prikaz grafena kao gradivne jedinice ostalih grafitskih struktura – fuleren (zeleno), ugljikove nanocjevčice (ljubičasto) i grafit (plavo). [4]

Grafen ima veliku površinu, visoku električnu vodljivost, dobru fleksibilnost, širok raspon potencijala i visoku sposobnost pohranjivanja naboja. Uz to, njegova dvodimenzionalna struktura čini ga vrlo pogodnim za izradu kompozita s drugim elektrokemijski aktivnim materijalima poput metalnih oksida i vodljivih polimera.[5]

Grafen je dvodimenzionalni sloj ugljikovih atoma vezanih u heksagonalnu rešetkastu strukturu. Opsežno se studira posljednjih nekoliko godina iako je prvi put izoliran 2004. godine.

Andre Geim i Konstantin Novoselov dobili su Nobelovu nagradu za fiziku 2010. za njihov revolucionarni rad na grafenu.[6]

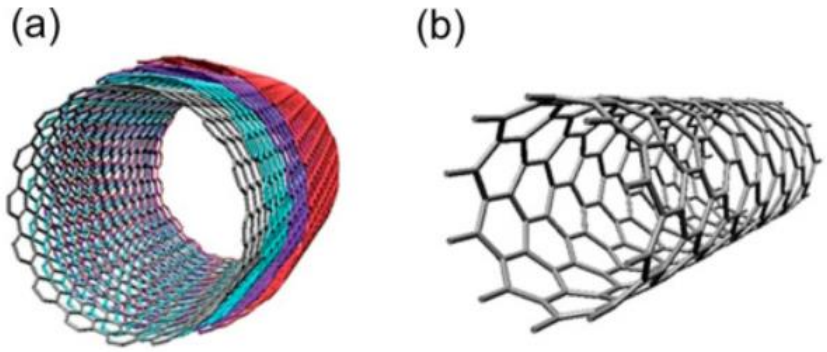
Grafen ima izvanrednu strukturu elektronske vrpce zahvaljujući svojoj kristalnoj strukturi. Atomi ugljika tvore heksagonalnu rešetku u dvodimenzionalnoj ravnini; svaki atom ugljika je oko 1,42 Å udaljen od tri susjedna atoma, odnosno sa svakim od njih dijeli jednu σ vezu. Četvrta veza je π-veza, koja je orijentirana u z-smjeru (izvan ravnine). Može se vizualizirati π orbitala kao par simetričnih režnjeva orijentiranih duž z- osi sa središtem na jezgri. Svaki atom ima jedan od π-veza koje se zatim međusobno hibridiziraju da bi formirale nešto što se naziva π-vrpca i π∗-vrpca. Ove vrpce odgovorne su za većinu svojstava grafena. [6]

Neka od svojstava grafena u usporedbi s tradicionalnijim materijalima poput 2D poluvodiča:

1) Tradicionalni poluvodiči imaju ograničeni razmak između vrpci dok grafen ima nazivni razmak nula. Uobičajeno, proučavanje kretanja elektrona i šupljina kroz poluvodiče mora biti odrađeno s različito dopiranim materijalima. Međutim, u grafenu priroda nositelja naboja mijenja se u Diracovoj točki od elektrona do praznine ili obrnuto. Povezano s tim, Fermijeva razina u grafenu uvijek je unutar vodljivog ili valentnog pojasa dok je u tradicionalnom poluvodiču Fermijeva razina često unutar razmak između vrpci.
2) Disperzija u grafenu je kiralna. Ovo je povezano s nekim od vrlo osebujnih ponašanja poput Kleinovog probijanja.
3) Grafen ima linearnu disperziju dok poluvodiči imaju tendenciju kvadratne disperzije. Većina impresivnih fizičkih svojstava grafena može se smatrati posljedicom ovog svojstva.
4) Grafen je mnogo tanji od tradicionalnog 2D elektronskog plina (2DEG). Tradicionalni 2DEG u strukturi kvantne jame ili heterostrukturi ima tendenciju posjedovati efektivnu debljinu oko 5–50 nm. To je zbog ograničenja u strukturi i činjenici da valne funkcije zadržanog elektrona imaju prolazan rep koji se proteže u barijere. Grafen, s druge strane samo je jedan sloj ugljikovih atoma. Općenito se smatra da ima debljinu od oko 3 Å (dvostruka duljina veze ugljik-ugljik). Elektroni koji se provode kroz grafen ograničeni su u z-osi u puno većoj mjeri od onih koji se provode kroz tradicionalni 2DEG.[6]

2.2 Ugljikove nanocjevčice (CNT)

Ugljikove nanocjevčice (CNT) velike su cilindrične molekule koje se sastoje od heksagonalno raspoređenih hibridiziranih atoma ugljika, koji se mogu formirati smotavanjem jednog lista grafena (ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom, SWCNT) ili smotavanjem više listova grafena (višeslojne ugljikove nanocjevčice, MWCNT).[7]

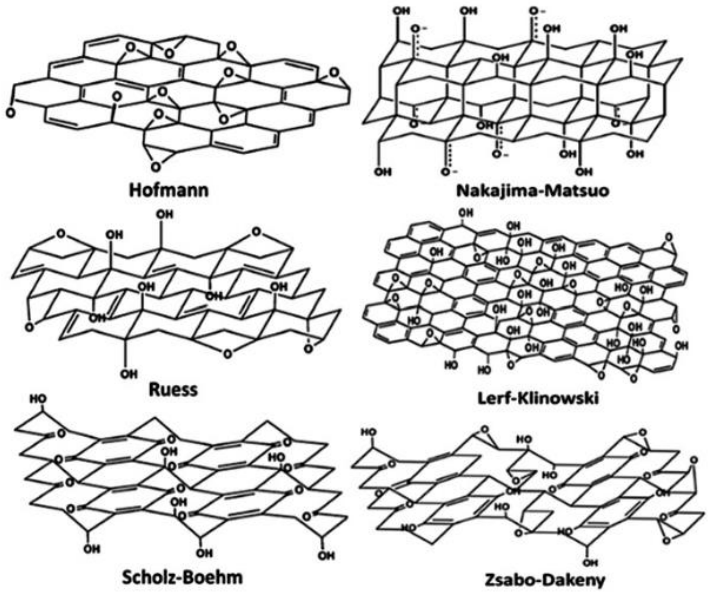


Slika 2.2. Prikaz višeslojnih ugljikovih nanocjevčica, MWCNT (a) i ugljikovih nanocjevčica s jednom stijenkom, SWCNT (b). [8]

Uz jedinstvenu nanostrukturu, CNT pokazuju izvanredna svojstva; neka proizlaze iz sličnih svojstava grafita, a neka iz njihovih jednodimenzionalnih aspekata. Ovisno o njihovoj kiralnosti, CNT mogu biti ili poluvodiči ili metali. U teoriji, metalni CNT mogu nositi gustoću električne struje od 4×10^9 A cm^{-2}, što je više od 1000 puta više od metala poput bakra. Zbog svoje 1D vodljivosti, CNT pokazuju balistički transport duž smjera cijevi, što rezultira velikom intrinzičnom pokretljivošću, koja premašuje pokretljivost mnogih poluvodiča. Njihova mehanička vlačna čvrstoća mnogo je veća nego kod čelika, a toplinska vodljivost im je bolja nego kod dijamanta. Osim toga, zbog svojih jedinstvenih cjevastih struktura s malim promjerima, CNT imaju vrlo visok omjer širine i visine, ponekad veći od 1000, i veliku površinu od više od 1300 m^2 g^{-1}. Budući da su njihovi sastojci atomi ugljika, CNT su vrlo lagane, a gustoća im je jedna šestina gustoće čelika. Nadalje, CNT su vrlo kemijski stabilne i otporne su na gotovo svaki kemijski utjecaj osim ako nisu istovremeno izložene visokim temperaturama i kisiku. Ove prednosti čine CNT idealnim kandidatom za mnoge primjene: elektroničke uređaje uključujući tranzistore, emitere elektronskog polja, kemijske/elektrokemijske senzore, biosenzore, litij-ionske baterije, ćelije za pohranu vodika, superkondenzatore i električne zaštitne uređaje.[8]

2.3. Grafenov oksid

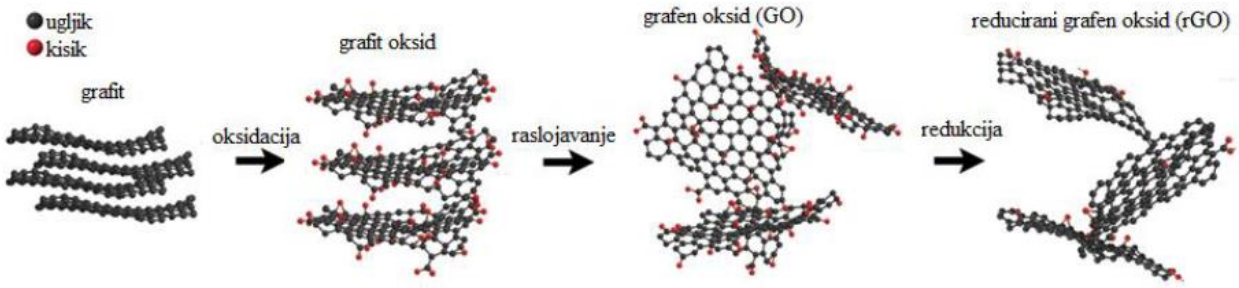
U usporedbi s grafenom, grafenov oksid (GO) ima prednosti kao što su niska proizvodna cijena, mogućnost lakog dobivanja velikih količina GO i jednostavna procedura sinteze. Često se koristi kao prekursor za pripremu reduciranog grafen oksida (rGO). Detaljnim istraživanjem GO znanstvenici su otkrili da on ima izvrsna svojstva jer sadrži aktivne funkcijske skupine koje sadrže kisik. Ove skupine mogu se koristiti kao katalitički aktivni centri za dizajn kovalentne/nekovalentne modifikacije ovisno o zahtjevima specifičnih područja primjene. Osim toga, grafenov oksid sadrži i aromatske (sp^2) i alifatske (sp^3) domene, što otvara mogućnost za razne interakcije na njegovoj površini. [9]



Slika 2.3. Predložene strukture GO koje su rezultat primjene različitih metoda sinteze. [4]

Na sloju GO nalazi se niz različitih funkcijskih skupina koje sadrže kisik, stoga je struktura grafen oksida složena, a njegova svojstva ovise o njegovoj strukturi. Prisutnost skupina koje sadrže kisik povećava razmak između slojeva GO. Kao rezultat toga GO je hidrofilan i lako se raspršuje u vodi, za razliku od grafena koji je hidrofoban. [9]

Hidrofilnost omogućuje raslojavanje grafitnog oksida u vodi koristeći ultrazvuk, čime nastaje jednoslojni GO.[10]



Slika 2.4. Shematski prikaz sinteze rGO iz grafita, preko grafitova oksida i GO kao međuprodukta.

Redukcija GO za proizvodnju rGO iznimno je bitan proces jer ima veliki utjecaj na kvalitetu proizvedenog rGO. Navedeni proces će odrediti koliko će se rGO približiti u smislu strukture čistom grafenu. U proizvodnjama gdje su potrebne velike količine grafena za industrijske primjene, kao što je skladištenje energije, rGO je prihvatljivo rješenje zbog jednostavne i jeftine sinteze koja rezultira željenom razinom kvalitete. Postoje brojni načini redukcije grafenova oksida, iako su sve metode temeljene na kemijskim, toplinskim ili elektrokemijskim sredstvima.[10]

Elektrokemijska redukcija GO je metoda za koju se pokazalo da proizvodi visoko kvalitetan rGO, gotovo identičan u smislu strukture čistom grafenu. Ovaj proces uključuje oblaganje različitih supstrata kao što je npr. kositrov oksid dopiran indijem (ITO) s GO. Nakon što je supstrat obložen GO se elektrokemijskim putem reducira u rGO na način da se supstrat spaja kao negativna elektroda u troelektrodnom ili dvoelektrodnom sustavu. Elektrokemijski formiran rGO pokazuje vrlo visok omjer ugljika naspram kisika te elektronička očitanja vodljivosti više od srebra ($8{,}5 \times 10^7$ S/m u usporedbi s $6{,}3 \times 10^7$ S/m za srebro).[10] Druge osnovne prednosti ove tehnike su to što ne koristi opasne kemikalije, rezultirajući smanjenjem količine toksičnog otpada.[10]

2.4. Vanadijev (V) oksid

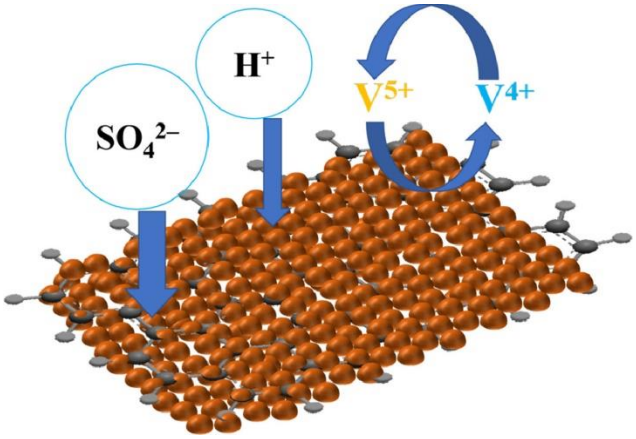
Elektrode od anorganskih spojeva obično imaju problem niskog kapaciteta, Iako se Zn^{2+} može brzo interkalirati i deinterkalirati u njih zbog njihove strukture nalik otvorenom kavezu. Nedavno su dizajnirani razni novi materijali kako bi se dodatno olakšala interkalacija Zn^{2+}. Među njima su slojeviti vanadijevi oksidi koji se smatraju obećavajućim katodama zbog mogućnosti postizanja velikog kapaciteta.[11]

Vanadijev oksid je oksid prijelaznog metala s velikom električnom vodljivošću, postoji u različitim oksidacijskim stanjima (+2, +3, +4 i +5), a također se može sintetizirati u različitim oksidacijskim stanjima, (VO (+2), V_2O_3 (+3), VO_2 (+4), V_2O_5 (+5)) (*Slika 2.5.*). Povezan je s relativno visokim specifičnim kapacitetom C_s od ~2120 F g^{-1} (V_2O_5) [12]

Slika 2.5. Vanadijev (V) oksid u prahu.

Kako vanadij ima višestruka oksidacijska stanja, njegove redoks reakcije uzrokuju prijenos više od jednog elektrona i pohranjuju više energije nego materijali koji prolaze kroz redoks reakcije koje uključuju prijenos jednog elektrona. S druge strane, vanadijevi oksidi su topljivi u kiselinama, što je ograničenje koje zahtijeva mudar izbor elektrolita, a ako se kiselina koristi kao elektrolit, treba pažljivo odabrati njezinu koncentraciju.[12]

Kombinacija vanadijevih oksida s ugljičnim materijalima (ugljikovo crnilo, ugljikove nanocjevčice ili grafen) osigurava dobru električnu vodljivost i mehaničku stabilnost tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja.[3] rGO pruža dobru cikličku stabilnost i sposobnost visoke brzine struje, ali pruža niske vrijednosti specifičnih kapaciteta i gustoće energije. Kapacitet i energija se mogu povećati kada je u rGO doda materijalom kao što je V_2O_5 (*Slika 2.6.*) koji pokazuje Faradayska svojstva. Očekuje se da će se u tako dobivenom kompozitu sinergijskim djelovanjem dva materijala povećati količina pohranjene energije. [12]

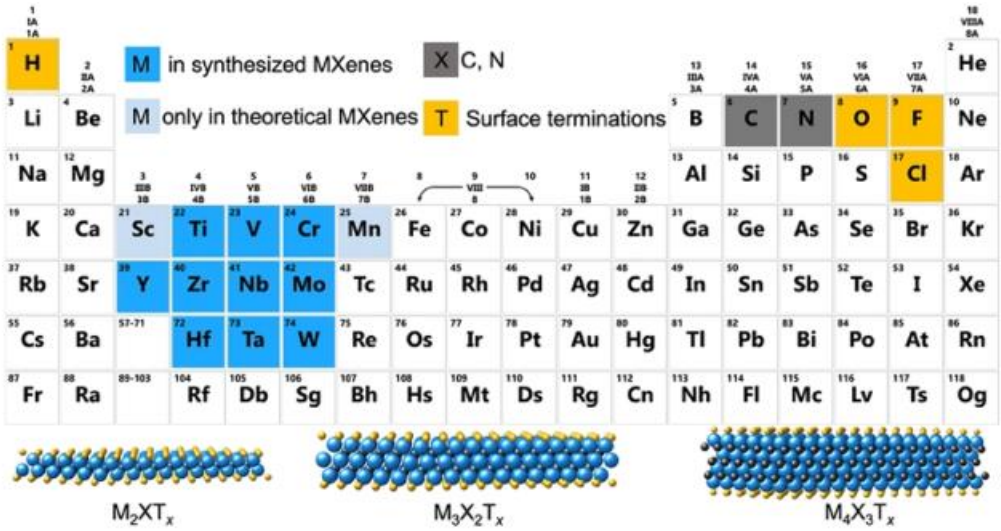


Slika 2.6. Prikaz kompozita rGO/V_2O_5. [12]

Poboljšanja u izvedbi cink-ionskih baterija postignuta ovim materijalima uglavnom se pripisuju različitim kristalografskim strukturama i multivalentnosti vanadija.[4]

2.5. MXene

Od otkrića jedinstvenih fizikalnih svojstava jednoslojnog grafena, dvodimenzionalni (2D) materijali naširoko su se počeli istraživati. Neki od njih su karbidi i nitridi prijelaznih metala poznati kao MXeni. U 2D listiću MXena, n+1 (n=1−3) slojeva prijelaznih metala (M, označeni plavom bojom na *Slici 2.7.*) isprepleteni su s n slojeva ugljika ili dušika (X, označeni sivom bojom na *Slici 2.7.*), s općom formulom $M_{n+1}X_nT_x$. T_x u formuli predstavlja funkcijske skupine koje se nalaze na površini ili na krajevima 2D strukture, kao što su O, OH, F, i/ili Cl (elementi u narančastoj boji na *Slici 2.7.*). [13]



Slika 2.7. Prikaz periodnog sustava i elemenata koji se pojavljuju u MXenima. [13]

MXeni, odnosno karbidi/nitridi prijelaznih metala, imaju jedinstvenu kombinaciju svojstava, uključujući visoku električnu vodljivost i dobra mehanička svojstva. Funkcionalizirane površine čine MXene hidrofilnim i spremnim za vezanje na različite vrste zbog visokog negativnog zeta-potencijala. Ove skupine također omogućavaju formiranje stabilne koloidne otopine u vodi i učinkovitu apsorpciju elektromagnetskih valova, što je dovelo do velikog broja primjena. [13]

Od njihovog otkrića, proizvodnja višeslojnih MXene ljuski omogućena je putem mokro-kemijskog jetkanja s HF. Različiti MXene sastavi sintetizirani su u ovom obliku. Međutim, tek 2013. godine izolirane su jednoslojne strukture MXena što je omogućilo detaljna istraživanja 2D prirode MXena.[14]

2.6. Baterije

Globalna proizvodnja električne energije naglo je rasla tijekom posljednjeg desetljeća. Kako bi se održala stabilnost električne mreže, ravnoteža električnog opterećenja uglavnom se upravljala putem elektrana pogonjenih fosilnim gorivima. Kako bi se postigao cilj smanjenja emisija CO_2, buduća proizvodnja električne energije napredovat će uz smanjenje oslanjanja na fosilna goriva i sve veću upotrebu obnovljivih izvora energije. Međutim, većina obnovljivih izvora energije po svojoj je prirodi nepouzdan, što predstavlja veliki izazov u proizvodnji energije i održavanju ravnoteže električnog opterećenja kako bi se osigurala stabilnost i pouzdanost elektroenergetske mreže. Uloženi su veliki napori u traženje održivih rješenja poput uređaja za pohranu električne energije, premještanja opterećenja kroz upravljanje potražnjom, međusobno povezivanje s vanjskim mrežama itd. Među svim mogućim rješenjima, uređaji za pohranu električne energije prepoznati su kao najbolji pristup.[15]

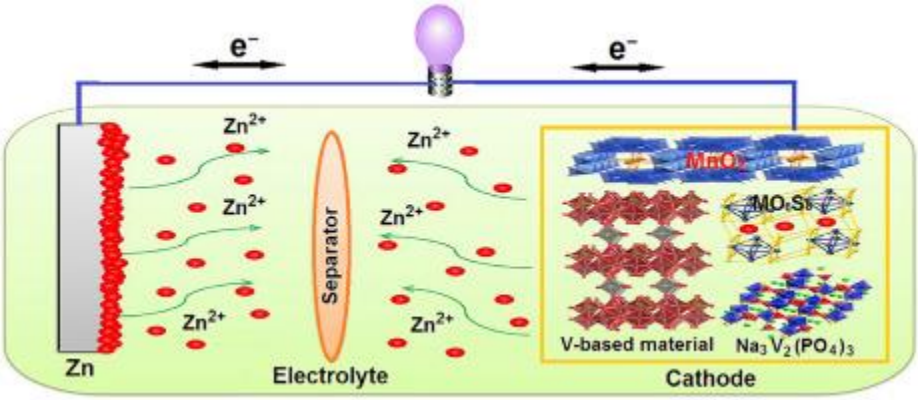
Među raznim elektrokemijskim uređajima za pohranu energije, baterija je vrsta održive tehnologije zbog njezine sposobnosti da sačuva energiju pretvorenu iz obnovljivih izvora, kao što su sunčeva energija, energija vjetra i mehanička energija. Uskladištena energija može se usmjeriti u električnu mrežu kada je to potrebno. To čini napajanje lakšim i predvidljivijim. Energija pohranjena u baterijama može se koristiti u vrijeme najveće potražnje kada je potrebno više električne energije. Trenutačno u području elektrokemijske pohrane energije dominiraju litij-ionske baterije.[16]

Od svoje prve pojave 1991. godine, litij-ionske baterije postale su najkorišteniji način pohrane energije u području prijenosne elektronike i električnih vozila zahvaljujući njihovoj visokoj specifičnoj energiji i niskim troškovima izrade. Li-ionske baterije sastoje se od anode, katode, separatora i elektrolita. Tijekom punjenja baterije dolazi do elektrokemijske reakcije koja se temelji na prijenosu elektrona kroz vanjski krug s pozitivne na negativnu elektrodu i prijenosu iona (kroz elektrolit), dok u procesu pražnjenja elektroni spontano teku u suprotnom smjeru. Danas se intenzivno istražuju i druge metalne ionske baterije temeljene na istim principima, uključujući natrij-ionske, kalij-ionske, aluminij-ionske i cink- ionske baterije.[17]

2.6.1. Zn ionska baterija

Za konstrukciju uređaja za pohranu energije u vodenim otopinama, metalni cink je do sada ostao najidealniji kandidat za anodu zbog svoje visoke električne vodljivosti, lakoće obrade, visoke kompatibilnosti/stabilnosti u vodi, nezapaljivosti, niske toksičnosti, relativno niske cijene i velike zastupljenosti . Još važnije, Zn anoda posjeduje visok teorijski kapacitet (820 mAh g^{-1}), odgovarajući redoks potencijal (-0,76 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE)) u vodenom elektrolitu i relativno nisku polarizabilnost u usporedbi s drugim metalnim materijalima (npr. Mg i Al). [16]

Međutim, trenutno komercijalizirane Zn baterije koje koriste alkalne elektrolite se ili ne mogu puniti ili se slabo pune zbog izraženog taloženja cinkovog (II) oksida (ZnO) koji može reverzibilno pasivirati površinu elektrode i uzrokuje kvar baterije. Odnedavno u sustavima blagih elektrolita koriste se novi baterijski sustavi kao što su Zn−MnO_2, Zn−V_2O_5, Co_3O_4−Zn i Ni−Zn kod kojih je je postignuto 5000 ciklusa punjenja/pražnjenja. S obzirom na veliki značaj vodenih baterija koje nude ekološku prihvatljivost, dugotrajnu stabilnost i visoki napon, glavni preostali izazov je rast dendrita i nejednoliko taloženje Zn. Ioni Zn^{2+} radije talože na lokalnim nehomogenim područjima s visokom lokaliziranom gustoćom struje koja postoji na površini supstrata, što dovodi do stvaranja razgranatih Zn dendrita velike površine. Zn dendriti mogu lako prodrijeti kroz separator baterije i doći do protuelektrode koja uzrokuje unutarnji kratki spoj i oslobađanje nekontrolirane topline i energije, što predstavlja sigurnosni problem. Osim toga, formiranje neaktivnog cinka i reakcije koje se odvijaju na površini (npr. korozija i razvijanje H_2) i pasivizacija ZnO pojačana cinkovim dendritima velike površine može dovesti do gubitka kapaciteta i kratkog životnog vijeka Zn-ionskih baterija.[18]



Slika 2.8. Prikaz Zn-ionske baterije s različitim katodnim materijalima. [3]

Integracija nanostrukturiranih Zn aktivnih materijala s visoko vodljivim i fleksibilnim 3D ugljikovim slojevima smatra se učinkovitim načinom za konstruiranje kompozitnih Zn anoda visokih performansi. 3D hibridne Zn anode imaju veliku specifičnu površinu zbog koje bi mogli ne samo izbjeći kritičnu gustoću struje rasta dendrita zbog homogene distribucije električnog polja i disperzne gustoće struje, nego i ograničiti galvanizirane Zn nanomaterijale u 3D prostor i tako učinkovito smanjiti njihovo nakupljanje, čime se osigurava visoka mehanička fleksibilnost elektrode.[19]

Međutim, dizajn 3D supstrata koji se temelje na Zn anodi još se uvijek suočava s tri ključna problema. Prvo, porozni nosač povećava površinu kontakta između anode i elektrolita, što ubrzava koroziju Zn. Drugo, slično litijevoj anodi, cink bi se mogao taložiti na površini 3D

strukture, posebno pri velikim gustoćama struje, što rezultira time da 3D porozna podloga više ne može učinkovito suzbiti dendrite. Konačno, fleksibilne baterije temeljene na Zn elektrodama smatraju se potencijalnom alternativom litij-ionskima za nosivu elektroniku zbog manje osjetljivosti prema okolini. Stoga je poželjno razviti fleksibilnu 3D matricu za konstrukciju nosivih sustava za pohranu energije. [20]

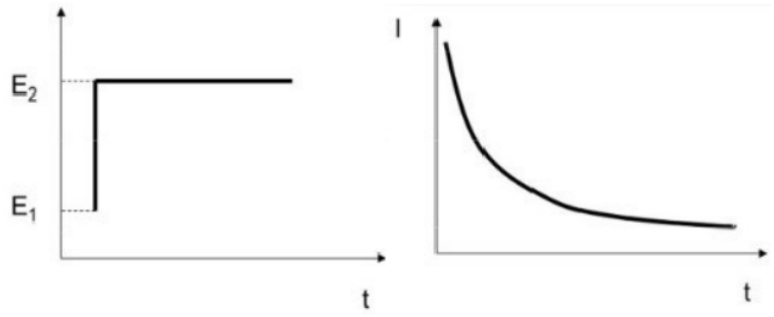
Kao fleksibilna 3D matrica, grafen može smanjiti ekspanziju volumena elektrode u procesu punjenja i pražnjenja. Porozni grafen s visokom električnom vodljivošću osigurava jednoliko električno polje i veliku površinu za taloženje Zn^{2+}. Također, grafen s visokim podudaranjem rešetki cinka može učinkovito potaknuti taloženje Zn^{2+} bez nastajanja dendrita. Cink i grafen imaju strukturu heksagonalne rešetke s malim međusobnim nepodudaranjem (~8%) što je važan parametar u projektiranju i konstrukciji odgovarajuće matrice za elektrodepoziciju cinka. [18,21]

Uzevši u obzir prethodno navedene činjenice, grafen kao supstrat pruža najveće izglede u produljivanju životnog vijeka i stabilnosti Zn-ionskih baterija.

2.7. Metode karakterizacije

2.7.1. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je vrsta elektrokemijske tehnike koja se koristi za proučavanje kinetike elektrodnih reakcija. Temelji se na principu primjene konstantnog potencijala na elektrodu i mjerenja rezultirajuće struje tijekom vremena. U kronoamperometriji, elektroda se drži na konstantnom potencijalu određeno vremensko razdoblje, obično od sekundi do minuta. Rezultirajuća struja se mjeri kao funkcija vremena, a podaci se zatim iscrtavaju kao krivulja struja-vrijeme (*I-t*) (*Slika 2.9.)* [22]



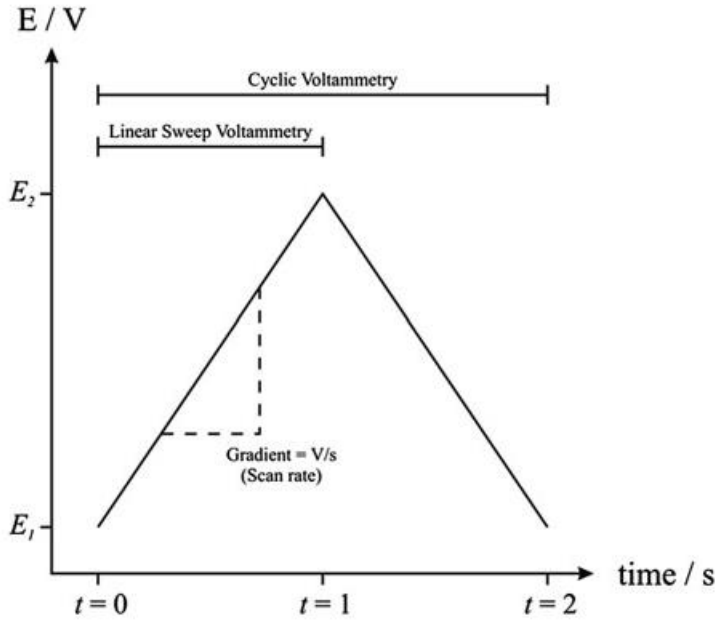
Slika 2.9. Signali pobude i odziva u kronoamperometriji. [22]

Oblik *I-t* krivulje može pružiti informacije o kinetici reakcije elektrode, kao što je konstanta brzine, koeficijent prijenosa i redoslijed reakcije. Kronoamperometrija se koristi za proučavanje u širokom rasponu sustava, uključujući metale, poluvodiče i elektrokatalizu. Tehnika je osobito korisna za proučavanje kinetike elektrodnih reakcija koje su spore ili ih je teško analizirati proučavanje drugim metodama. Tu spadaju taloženje kod konstantnog potencijala, korozija ili elektrokataliza. Kronoamperometrija se može koristiti za proučavanje reakcija elektroda u različitim okruženjima kao što su vodene otopine, nevodene otopine ili otopine plinova. Također omogućuje proučavanje utjecaja različitih parametara kao što su temperatura, tlak i prenapon na reakcije elektrode. [22]

2.7.2 Ciklička voltametrija

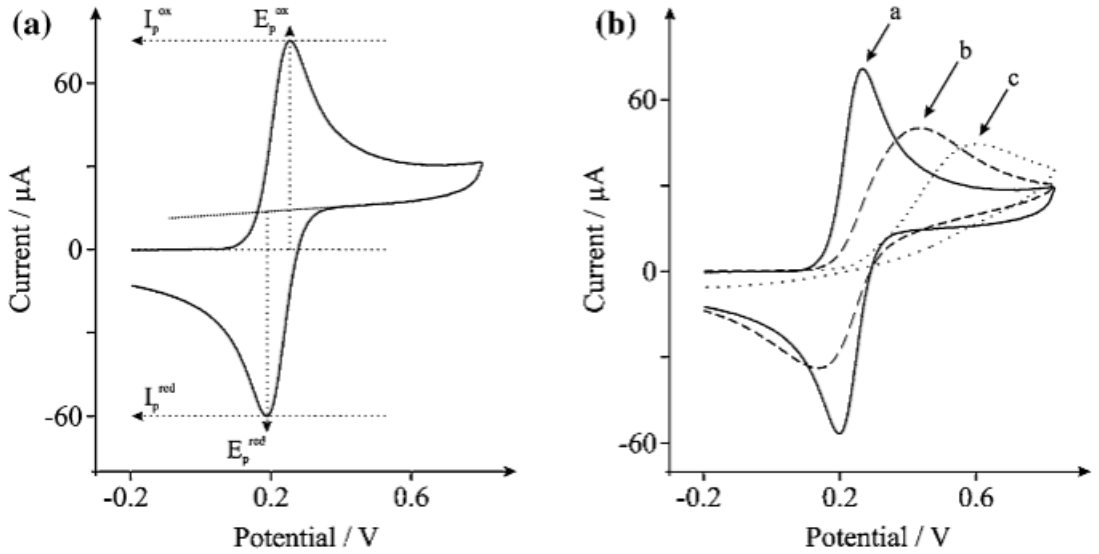
Ciklička voltametrija (CV) već je dugo poznata analitička metoda među elektrokemijskim metodama. Prednosti CV u usporedbi s drugim mjerenjima su: 1) moguće je znati je li kemijska reakcija reaktanata reverzibilna ili ireverzibilna. 2) može se odrediti potencijal pri kojem dolazi do reakcije oksidacije ili redukcije. 3) moguće je mjeriti promjenom uvjeta ispitivanja kao što su brzina promjene potencijala, temperatura i koncentracija reaktanta.[2] Princip CV temelji se na tehnici brzog skeniranja napona od početnog potencijala do konačnog i natrag. Rezultirajuća struja može se pratiti kroz jedan ciklus skeniranja potencijala ili kroz više ciklusa. Anodni i katodni potencijali vrhova te anodne i katodne struje vrhova i potencijali na polovici strujnih vrhova mogu se dobiti pomoću ove metode. [23]

CV uključuje linearno skeniranje potencijala radne elektrode pomoću pobude trokutastog oblika (S*lika 2.10.*) Potencijal se mijenja s E_1 na E_2, a brzina kojom se to postiže je brzina promjene potencijala *v, (*V s^{-1}), kao što je prikazano na S*lici 2.10.* Ako je potencijal zaustavljen u vremenu *t*=1 odnosno kod vrijednosti E_2, to je poznato kao linearna voltametrija. Ako se potencijal mijenja natrag na E_1, pun potencijalni ciklus, proces se naziva ciklička voltametrija. [4]



Slika 2.10. Signal pobude u cikličkoj voltametriji.[4]

Potenciostat za vrijeme promjene potencijala mjeri rezultirajuću struju koja nastaje kao rezultat primijenjenog potencijala. Dijagram struje u odnosu na potencijal (napon) naziva se ciklički voltamogram. Ciklički voltamogram je složen i ovisan o vremenu te o mnogim drugim fizikalnim i kemijskim svojstvima.[4]

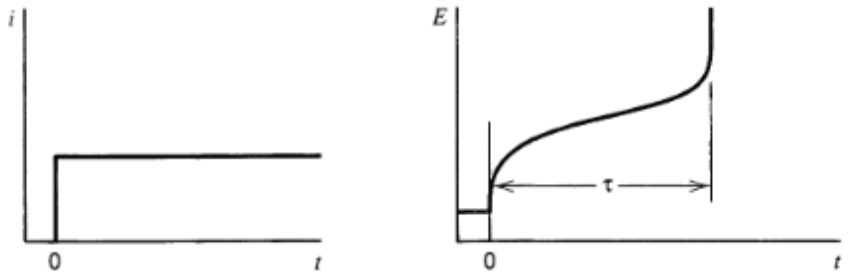


Slika 2.11. Signali odziva u cikličkoj voltametriji.[4]

Na *Slici 2.11.a* prikazan je standardni ciklički voltamogram koji prikazuje položaj vrha E_p i visinu vrha I_p. Na *Slici 2.11.b* prikazani su ciklički voltamogrami za reverzibilni (a), kvazi-reverzibilni (b) i ireverzibilni (c) prijenos elektrona. [4]

2.7.3. Kronopotenciometrija

U kronopotenciometriji, struja se primjenjuje na elektrodu i potencijal se mijenja na vrijednost pri kojoj se odvija Faradayska reakcija. Nakon određenog vremena, reaktant na elektrodi se iscrpljuje i potencijal se brzo mijenja na novu vrijednost pri kojoj se druga vrsta (često otapalo ili elektrolit) reducira ili oksidira. [24]

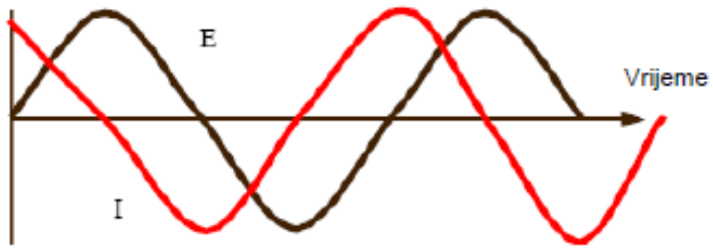


Slika 2.12. Signali pobude i odziva u kronopotenciometriji.

Ova tehnika općenito se naziva kronopotenciometrijskom tehnikom, jer se *E* prati u vremenu, ili galvanostatskom tehnikom, jer se primjenjuje mala konstantna struja na radnu elektrodu. [25]

2.7.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska spektroskopska impedancija (EIS) elektrokemijska je tehnika koja kombinira principe spektroskopske impedancije s elektrokemijom. Koristi se za proučavanje električnih svojstava sustava i kinetike elektrodnih reakcija. U EIS-u, signal izmjenične struje (AC) se primjenjuje na elektrokemijsku ćeliju, a rezultirajući napon i struja se mjere kao funkcija frekvencije. [22]



Slika 2.13. AC val za narinuti potencijal, E i rezultirajuću struju, I.

Krivulje prikazane na *Slici 2.13*. imaju različiti fazni kut *(θ)* što znači da su pomaknute u vremenu. Prolaskom izmjenične struje (AC) kroz otpornik ili kondenzator, mijenjaju se amplitude i fazni pomaci.

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

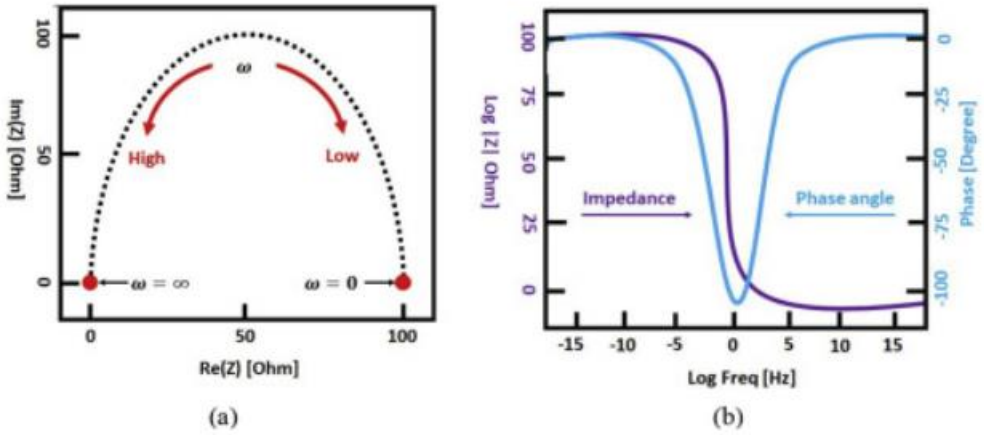
$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \tag{2.1.}$$

$$E(t) = A_E \sin \omega t \tag{2.2.}$$

gdje je ω kutna frekvencija, a θ fazni pomak u vremenu.

Podaci se zatim iscrtavaju kao složeni dijagram impedancije, koji je kombinacija stvarne (otporne) i imaginarne (reaktivne) komponente impedancije. Ovaj dijagram može pružiti informacije o električnim svojstvima sustava, kao što su otpor, kapacitet i induktivitet, kao i informacije o kinetici reakcija elektrode. [22]

Izračunate karakteristike impedancije izražene su kao Nyquistov dijagram (Slika 2.14.a) i Bodeov dijagram (Slika 2.14.b). Nyquistov dijagram Predstavlja *Re(Z)* i *Im(Z)* u kompleksnoj ravnini. Bodeov dijagram predstavlja apsolutni $|Z|$ i fazni kut *(θ)* u frekvencijskoj ovisnosti. [26]



Slika 2.14. Nyquistov dijagram (a) i Bodeov dijagram (b).[26]

EIS ima širok raspon primjena u područjima kao što su znanost o materijalima, biologija i znanost o okolišu. Na primjer, korišten je za proučavanje elektrokemije metala i poluvodiča, za proučavanje svojstava bioloških membrana i za praćenje ponašanja onečišćujućih tvari u vodi. Također se koristi u istraživanju korozije, elektrokatalizi i proučavanju baterija i gorivih ćelija. EIS je moćan alat za istraživanje elektrokemijskih procesa koji se odvijaju na međufazi između elektrode i elektrolita. Može pružiti uvid u kinetiku reakcija elektrode, svojstva elektrolita i prirodu kontakta elektroda/elektrolit.[22]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija i otopina.

KEMIKALIJE	OTOPINE	PROIZVOĐAČ
Grafenov oksid (GO)	Otopina GO sintetizirana u laboratoriju	
	Suspenzija GO/20% CNT	
	Suspenzija GO/70% V_2O_5	
	Suspenzija GO/MXene	
Cinkov sulfat, $ZnSO_4$	2 mol dm^{-3} otopina $ZnSO_4$	Lach-Ner
Kalijev klorid, KCl	0,1 mol dm-3 otopina KCl	Lach-Ner
Vanadijev (V) oksid, V_2O_5	Priređen u laboratoriju Fakulteta za fizičku kemiju Sveučilišta u Beogradu	
Ugljikove nanocjevčice (CNT)	Chengdu Organic Chem. Co, (Kineska akademija znanosti). CNT (> 90%) imaju promjer od 10-30 nm, prosječnu duljinu od 10-30 µm i maseni udio karboksilnih skupina 1,55 %.	
Otopina raslojenog $Ti_3C_2T_x$, MXena	Priređena na Institutu Ruđer Bošković mehanokemijskim putem	

3.1. Priprema GO otopine

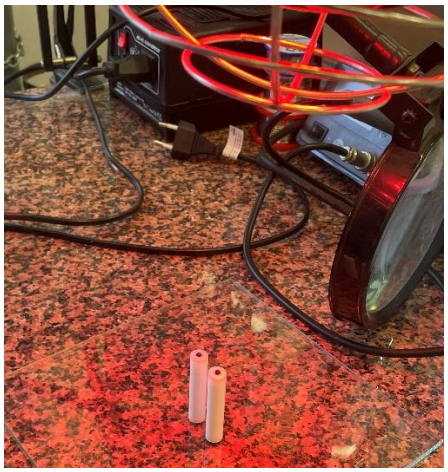
Prethodno sintetiziranu otopinu GO masene koncentracije γ = 5,67 mg/mL razrijeđena je redestiliranom vodom na γ = 3,36 mg/mL. Ta otopina korištena je i za pripremu rGO i rGO s različitim dodacima. Svaka otopina homogenizirana je u ultrazvučnoj kupelji 30 minuta prije nego je uzorak nanesen na elektrodu.

U ovom eksperimentalnom postupku korištene su:

- Otopina GO
- Otopina GO i 20% CNT
- Otopina GO i otopina raslojenog MXena
- Otopina GO i 70% V_2O_5

3.2. Nanošenje GO na GC elektrodu

Elektrodu od staklastog ugljika (GC) potrebno je ispolirati suspendiranom glinicom (Al_2O_3), isprati redestiliranom vodom, odmastiti etanolom te ponovno redestiliranom vodom. Alikvot od 10 µL (otopine rGO i rGO/CNT) ili 5 µL (otopine rGO/MXene, rGO/V_2O_5) prethodno pripremljene otopine GO nanosi se na GC elektrodu mikropipetom. Elektroda se potom suši pod infracrvenom (IR) lampom. (*Slika 3.1.*)



Slika 3.1. Sušenje GC elektroda na koje je nanesen alikvot otopine GO pod IR lampom.

3.3. Redukcija GO metodom kronoamperometrije

Nakon sušenja elektroda, proveden je postupak redukcije GO u rGO. Postupak se provodi pri sobnoj temperaturi u troelektrodnom sustavu (*Slika 3.2.*) spojenom s uređajem PalmSens4 potenciostatom/galvanostatom (*Slika 3.3.*) te software-om PSTrace. Radna elektroda je GC elektroda s nanesenim slojem GO, kao protuelektroda koristi se platina, a kao referentna elektroda zasićena kalomel elektroda (ZKE). Redukcija je provedena u 0,1 mol dm^{-3} otopini kalijeva klorida. Redukcija metodom kronoamperometrije provodi se u dva ciklusa po 60 sekundi pri potencijalu -1,4 V.

Slika 3.2. Troelektrodni sustav korišten u mjerenjima; 1 - protuelektroda, 2 – referentna elektroda, 3 – radna elektroda.

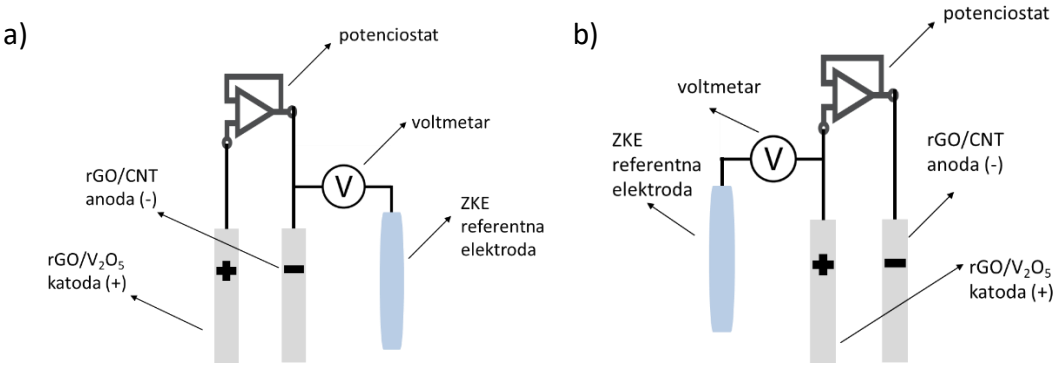
Slika 3.3. PalmSens4 potenciostat/galvanostat.

3.4. Ispitivanje elektrode metodom cikličke voltametrije

Nakon provedene redukcije GO, provode se ispitivanja metodom cikličke voltametrije. Koristeći PalmSens4 potenciostat/galvanostat i software-om PSTrace bilježi se depozicija cinka na elektrodu u otopini cinkova sulfata $ZnSO_4$ koncentracije c= 2 mol dm^{-3}. Raspon potencijala za rGO, rGO/CNT i rGO/MXene je 0,5 V do -1,3 V pri brzinama promjene potencijala 50, 20, 10 i 2 mV s^{-1}. Za rGO/V_2O_5 elektrodu uvjeti karakterizacije bili su raspon potencijala -0,8 V do 0,8 V pri brzinama promjene potencijala 50, 20, 10, 5 i 1 mV s^{-1}.

3.5. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s rGO/CNT i rGO/V_2O_5 na staklastom ugljiku

Alikvot 5 µL otopine rGO/20%CNT i 5 µL otopine rGO/70%V_2O_5 nanose se na GC elektrode i nakon sušenja pod IR rampom spajaju se u dvoelektrodni sustav. U ćeliju se stavlja i referentna elektroda uz pomoć koje se preko voltmetra očitava potencijal pojedine elektrode. U dva uzastopna eksperimenta bilježi se potencijal anode i katode tijekom polarizacije dvoelektrodnog sustava. Koristeći PalmSens4 potenciostat/galvanostat i software PSTrace, metodom cikličke voltametrije bilježi se promjena struje o narinutom naponu za dvoelektrodni sustav.



Slika 3.4. Shematski prikaz aparature korištene tijekom ispitivanja potencijala rGO/CNT elektrode (a) i rGO/V_2O_5 elektrode (b) u dvoelektrodnom sustavu

3.6. Ispitivanje elektrode optičkim mikroskopom

Površina elektroda na koje je nanesen GO snimljene su prije i nakon depozicije cinka optičkim mikroskopom (OM) DinoLite (*Slika 3.5.).*

Slika 3.5. Dino-Lite optički mikroskop i stalak.

3.7. Priprema GO papira vakuum filtracijom

Za konstrukciju baterije potrebno je pripremiti GO papir. Korištena je otopina GO masene koncentracije γ = 3,36 mg/mL s dodanim 20% CNT koja je prethodno pripremljena. Podloga je PES filter papir (polietersulfonska membrana) veličine pora 0,1 µm.

Aparatura za pripravu GO papira:

- vakuum sušionik (*Slika 3.6.)*
- boca za odsisavanje
- Büchnerov lijevak

Na Büchnerov lijevak stavi se filter papir, uključi se vakuum i kapaljkom se dodaje mala količina otopine GO, tako da se tekućina ne razlijeva s filter papira. Na isti se način priprema papir s otopinom GO i vanadijevim oksidom.

Slika 3.6. Vakuum sušionik.

3.8. Redukcija GO papira metodom kronoamperometrije

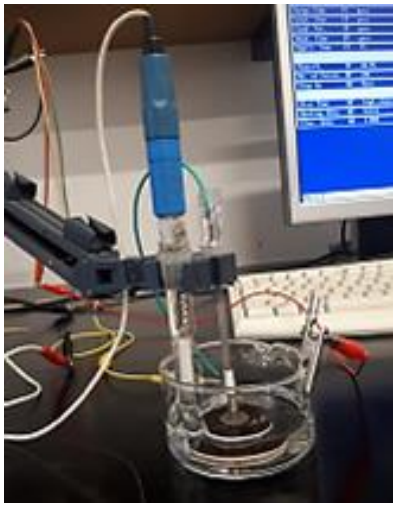
Nakon što se pripravljeni GO papir osušio, bilo ga je potrebno reducirati. Redukcija je provedena u 0,1 M KCl pri -1,4 V tijekom 40 sati. pH otopine namješten je na 9 dodavanjem amonijaka.

Aparatura korištena za redukciju GO papira:

- potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- program za kronoamperometriju, model 270
- elektrokemijska ćelija – troelektrodni sustav

Troelektrodni sustav čine radna elektroda od titanija, protuelektroda od platine i zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda.

Nakon redukcije, novonastali rGO/20% CNT papir ispire se u redestiliranoj vodi i stavlja u otopinu 2 M $ZnSO_4$. Isti postupak ponavlja se za sintezu rGO/ V_2O_5 papira koji se čuva u otopini vanadijeva oksida.

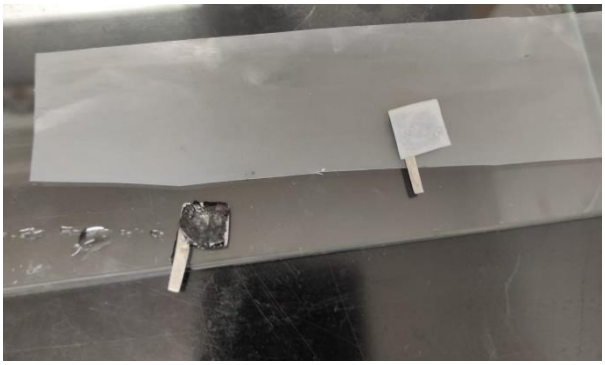


Slika 3.7. Aparatura korištena za redukciju GO papira.

3.9. Sastavljanje rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5 baterije

Prethodno sintetizirani i kronoamperometrijski reducirani papiri rGO/20% CNT i rGO/V_2O_5 izrezani su na dijelove veličine ≈ 1 cm^2 kako bi se postavili na niklenu pločicu sličnih dimenzija (S*lika 3.9.a*). Između tako složenih elektroda, postavljen je separator od staklastih vlakana kako ne bi došlo do kratkog spoja u bateriji. Kao elektrolit, kojim su papiri namočeni, korištena je otopina $ZnSO_4$ koncentracije c= 2 mol dm^{-3}. Elektrode s elektrolitom omotane su parafilmom kako bi se spriječilo isparavanje vode i učvršćene stezaljkom kako bi se osigurao dobar kontakt u bateriji (*slika 3.9. b*).

Slika 3.8. Shematski prikaz baterije.

a)  b)

Slika 3.9. Postavljanje rGO/20% CNT i rGO/V_2O_5 papira na niklene pločice (a) i sastavljena rGO-CNT/rGO-V_2O_5 baterija (b).

3.10. Ispitivanje baterije metodom cikličke voltametrije

Baterija se preko niklenih pločica spaja s uređajem PalmSens4 potenciostatom/galvanostatom te koristeći PSTrace software provode se mjerenja. Pri različitim rasponima potencijala (0,4 V – 2,2 V i 0,4 V – 2,4 V) provodi se punjenje baterije. Kod utvrđenog optimalnog raspona potencijala (0,4 V – 2,4 V) tijekom provedbe ispitivanja metodom cikličke voltametrije rađene su pauze kod konačnog potencijala u trajanju od 1 minute. Taj postupak provodio se i pri različitim brzinama promjene potencijala (50, 10 i 1 mV s^{-1}).

3.11. Ispitivanje baterije metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Nakon provedenih ispitivanja baterije metodom cikličke voltametrije, koristeći istu instrumentaciju kao za prethodne metode (PalmSens4 potenciostat/galvanostat i software PSTrace), baterija je ispitana metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ispitivanja baterije provedena su pri naponima 0,4 V, 1,2 V i 1,8 V, u rasponu frekvencija od 10^5 Hz do 10^{-2} Hz te izmjeničnu komponentu napona od ± 5 mV.

3.12. Ciklusi punjenja i pražnjenja baterije - kronopotenciometrija

Baterija metodom kronopotenciometrije prolazi kroz cikluse punjenja i pražnjenja za što se koristi potenciostat SP-150 BioLogic Science Instruments. Punjenje i pražnjenje baterije provodi se u 4 etape od kojih se svaka sastoji od 6 ciklusa punjenja i pražnjenja.

Struje pri kojima se provodi postupak kronopotenciometrije:

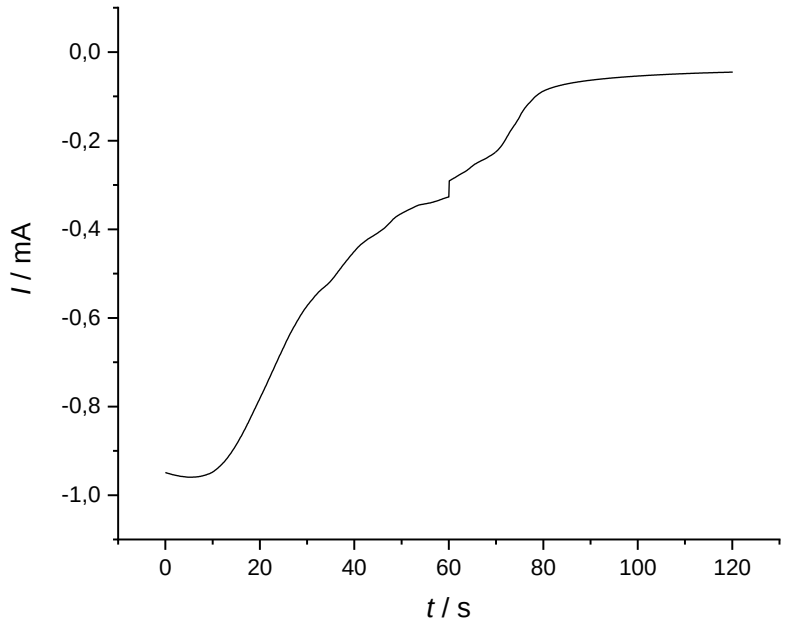
1. 0,7 mA
2. 2,3 mA
3. 4,3 mA
4. 0,7 mA

Slika 3.10. SP-150 BioLogic Science Instruments potenciostat.

4. REZULTATI

4.1. Mjerenja provedena za rGO

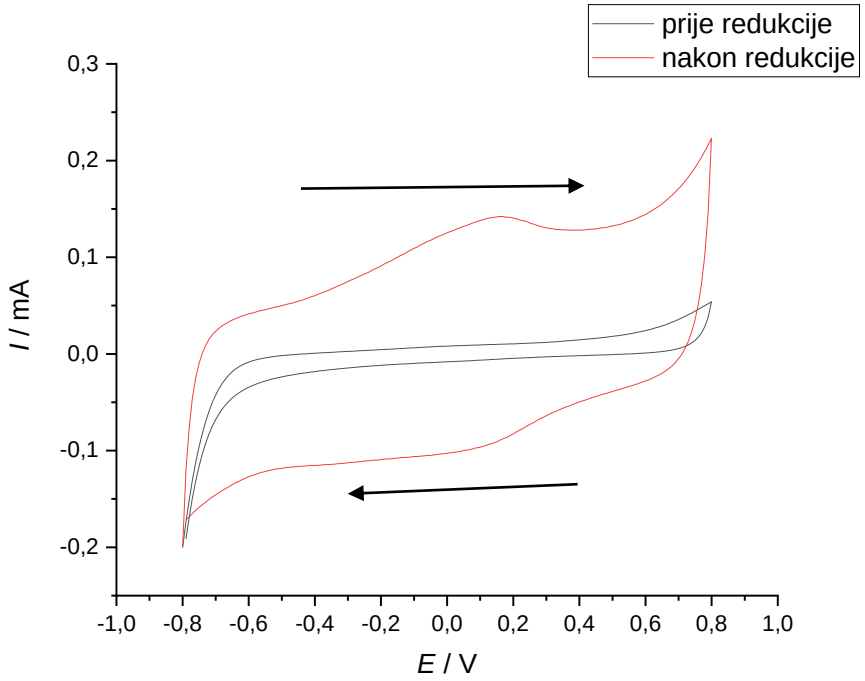
4.1.1. Redukcija GO metodom kronoamperometrije



Slika 4.1. Kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom redukcije GO sloja na GC elektrodi u 0,1 mol dm^{-3} otopini KCl pri -1,4 V.

Na S*lici 4.1.* prikazan je kronoamperometrijski odziv redukcije sloja GO nanesenog na GC elektrodu u 0,1 mol dm^{-3} otopini KCl-a. Provodila se katodna polarizacija pri konstantnom potencijalu -1,4 V tijekom dva ciklusa po 60 sekundi. U početku prvog ciklusa apsolutna vrijednost struje raste, no nakon 10 sekundi struja počinje padati, a trend opadanja struje nastavlja se i u drugom ciklusu. Nakon 20 sekundi drugog ciklusa struja postiže konstantu vrijednost.

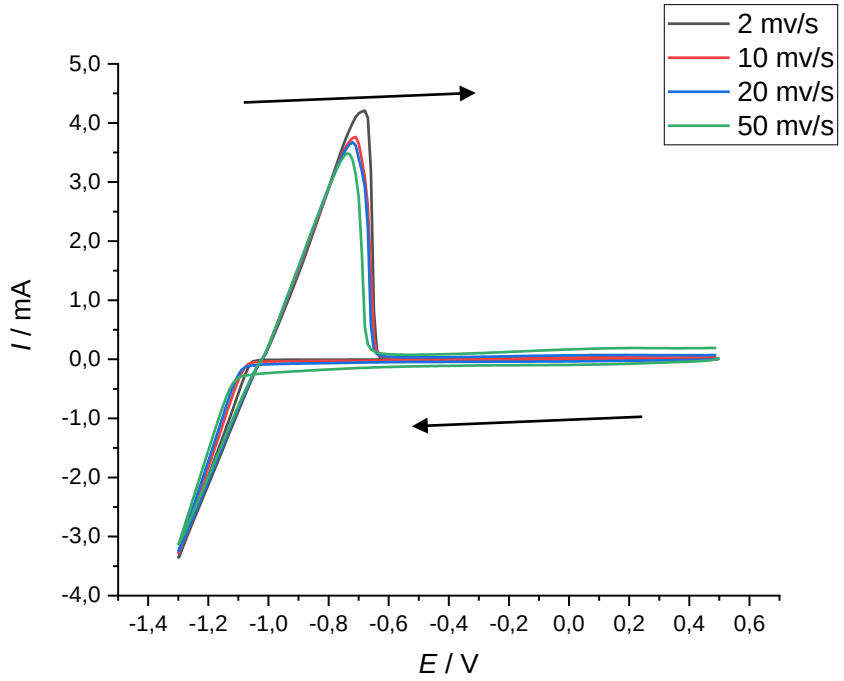
4.1.2. Ispitivanje rGO metodom cikličke voltametrije



Slika 4.2. Ciklički voltamogrami GO i rGO snimljeni u 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$.

Na S*lici 4.2.* prikazani su ciklički voltamogrami pri brzini promjene potencijala 50 mV s^{-1} u otopini $ZnSO_4$ koncentracije c= 2 mol dm^{-3} u rasponu potencijala -0,8 V do -0,8 V. Crna krivulja snimljena je prije provedene redukcije GO u rGO metodom kronoamperometrije. Uočavaju se niske vrijednosti struja bez vidljivih strujnih vrhova. Crvena krivulja prikazuje voltametrijski odziv rGO na kojoj vidimo anodni strujni vrh pri potencijalu 0,15 V, te u povratnom dijelu slabije izraženi katodni strujni vrh pri potencijalu 0,1 V.

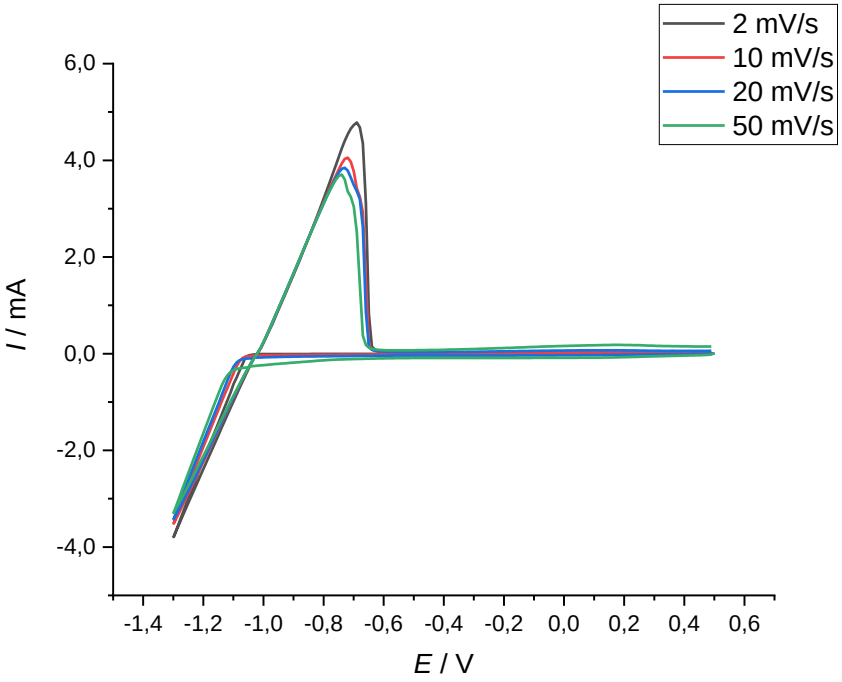
4.1.3 Depozicija cinka na rGO



Slika 4.3. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na rGO elektrodu u 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$ pri različitim brzinama promjene potencijala.

Na *Slici 4.3.* prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na rGO elektrodu. Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala 0,5 V do potencijala -1,3 V. Vrijednost struje se ne mijenja sve dok vrijednosti potencijala ne dosegne -1,2 V. Na tom potencijalu vrijednost katodne struje počinje rasti što je posljedica redukcije Zn^{2+} iona i depozicije cinka na elektrodu. Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,3 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se na vrijednosti potencijala -1,05 V počinju javljati anodne struje i formiraju se anodni strujni vrhovi između potencijala -0,8 V i -0,7 V. Anodni strujni vrhovi odgovaraju otapanju cinka s elektrode. Primjećujemo da se visina strujnog vrha, odnosno najveća struja javlja pri najmanjoj brzini promjene potencijala (2 mV s^{-1}) i ona iznosi otprilike 4 mA. Povećanjem brzine promjene potencijala, vrijednosti struje se smanjuju i strujni vrhovi su manji. Iz toga se može zaključiti da se najviše cinka istaložilo pri najmanjoj brzini promjene potencijala.

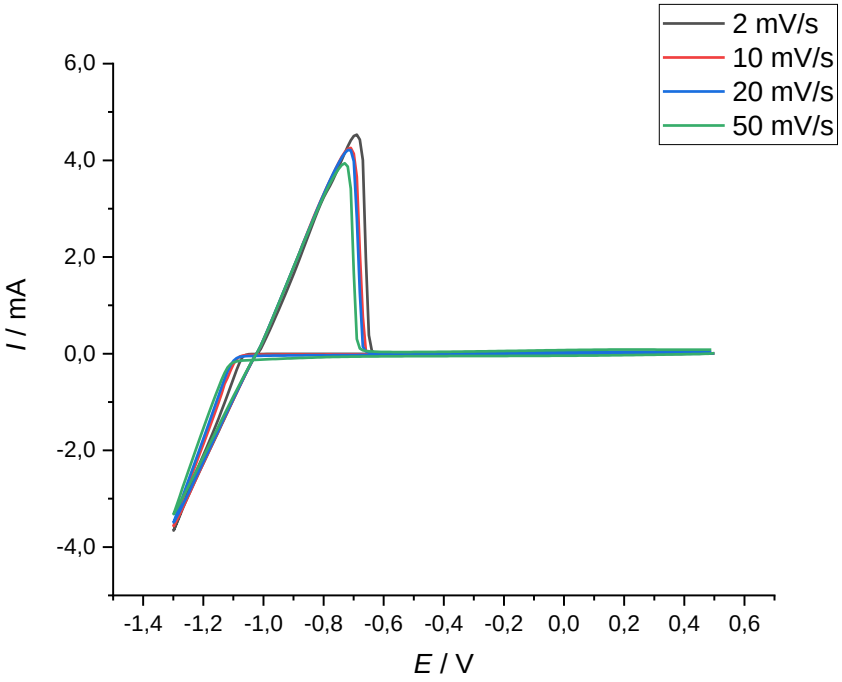
4.2 Mjerenja provedena za rGO/20%CNT



Slika 4.4. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom depozicije cinka na rGO/20%CNT elektrodu pri različitim brzinama promjene potencijala u 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$

Na *Slici 4.4.* prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na rGO/20%CNT elektrodu. Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala 0,5 V do potencijala -1,3 V. Vrijednost struje se ne mijenja sve dok vrijednosti potencijala ne dosegne -1,2 V. Na tom potencijalu vrijednost katodne struje počinje rasti što je posljedica redukcije Zn^{2+} iona i depozicije cinka na elektrodu. Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,3 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se na vrijednosti potencijala -1,05 V počinju javljati anodne struje i formiraju se anodni strujni vrhovi na vrijednosti potencijala -0,7 V. Anodni strujni vrhovi odgovaraju otapanju cinka s elektrode. Primjećujemo da se visina strujnog vrha, odnosno najveća struja javlja pri najmanjoj brzini promjene potencijala (2 mV s^{-1}) i ona iznosi otprilike 5 mA. Kao i u sustavu s rGO elektrodom, strujni vrhovi su manji povećanjem brzine promjene potencijala. Za svaku brzinu promjene potencijala strujni vrh postiže višu vrijednost nego u sustavu rGO bez dodanih CNT iz čega se može zaključiti da CNT kao aditiv rGO povećavaju količinu deponiranog cinka.

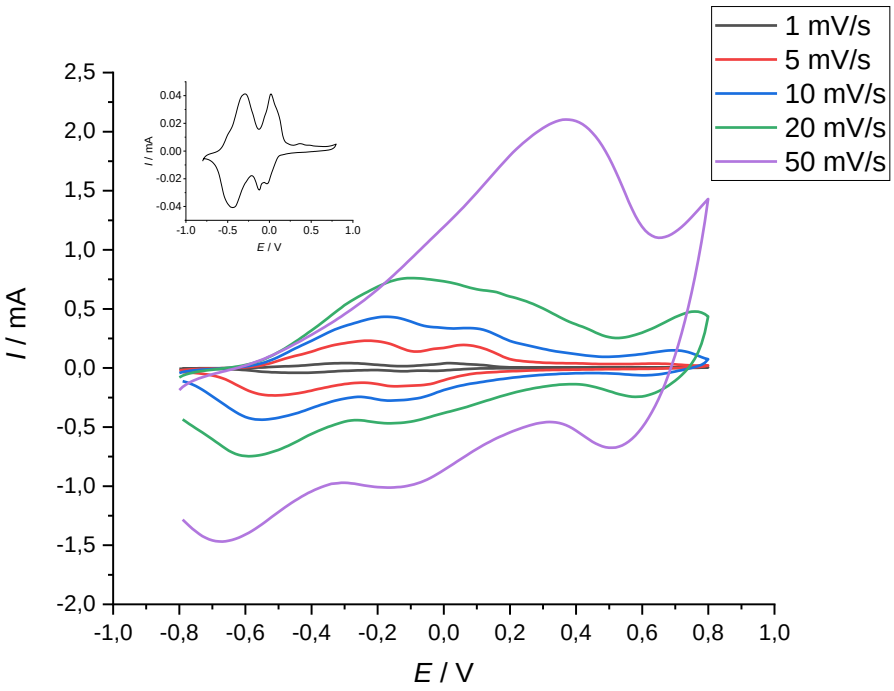
4.3. Mjerenja provedena za rGO/MXene



Slika 4.5. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na rGO/MXene elektrodu u 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$.

Na *Slici 4.5.* prikazan je ciklički voltamogram depozicije cinka na rGO/MXene elektrodu. Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala 0,5 V do potencijala -1,3 V. Vrijednost struje se ne mijenja sve dok vrijednosti potencijala ne dosegne -1,2 V. Na tom potencijalu vrijednost katodne struje počinje rasti što je posljedica redukcije Zn^{2+} iona i depozicije cinka na elektrodu. Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,3 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja pada te se na vrijednosti potencijala -1,05 V počinju javljati anodne struje i formiraju se anodni strujni vrhovi između potencijala -0,8 V i -0,7 V. Anodni strujni vrhovi odgovaraju otapanju cinka s elektrode. Primjećujemo da se visina strujnog vrha, odnosno najveća struja javlja pri najmanjoj brzini promjene potencijala (2 mV s^{-1}) i ona iznosi otprilike 5 mA. Kao i u sustavu s rGO elektrodom, strujni vrhovi su manji povećanjem brzine promjene potencijala. U sustavu rGO/MXene primjećujmo manje odstupanje u visini anodnog strujnog vrha između najmanje brzine promjene potencijala i ostalih. Za svaku brzinu promjene potencijala strujni vrh postiže višu vrijednost nego u sustavu rGO bez dodanih MXena iz čega može se zaključiti da MXene kao aditiv rGO povećava količinu deponiranog cinka.

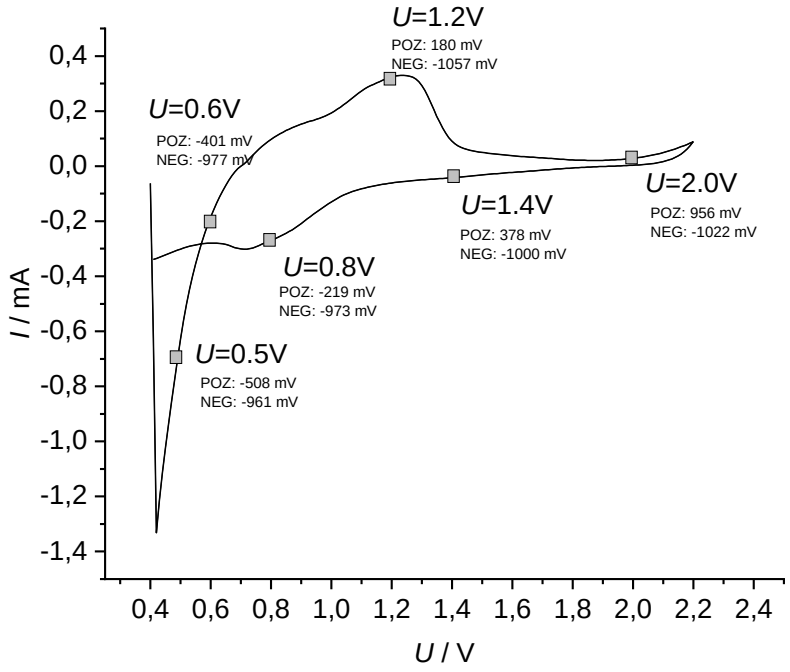
4.4. Mjerenja provedena za rGO/70%V_2O_5



Slika 4.6. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na rGO/70%V_2O_5 elektrodu u 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$ pri različitim brzinama promjene potencijala.

Na *Slici 4.6.* prikazan je ciklički voltamogram rGO/70%V_2O_5 elektrode u 1 mol dm^{-3} otopini $ZnSO_4$ pri različitim brzinama promjene potencijala. Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala -0,8 V do potencijala 0,8 V. Uočavamo porast struje, odnosno visine strujnih vrhova povećanjem brzine promjene potencijala. Pri manjim brzinama promjene potencijala (1,5 i 10 mV s^{-1}) javljaju se dva strujna vrha u anodnom. Prvi se nalazi između -0,3 V i -0,2 V, a drugi između 0,0 V i 0,1 V. Pri višim brzinama promjene potencijala dva anodna strujna vrha spajaju se u jedan. Za sve brzine promjene potencijala javljaju se i dva strujna vrha u katodnom dijelu (-0,1 V i -0,6 V).

4.5. Ispitivanje dvoelektrodnog sustava s rGO/CNT i rGO/V_2O_5 na staklastom ugljiku

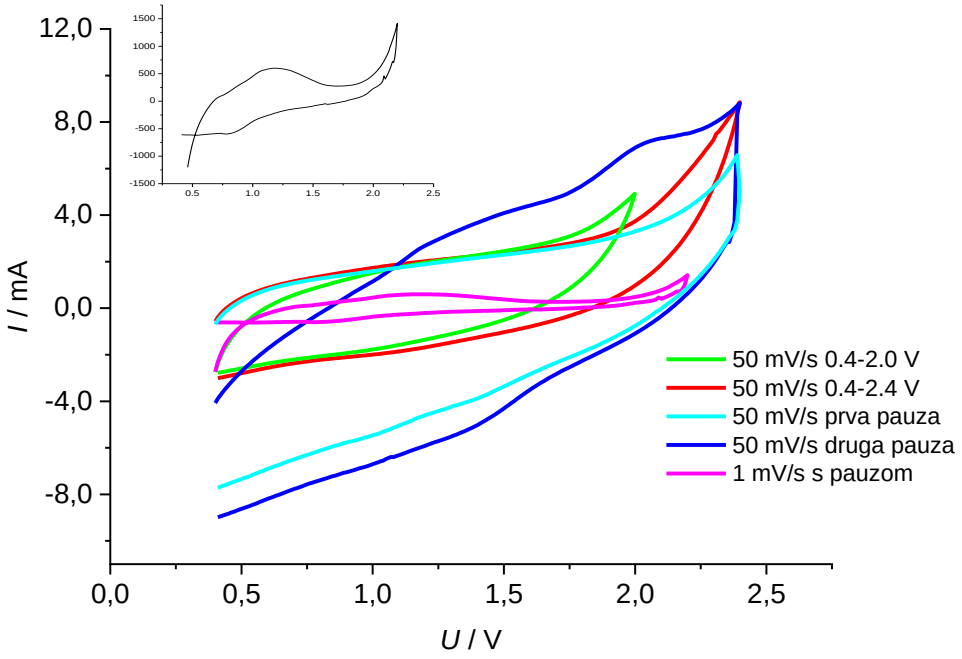


Slika 4.7. Ciklički voltamogram ispitivanja dvoelektrodnog sustava pri brzini promjene potencijala 10 mV s^{-1}

Na *Slici 4.7.* prikazan je ciklički voltamogram snimljen prilikom dvoelektrodnog ispitivanja koristeći voltmetar. Elektroda je polarizirana od početne vrijednosti potencijala 0,4 V do potencijala 2,2 V. Pozitivna elektroda (katoda) je rGO/70%V_2O_5, a negativna (anoda) je rGO/20%CNT. Izmjereni potencijali pojedine elektrode pri različitim naponima označeni su na dijagramu. Uočavamo anodni strujni vrh na vrijednosti napona 1,2 V, te u povratnom dijelu voltamograma katodni strujni vrh na naponu 0,9 V.

4.6. Ispitivanje baterije rGO-CNT-Zn/rGO-V_2O_5

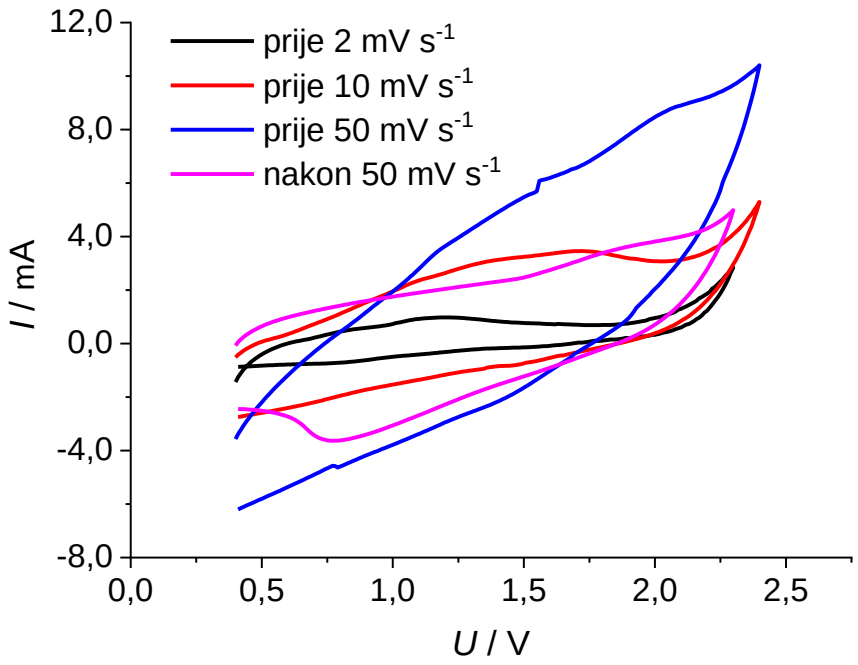
4.6.1. Ciklička voltametrija



Slika 4.8. Ciklički voltamogram baterije zabilježen tijekom ispitivanja depozicije cinka pri različitim brzinama promjene potencijala.

Na S*lici 4.8.* prikazani su ciklički voltamogrami baterije snimljeni pri različitim uvjetima. Prvo je snimljena zelena krivulja gdje je gornja granica potencijala iznosila 2,0 V. Pri tim uvjetima nije dolazilo do pojave strujnih vrhova. Nakon podešavanja uvjeta i podizanja granice potencijala na 2,4 V, snimljena je crvena krivulja gdje također nema značajnih strujnih vrhova. Pri sljedećem mjerenju u trenutku kada je baterija postigla vrijednost konačnog napona (2,4 V) ta vrijednost napona je održavana neko vrijeme prije povratnog ciklusa. Tijekom pauze koja je trajala 60 sekundi cink iz otopine se deponira na elektrodi, a kao dokaz da je cink doista deponiran zabilježen je strujni vrh kod napona 1,4 V. Na sljedeće snimljenom voltamogramu koji je prikazanom tamno plavom bojom, javljaju se i anodni strujni vrhovi. Dolaskom potencijala na maksimalnu vrijednost, napravljena je pauza u trajanju 60 sekundi, a nakon pauze javljaju se i katodni strujni vrhovi koji su jače izraženi nego u prethodnom ciklusu.

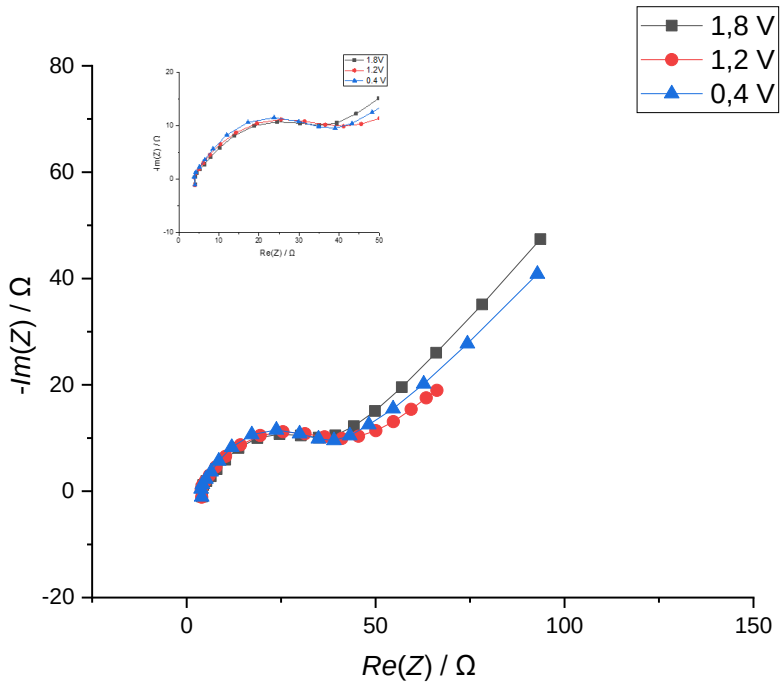
Posljednja je snimljena ružičasta krivulja koja pokazuje najmanje struje, ali najveći stupanj reverzibilnosti.



Slika 4.9. Ciklički voltamogram depozicije cinka u bateriji zabilježen prije i nakon galvanostatskog procesa punjenja i pražnjenja.

Na *Slici 4.9.* prikazani su ciklički voltamogrami baterije snimljeni pri različitim brzinama promjene potencijala. Uočavamo povećanje jačine struje i smanjenje reverzibilnosti procesa pri većim brzinama promjene potencijala. Krivulja označena ružičastom bojom snimljena je nakon galvanostatskih ciklusa punjenja i pražnjenja baterije; ta krivulja pokazuje pad struje u usporedbi s plavom krivuljom koja je snimljena prije.

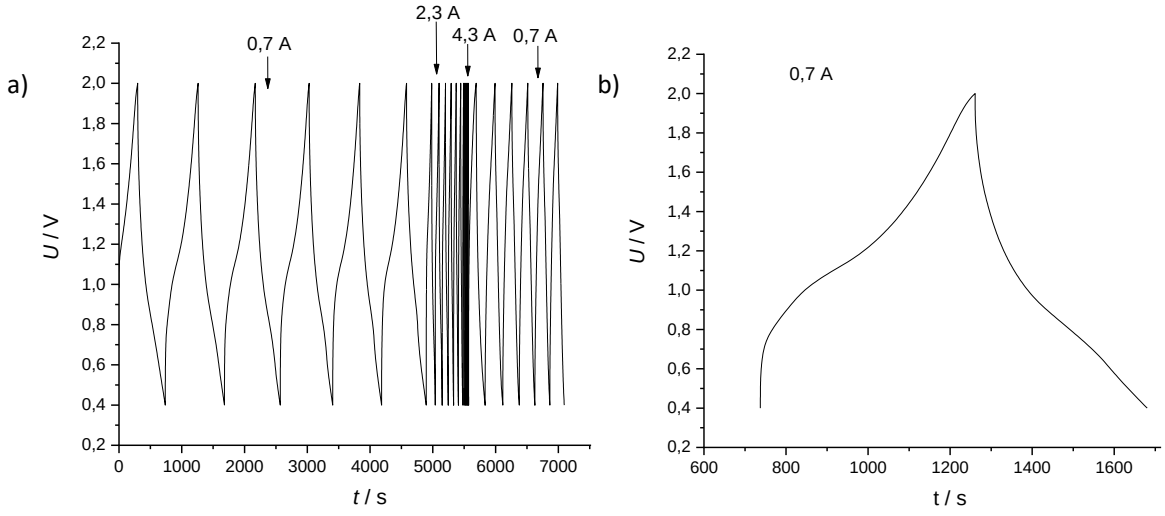
4.6.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija



Slika 4.10. Nyquistov dijagram snimljen metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri različitim naponima.

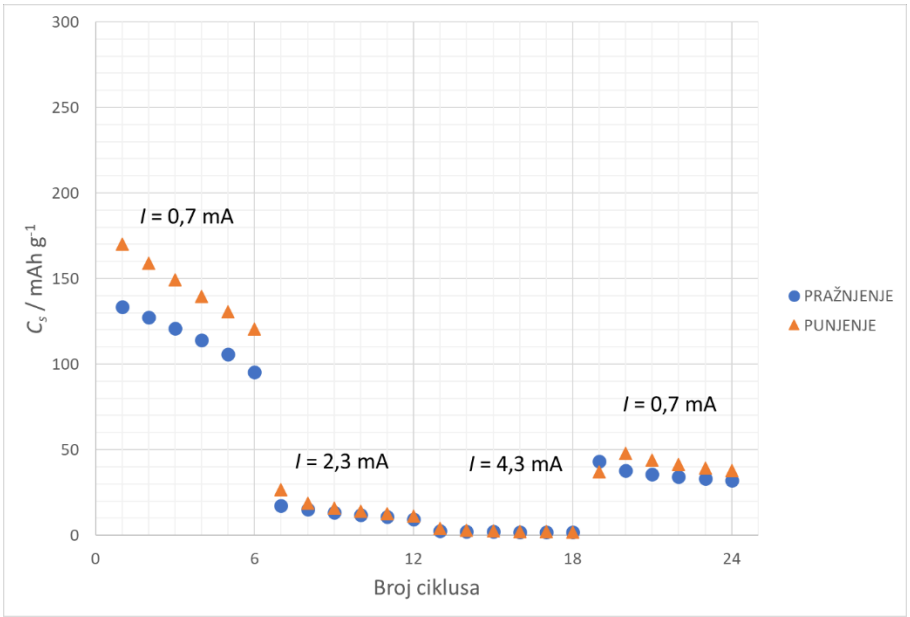
Na S*lici 4.10.* prikazani su Nyquistovi dijagrami ovisnosti imaginarne komponente impedancije, *Im(Z)* o realnoj komponenti impedancije, *Re(Z*). Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provela se nakon depozicije cinka u otopini $ZnSO_4$ koncentracije c= 2 mol dm^{-3} pri vrijednostima potencijala 0,4 V, 1,2 V i 1,8 V. U području viših frekvencija uočava se polukrug koji predstavlja otpor elektrolita i otpor prijenosa naboja, a u području nižih frekvencija ponašanje karakteristično za difuziju.

4.6.3. Kronopotenciometrija



Slika 4.11. Kronopotenciometrijski odziv ciklusa punjenja i pražnjenja baterije pri različitim vrijednostima jakosti struje (a) i uvećani prikaz za drugi ciklus (b).

Na *Slici 4.11.* vidimo kronopotenciometrijski odziv dobiven nakon 24 ciklusa punjenja i pražnjenja baterije. Ciklusi su podijeljeni na 4 etape po 6 ciklusa koji se razlikuju po vremenu potrebnom da baterija prijeđe iz praznog (0,4 V) do punog (2,0 V) stanja i obrnuto. Uočavamo da se vrijeme potrebno za punjenje i pražnjenje baterije smanjuje povećanjem jačine struje.



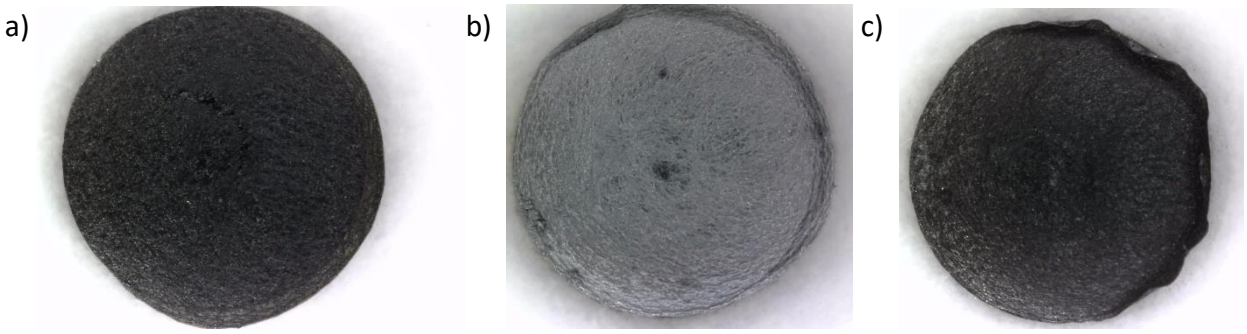
Slika 4.12. Vrijednosti kapaciteta pri različitim jačinama struja

Na *Slici 4.12.* vidimo dijagram ovisnosti kapaciteta baterije o narinutoj struji za svaki ciklus punjenja i pražnjenja. Zaključujemo da se veći kapaciteti javljaju pri manjim strujama, te opadaju svakim ciklusom punjenja i pražnjenja. Nakon mijenjanja jačine struje, uočavamo da se prvi ciklus najviše razlikuje po iznosu kapaciteta od ostalih unutar iste etape jačine struje.

4.6. Ispitivanje elektrode optičkim mikroskopom

Slika 4.13. Izgled različitih GC elektroda snimljenih optičkim mikroskopom prije depozicije cinka.

Na *Slici 4.13.* prikazan je izgled GC elektroda s nanesenim rGO (a), rGO/CNT (b) i rGO/MXene (c).



Slika 4.14. Izgled GC elektrode s nanesenim rGO/CNT snimljen optičkim mikroskopom.

Na *Slici 4.14.* prikazan je izgled GC elektrode s nanesenim rGO/CNT prije depozicije cinka (a), nakon depozicije cinka (b) i nakon što je deponirani cink ponovno otopljen (b).

5. RASPRAVA

Punjive Zn-ionske baterije privukle su veliku pozornost u proteklom desetljeću zbog svojstava Zn poput sigurnosti u radu, visokog specifičnog teorijskog kapaciteta i niskog redoks potencijala. Stoga Zn-ionske baterije nude nadopunu komercijalnim Li-ionskim baterijama koje karakteriziraju visoki troškovi i sigurnosni problemi zbog upotrebe zapaljivih organskih elektrolita. Prednost Zn-ionskih baterija je ta što koriste vodene elektrolite koji imaju visoku ionsku vodljivost i ekološki su prihvatljivi. Problem kod ovih baterija su tradicionalne katode sačinjene od metalnih oksida koje ne mogu postići brzi prijenos elektrona zbog svoje niske intrinzične vodljivosti. Također, te katode sa svojim loših mehaničkim svojstvima ne mogu izdržati konstantne promjene volumena tijekom procesa interkalacije/deinterkalacije. Izravno izlaganje katodnih materijala blagim kiselim elektrolitima obično uzrokuje otapanje aktivnih materijala, što dovodi do brzog opadanja kapaciteta. Problemi koji se javljaju kod anoda su nejednoliko električno polje, neravnomjerna nukleacija Zn i nekontrolirani rast Zn dendrita zbog čega može doći do kratkog spoja i kvara baterije. Navedeni problemi rezultiraju nezadovoljavajućim svojstvima baterije kao što su male gustoće energije i ograničen životni ciklus. [27] Stoga su potrebna dodatna istraživanja kako bi se svojstva ovih baterija unaprijedila.

Cilj ovog rada bio je pripremiti fleksibilni samostojeći rGO interkaliran s V_2O_5 i rGO interkaliran ugljikovim nanocjevčicama (CNT), kao i primijeniti pripremljene materijale u Zn-ionskoj bateriji. Grafen ima potencijal ostvariti veliki volumenski kapacitet zbog svoje velike specifične površine i izvrsne vodljivosti.[28] Prednosti rGO papira također su savitljivost i samostojeća struktura. Osim toga, u slučaju kad se koristi rGO nije potrebno dodavati veziva jer se grafenski listovi međusobno povezuju van der Waalsovim silama formirajući kompaktan sloj.

U prvom koraku eksperimentalnog dijela vakuumskom filtracijom pripremljen je modificirani papir od grafenovog oksida (GO) iz disperzije koja sadrži grafenov oksid (GO) i V_2O_5 ili CNT. GO je preveden u rGO elektrokemijskom redukcijom. Ovaj postupak omogućio je formiranje fleksibilnog samostojećeg materijala pogodnog za primjenu u Zn-ionskoj bateriji. Kao katodni materijal korišten je rGO papir interkaliran s V_2O_5, a kao anodni materijal rGO papir interkaliran s CNT uz Zn koji je naknadno deponiran na rGO papir. Karakterizacija Zn-ionske baterije provedena je u 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$ pomoću cikličke voltametrije, elektrokemijske spektroskopske impedancije i galvanostatskog procesa punjenja/pražnjenja.

Postoji niz načina za redukciju GO, kao što su kemijska, toplinska, fotokatalitička i elektrokemijska redukcija. Najčešće korištena kemijska redukcija GO uključuje upotrebu redukcijskih sredstava čija bi pretjerana uporaba mogla kontaminirati dobiveni proizvod te biti štetna za ljudsko zdravlje i okoliš. Neke funkcijske skupine kisika u GO su selektivne i ne mogu se u potpunosti ukloniti samo jednim redukcijskim tretmanom pa stoga elektrokemijska metoda može doprinijeti ukupnom porastu stupnja redukcije. S druge strane, toplinska redukcija uključuje korištenje visoke temperature za uklanjanje kisikovih funkcijskih skupina što rezultira visokim troškovima proizvodnje, a osim toga u ovom slučaju potrebna je i stroga kontrola

eksperimentalnih uvjeta. Fotokatalitička redukcija GO uvelike ovisi o prisutnosti fotoaktivnih materijala pod ultraljubičastim (UV) zračenjem. Nasuprot tome, elektrokemijska redukcija GO relativno je jednostavna, ekonomična, brza i ekološki sigurna metoda u većoj mjeri u usporedbi s gore spomenutim metodama. Ovaj se pristup često uspoređuje s pristupom elektrokemijskog raslojavanja grafita zbog sličnosti iskorištavanja vanjskog izvora energije za dobivanje grafena u čvrstom obliku i koji se javlja u fazi otopine. Međutim, treba napomenuti da je pristup elektrokemijske redukcije GO usmjeren na vraćanje nekih izvornih svojstava čistog grafena i formiranje novih funkcijskih skupina na rGO, zajedno s drugim nanočesticama ili spojevima, dok je pristup elektrokemijskog raslojavanja grafita usmjeren na očuvanje svojstva čistog grafena. [29]

GO listovi raslojeni od grafitova oksida imaju visok stupanj oksidacije te sadrže skupine alkohola, epoksida i karboksilnih kiselina. U koraku redukcije, GO se transformira u rGO eliminacijom funkcijskih skupina. Kao što se i očekuje, rGO postaje manje hidrofilan nakon uklanjanja kisika i pokazuje nižu električnu provodnost od čistog grafena. Neke oksidirane funkcijske skupine nisu eliminirane, čineći korak redukcije nepotpunim i ometajući sp^2 hibridizaciju. [30]

Na *slici 4.1.* prikazan je kronoamperometrijski odziv redukcije GO proveden u 2 ciklusa po 60 sekundi u 0,1 mol dm^{-3} otopini KCl-a pri konstantnom potencijalu. Tijekom prvih 10 sekundi struja raste, a nakon toga pada sve dok ne postigne konstantu vrijednost gdje se pretpostavlja da je proces okončan. Ciklički voltamogrami na *slici 4.2.* prikazuju odzive izmjerene prije i nakon redukcije GO. Struje GO gotovo su konstantne vrijednost u cijelom području potencijala bez izraženih strujnih vrhova, a do znatnog povećanja vrijednosti struje dolazi nakon što je GO reduciran što je dokaz da je redukcija provedena uspješno. Strujni vrhovi koji su slabo izraženi kod rGO odnose se na redoks reakciju zaostalih funkcijskih skupina na grafenu. [31]

Na dobivenom grafenskom papiru provedena je depozicija cinka. Inače se u praksi u cink-ionskoj bateriji koristi cinkova pločica [16]; međutim u ovom se radu pokušalo zamijeniti pločicu od cinka s grafenskom strukturom na kojoj je deponiran cink. Postoji nekoliko razloga zašto se pristupilo ovoj metodi. Ioni Zn^{2+} skloni su nehomogenoj depoziciji na klasičnim pločicama koje se koriste u bateriji zbog nejednolike gustoće struje na površini podloge. Time se stvaraju Zn dendriti koji mogu lako prodrijeti kroz separator baterije i uzrokovati kratki spoj pri čemu se oslobađa nekontrolirana toplina. Grafenske porozne Zn anode imaju veliku specifičnu površinu čime se suzbija rast dendrita i potiče homogena distribucija struje te ograničava rast Zn unutar porozne strukture grafena. Osim što se sprječava rast dendrita korištenjem poroznih grafenskih struktura, osigurava se i visoka mehanička fleksibilnost elektrode.[32] Podudaranje kristalne rešetke cinka s rešetkom atoma ugljika u cinku također doprinosi jednolikom taloženju cinka bez pojave dendrita. Stoga je u ovom radu odabran grafenski papir kao podloga za depoziciju cinka.

Najprije je provedeno ispitivanje depozicije cinka u troelektrodnom sustavu na elektrodi od staklastog ugljika prekrivenoj rGO slojem. Osim što je na elektrodu nanesen čisti rGO nanesen je i rGO modificiran s 20% ugljikovih nanocijevi (CNT) te sloj modificiran s MXenom

nepoznatog udjela. Osnovni cilj dodavanja CNT je bio povećati poroznost rGO papira odnosno spriječiti aglomeraciju rGO papira. Iz literature je poznato da zbog π-π interakcije rGO slojeva dolazi do značajne aglomeracije i smanjenja specifične površine. Osim toga, CNT može dodatno povećati električnu provodnost materijala.

Pri ispitivanju elektrode metodom cikličke voltametrije zabilježene su struje koje odgovaraju depoziciji cinka te strujni vrh koji odgovara otapanju cinka (*Slika 4.3*.-*Slika 4.5*). S porastom brzine promjene potencijala, struje vrha padaju što je u suprotnosti s očekivanjem. Iz površine ispod strujnog vrha i jednadžbe 5.1. moguće je izračunati količinu naboja te količinu cinka koji se otapa odnosno moguće je odrediti koliko je cinka deponirano tijekom elekrokemijske redukcije.

$$\boldsymbol{m} = \frac{\boldsymbol{A} * \cdot \boldsymbol{M}}{\boldsymbol{\nu} * \boldsymbol{n} * \boldsymbol{F}} \tag{5.1.}$$

gdje je *m* (mg) masa cinka, *A* (mAV) površina ispod strujnog vrha, *M* (g mol^{-1}) relativna molekulska masa, ν (V s^{-1}) brzina promjene potencijala, *n* broj elektrona i *F* (C mol^{-1}) Faradayeva konstanta.

S porastom brzine promjene potencijala, količina deponiranog cinka značajno pada što ukazuje da postoje kinetička ograničenja za depoziciju cinka koja dolaze do izražaja kod većih brzina promjene potencijala (*Tablica 5.1*.).

Usporedivši količinu cinka koja je istaložena na rGO/CNT elektrodu (*Slika 4.4.)* i rGO/MXene elektrodu (*Slika 4.5.)* s količinom cinka istaloženom na rGO elektrodu (*Slika 4.3.)* vidi se da je na rGO/CNT i rGO/MXene elektrodama istaložena veća količina cinka (Tablica 5.1.). Razlika u karakteristikama elektrode zabilježena optičkim mikroskopom (*Slika 4.11.*) pokazuje da se površina elektrode mijenja značajno dodatkom CNT pa je to najvjerojatnije razlog da se različita količina cinka taloži na različitim elektrodama. Razlika u količini istaloženog cinka na različitim elektrodama nije velika, a optički mikroskop pokazuje značajnu razliku u strukturi sloja što ukazuje da se taloženje cinka najvjerojatnije odvija samo na površini elektrode. Stoga najvjerojatnije jedino promjena vanjske površine diktira količinu istaloženog cinka. Kod MXena nije se značajno promijenila morfološka karakteristika sloja pa se može zaključiti da su nukleacija i rast sloja olakšani u prisustvu MXena u odnosu na čisti rGO. [20]

Tablica 5.1. Ovisnost mase cinka o brzini promjene potencijala kod različitih elektroda.

ν / V s^{-1}		2	10	20	50
m / mg	rGO	0,144	0,027	0,013	0,005
	rGO-CNT	0,159	0,029	0,014	0,005
	rGO-MXene	0,153	0,027	0,014	0,005

Također, praćenjem izgleda rGO/CNT elektrode optičkim mikroskopom u različitim etapama ispitivanja, uočavamo da se cink nakon što se istaložio na elektrodu može u potpunosti otopiti što je nužan uvijet za primjenu ove elektrode u bateriji. (*Slika 4.12.)*

U troelektrodnom sustavu ispitana je i rGO/V_2O_5 elektroda. Dobiveni je odziv (*Slika 4.6.)* karakterističan za redoks reakciju V_2O_5. Na voltamogramu vidimo pojavu dva strujna vrha u anodnom i dva strujna vrha u katodnom dijelu pri malim brzinama promjene potencijala, dok se pri većim brzinama promjene potencijala oni spajaju u jedan vrh. Anodni i katodni vrhovi trebali bi se preklapati s obzirom da se aktivni materijal nalazi na površini elektrode. Međutim u dobivenom odzivu postoji pomak može se zaključiti da dolazi do odstupanja od reverzibilnog ponašanja pri većim brzinama promjene potencijala što je u suglasnosti s literaturom. [19]

Na elektrodama se odvijaju reakcije:

$$V_2O_5 + x\ Zn^{2+} + n\ H_2O + 2\ x\ e^- \rightarrow Zn_xV_2O_5 * n\ H_2O \qquad (5.2.)$$

Prema relaciji:

$$\boldsymbol{Q = \frac{A}{\nu}} \qquad (5.3.)$$

izračunat je naboj kod različitih brzina promjene potencijala. *Q* (C) je naboj, *A* (mAV) je površina anodnog dijela voltamograma, a ν (mVs^{-1}) je brzina promjene potencijala. Iz *tablice 5.2.* uočava se da količina naboja ne varira značajno u ovisnosti o brzini promjene potencijala pa se može zaključiti da kod redoks reakcije V_2O_5 ne postoje značajna kinetička ograničenja.

Tablica 5.2. Ovisnost naboja redoks reakcije o brzini promjene potencijala.

ν / V s^{-1}	1	5	10	20	50
Q / mC	20,75	27,30	29,70	30,75	27,98

Ovim radom i provedenim ispitivanjem različitih grafenskih elektroda u troelektrodnom sustavu pokazalo se da je moguće sintetizirati modificiranu rGO elektrodu koja je interkalirana s CNT i V_2O_5 te da je moguće provesti depoziciju cinka na rGO elektrodi. Sve elektrode su pokazale stabilni odzivi u 2 mol dm^{-3} otopini $ZnSO_4$. Modificirani rGO tvori stabilan samostojeći sloj na GC elektrodi. Stoga se u nastavku istraživanja pristupilo sastavljanju baterije koristeći iste materijale koji su ispitani na GC elektrodu, ali u formi rGO papira.

Kao posljednji korak prije sastavljanja baterije, provedeno je ispitivanje dvoelektrodnog sustava s rGO/V_2O_5 elektrodom kao katodom i rGO/CNT/Zn elektrodom kao anodom. Na

dobivenom voltamogramu (*Slika 4.7.*), uočavamo anodni strujni vrh na vrijednosti napona 1,2 V, te u povratnom dijelu voltamograma katodni strujni vrh na naponu 0,9 V. Dobiveni odziv je karakterističan za cink ionsku bateriju.[33] Kod različitih napona, zabilježeni su iznosi potencijala elektrode na način da je potencijal svake elektrode tijekom polarizacije u bateriji uspoređen s potencijalom referentne elektrode uz pomoć voltmetra. Potencijali su u svakom trenutku mjerenja dovoljno niski tako da ne dolazi do razvijanja kisika ili značajne oksidacije grafena na pozitivnoj elektrodi. Ako se usporedi *slika 4.6.* i *slika 4.7*. uočava se da potencijal pozitivne elektrode odgovara području potencijala koji je karakterističan za reakciju V_2O_5. Na taj način dokazano je da se na pozitivnoj elektrodi doista odvija redoks reakcija vanadijevog (V) oksida. Potencijal na negativnoj elektrodi odgovara potencijalu redoks reakcije cinka pa je time dokazano da je taloženje/otapanje cinka dominantna reakcija na ovoj elektrodi.

Nakon što je provedeno ispitivanje u dvoelektrodnom sustavu sastavljena je baterija od grafenskog papira. Baterija je sastavljena od rGO/CNT i rGO/V_2O_5 papira uz separator navlažen u otopini 2 mol dm^{-3} $ZnSO_4$. Nakon sastavljanja baterije, metodom cikličke voltametrije dobiven je odziv prikazan na *slici 4.8.* Na prve dvije snimljene krivulje nema značajnih strujnih vrhova koji su karakteristični za bateriju. To bi značilo da se vrijednost struje mijenja uslijed nabijanja dvosloja što je karakteristično za superkondenzator. Pri sljedećem mjerenju u trenutku kada je baterija postigla vrijednost konačnog napona (2,4 V) ta vrijednost napona održavana je neko vrijeme prije povratnog ciklusa. Tijekom pauze koja je trajala 60 sekundi cink iz otopine se deponira na elektrodi, a kao dokaz da je cink doista deponiran zabilježen je strujni vrh kod napona 1,4 V. Na sljedeće snimljenom voltamogramu koji je prikazanom tamno plavom bojom, javljaju se i anodni strujni vrhovi. Pri malioj brzini promjene potencijala, v=1 mV s^{-1}, vidljivi su karakteristični strujni vrhovi, a reverzibilnost procesa je velika što je u skladu s literaturom. Može se zaključiti da nakon što je provedena depozicija cinka kod napona od 2,4 V sastavljena baterija pokazuje ponašanje karakteristično za bateriju.

Nakon što je baterija pokazala odziv u skladu s literaturom pristupilo se ispitivanju baterije metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Iz dobivenog Nyquistovog dijagrama (*Slika 4.10.*) vidljivo je da je u području većih frekvencija identificiran polukrug koji karakteriziraju dvije otporne komponente, otpor elektrolita i otpor prijenosa naboja na međufazi podloga/aktivni materijal. [33,34] U području niskih frekvencija zabilježeno je ponašanje karakteristično za difuziju. U literaturi se to povezuje s difuzijom Zn^{2+} iona u strukturi V_2O_5. Nije u potpunosti jasno zašto se otpor prijelazu naboja ne mijenja s naponom odnosno kod različitih stanja napunjenosti.

Baterija je ispitana i uz različite struje punjenja i pražnjenja. Na *slici 4.11.* prikazan je kronopotenciometrijski odziv zabilježen pri različitim vrijednostima struja. Iz oblika krivulja uočavamo da se vrijeme potrebno za punjenje i pražnjenje baterije smanjuje povećanjem jačine struje. Dobiveni odziv karakterističan je za baterije. Na *slici 4.12.* prikazan je dijagram ovisnosti kapaciteta baterije o narinutoj struji za svaki ciklus punjenja i pražnjenja. Zaključujemo da se veći kapaciteti javljaju pri manjim strujama, te da dolazi do pada kapaciteta u procesu uzastopnog punjenja/pražnjenja baterije. Pad kapaciteta je značajniji uz veće vrijednosti struja.

Na *slici 4.11.b* uočava se također plato karakterističan za bateriju u području napona od 0,9 do 1,4 V.

Specifične vrijednosti kapaciteta baterije izračunate su prema sljedećem izrazu:

$$\boldsymbol{C_s}\ (\mathbf{mA\ \ h\ g^{-1}}) = \frac{\boldsymbol{A}\ (\mathbf{mA\ V})}{\mathbf{2}*\boldsymbol{\nu}\ (\mathbf{Vs^{-1}})*\boldsymbol{m}\ (\mathbf{g})} \tag{5.4.}$$

gdje je C_s specifični kapacitet (mA h g^{-1}), član A predstavlja površinu dobivenu integracijom cikličkog voltamograma izražena u mA V, ν je brzina promjene potencijala (V s^{-1}), m je masa aktivnog materijala elektrode (g^{-1}).

Primjer izračuna specifičnog kapaciteta iz mjerenja dobivenih metodom cikličke voltametrije za brzinu promjene potencijal 2 mV s^{-1} :

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

$$C_s = \frac{1{,}59\ mA\ V}{2 * 0{,}002\ V s^{-1} * 0{,}00064\ g}$$

$$C_s = 621094\ mA\ s\ g^{-1}$$

$$C_s = 621094\ mA\ s\ g^{-1} * \frac{1\ h}{3600\ s}$$

$$\boldsymbol{C_s = 172{,}53\ mA\ \ h\ g^{-1}}$$

Tablica 5.3. Vrijednosti specifičnih kapaciteta zabilježene za bateriju kod raznih brzina promjene potencijala prije i nakon ispitivanja metodom kronopotenciometrije.

	Prije			Nakon
ν / mV s-1	2	10	50	50
C_s / mAh g^{-1}	172,53	131,99	47,98	30,16

Izračunate vrijednosti specifičnih kapaciteta prikazane u *tablici 5.3.* odgovaraju cikličkim voltamogramima prikazanima na *slici 4.9.* Na samom voltamogramu uočavamo veliku razliku u

strujama pri dvama mjerenjima provedenima pri v=50 mV s^{-1}. Jedan voltamogram je snimljen prije provedenih mjerenja metodom kronopotenciometrije, a drugi nakon. Usporedbom dva voltamograma može se zaključiti da su se svojstva baterije promijenila nakon procesa uzastopnog punjenja/pražnjenja.

Kod baterija vidi se smanjenje specifičnog kapaciteta povećanjem brzine promjene potencijala. Pri većim brzinama promjene potencijala postoje ograničenja vezana uz reakcije koje se odvijaju u bateriji , odnosno u kratkom vremenu aktivni materijal ne stigne se u potpunosti iskoristiti. U našem slučaju to je najvjerojatnije interkalacija Zn^{2+} iona u rGO/V_2O_5 katodu. Reakcija na pozitivnoj elektrodi opisana je reakcijom (5.2.) dok se na negativnoj elektrodi odvija otapanje/taloženje cinka (5.5.).

$$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn \qquad (5.5)$$

Vrijednosti specifičnog kapaciteta baterije izračunate iz cikličkih voltamograma kreću se u rasponu od 30,16 mAh g^{-1} do 172,53 mAh g^{-1} što je manje u odnosu na teorijski kapacitet od 820 mAh $g^{-}1$ te podatke u literaturi koji se kreću od 150-500 mAhg^{-1}. [3]

Iz grafa ovisnosti napona, *U* (V) o vremenu, *t* (s) prikazanog na *slici 4.9*. moguće je također izračunati vrijednost specifičnog kapaciteta, C_s.

$$\boldsymbol{C_s\ (mA\ \ h\ g^{-1}) = \frac{I\ (mA) * t\ (s)}{m\ (g)}} \qquad (5.6.)$$

Najveći specifični kapaciteti dobiveni su pri jakosti struje 0,7 mA, što u našoj bateriji odgovara gustoći struje 1,1 A g^{-1} i oni iznose 144,91 mAh g^{-1} pri punjenju i 116,21 mAh g^{-1} pri pražnjenju što je manje od literaturnih podataka za $Zn_xV_2O_5$ * n H_2O bateriju 508.3 mAh g^{-1} pri gustoći struje 0.5 A g^{-1}. [35]

Vrijednosti specifičnog kapaciteta tijekom cijelog kronopotenciometrijskog procesa kreću se u rasponu od 1,83 mAh g^{-1} pri najvećoj jakosti struje do 170,13 mAh g^{-1} pri najmanjoj jakosti struje.

Na temelju provedenih ispitivanja moguće je zaključiti da baterija izrađena temeljena na rGO papira pokazuje svojstva karakteristična za ovu bateriju, ali ima smanjenu stabilnost i nešto niže vrijednosti kapaciteta pa bi u budućem radu trebalo provesti dodatna ispitivanja kako bi se unaprijedili aktivni materijali.

Tijekom 4 ciklusa punjenja/ pražnjenja baterije nije došlo do kratkog spoja što ukazuje da nisu nastali dendriti. Uz veći broj ciklusa, što nije prikazano u ovom radu, također ne dolazi do kratkog spoja. Međutim, uz veći broj ciklusa odziv baterije gubi karakteristični plato pa pretpostavljamo da je otopljen sav cink koji je istaložen na elektrodu te odziv poprima karakteristiku superkondenzatora.

Tablica 5.4. Vrijednosti potencijala dobivenih metodom kronopotenciometrije i prikazanih na *slici 4.10.*

		PUNJENJE		PRAŽNJENJE	
I / mA	Broj ciklusa, n	C_s / mAh g^{-1}	$\bar{C}_s$ / mAh g^{-1}	C_s / mAh g^{-1}	$\bar{C}_s$ / mAh g^{-1}
0,7	1	170,13	144,91	133,57	116,21
	2	159,03		127,45	
	3	149,17		120,92	
	4	139,76		114,13	
	5	130,74		105,90	
	6	120,62		95,29	
2,3	7	26,59	16,49	17,18	12,96
	8	18,62		15,13	
	9	15,97		13,29	
	10	13,98		11,92	
	11	12,52		10,70	
	12	11,26		9,54	
4,3	13	4,01	2,60	2,55	2,12
	14	2,77		2,31	
	15	2,46		2,14	
	16	2,25		2,01	
	17	2,12		1,91	
	18	2,01		1,83	
0,7	19	36,92	41,19	43,17	36,00
	20	47,77		37,79	
	21	43,88		35,79	
	22	41,37		34,25	
	23	39,39		33,01	
	24	37,86		31,96	

6. ZAKLJUČAK

- ✓ Redukcija GO u rGO nanesenog na GC elektrodi uspješno je provedena što je potvrđeno povećanjem iznosa struja u cikličkim voltamogramima.
- ✓ Ispitivanja u troelektrodnom sustavu pokazala su kako je moguće sintetizirati modificirane rGO uzorke s 20% CNT, MXenom te 70% V_2O_5. Dobiveni uzorci naneseni na GC elektrodu stabilni su i tvore samostojeće slojeve, a na rGO i rGO modificirane elektrodu moguće je provesti depoziciju cinka.
- ✓ Promatranjem elektrode optičkim mikroskopom može se zaključiti da se cink istaložen na elektrodi rGO/20%CNT može u potpunosti otopiti što je nužan uvjet za primjenu ove elektrode u bateriji.
- ✓ Prilikom proučavanja rGO/20%CNT i rGO/70% V_2O_5 elektroda u dvoelektrodnom sustavu uočeno je da su potencijali pojedine elektrode u svakom trenutku mjerenja dovoljno niski tako da ne dolazi do sporednih reakcija.
- ✓ Uspješno su sintetizirani rGO/20%CNT papir i rGO/70%V_2O_5 papir vakuumskom filtracijom i elektrokemijskom redukcijom.
- ✓ Priređeni aktivni materijali mogu se koristiti u savitljivim baterijama, grafen je osigurao kompaktnu strukturu materijala (nije potrebno koristiti vezivo) i dobru električnu provodnost (nisu potrebni dodatci za električnu provodnost).
- ✓ Uspješno je izrađena cink-ionska baterija, rGO/20% CNT/Zn) || rGO/70% V_2O_5, kod koje je anodni i katodni materijal ugrađen u rGO papir.
- ✓ Nakon što je provedena depozicija cinka kod napona od 2,4 V sastavljeni sustav pokazuje ponašanje karakteristično za bateriju
- ✓ Metodom cikličke voltametrije dobiveni su specifični kapaciteti baterije u rasponu od 30,16 mAh g^{-1} do 172,53 mAh g^{-1}
- ✓ Galvanostatskim ciklusima punjenja i pražnjenja dobiveni specifični kapaciteti kreću se od 1,83 mAh g^{-1} pri najvećoj jakosti struje do 170,13 mAh g^{-1} pri najmanjoj.
- ✓ Pri većim brzinama promjene potencijala i pri bržim ciklusima punjenja/pražnjenja postoje kinetička ograničenja vezana uz reakcije koje se odvijaju u bateriji, odnosno u kratkom vremenu aktivni materijal ne stigne se u potpunosti iskoristiti što rezultira smanjenjem kapaciteta.
- ✓ Izrađena baterija ima smanjenu stabilnost i nešto niže vrijednosti kapaciteta. Tijekom ciklusa punjenja/pražnjenja baterije nije došlo do kratkog spoja što ukazuje da nisu nastali dendriti.

7. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA I KRATICA

POPIS SIMBOLA

C_s – specifični kapacitet, mAh g^{-1}

E – potencijal, V

F – Faradayeva konstanta, 96500 C mol^{-1}

I – jakost struje, A

$Im(Z)$– imaginarna komponenta impedancije, Ω

M - relativna molekulska masa, g mol^{-1}

n – broj izmijenjenih elektrona

Q – naboj, C

$Re(Z)$– realna komponenta impedancije, Ω

t – vrijeme, s

U - napon, V

Z – impedancija, Ω

θ – fazni kut, °

v – brzina promjene potencijala, mV s^{-1}

ω– kutna frekvencija

POPIS KRATICA

1D – jedna dimenzija

2D – dvije dimenzije

2DEG – 2D electron gas, 2D elektronski plin

3D – tri dimenzije

AC – alternating current, izmjenična struja

CA – kronoamperometrija

CNT – carbon nanotubes, ugljikove nanocjevčice

CP - kronopotenciometrija

CV - ciklička voltametrija

EIS - elektrokemijska impedancijska spektroskopija

GC - glassy carbon, staklasti ugljik

GO - grafenov oksid

IR – infracrveno

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

OM – optički mikroskop

PES - polietersulfon

rGO - reducirani grafenov oksid

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

ZKE - zasićena kalomel elektroda

8. LITERATURA

1) Zampardi, G., La Mantia, F.,Open challenges and good experimental practices in the research field of aqueous Zn-ion batteries. Nat. Commun., (2022.), 13, 687.
2) Whittingham, M., Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage. MRS Bulletin, (2008.), 33, 411-419
3) Changgang L., Xudong Z., Wen H., Guogang X., Rong S., Cathode materials for rechargeable zinc-ion batteries: From synthesis to mechanism and applications, Journal of Power Sources, (2020.), 449, 227596
4) Brownson D. A. C., Banks C. E., The Handbook of Graphene Electrochemistry, Springer Publ., London, (2014.), 19, 35-37.
5) Sačer D., Kraljić Roković M., Materials based on reduced graphene oxides for supercapacitor devices, 5th RSEE-SEE, Book of abstracts., 236
6) Cooper D. R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Majlis N., Massicotte M., Vandsburger L., Whiteway E., Yu V., Experimental review of graphene. International Scholarly Research Notices, (2012.), 2012, 2
7) Holban A. M., Grumezescu A .M., Andronescu E., Chapter 10 - Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces, Surface Chemistry of Nanobiomaterials, (2016.), 3, 301-327
8) Maruyama T., Chapter 6 - Carbon nanotubes, In Micro and Nano Technologies, Handbook of Carbon-Based Nanomaterials, Elsevier, (2021.), 1, 299-319
9) Wang Y., Li S., Yang H., Luo J., Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. RSC Adv., (2020.), 10, 15328-15345
10) Sekhar C. R., Chapter 2, Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials, (2015.), 6, 39-55.
11) Youcai D., Yuqi P., Shuanghong C., Xianxi Z., Zhaoqian L., Lin Z., Li-E. M., and Linhua H., Hierarchical Porous Metallic V_2O_3@C for Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries ACS Applied Materials & Interfaces, (2019.), 11, 44109-44117
12) Viswanathan A., Shetty A. N., Reduced graphene oxide/vanadium pentoxide nanocomposite as electrode material for highly rate capable and durable supercapacitors, Journal of Energy Storage, (2020.), 27, 101103
13) Gogotsi Y., Anasori B., The Rise of MXenes, ACS Nano (2019.), 8491-8494
14) Alhabeb M., Maleski K., Anasori B., Lelyukh P., Clark L., Sin S., Gogotsi Y., Guidelines for Synthesis and Processing of 2D Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene), Chem. Mater., (2017.), 2
15) Luo X., Wang J., Dooner M., Clarke J., Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, Applied Energy, (2015.), 137, 511-536

16) Jia H., Wang Z., Tawiah B., Wang Y., Chan C.-Y.,. Fei B, Pan F., Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries, Nano Energy, (2020.), 70, 104523
17) La Monaca A., Campanella D., Paolella A., Synthesis of one-dimensional metal oxide–based crystals as energy storage materials, In Metal Oxides, Metal Oxide-Based Nanofibers and Their Applications,Elsevier, (2022.), 333-359
18) Foroozan T., Yurkiv V., Sharifi-Asl S., Rojaee R., Mashayek F., Shahbazian-Yassar R., Non-Dendritic Zn Electrodeposition Enabled by Zincophilic Graphene Substrates, ACS Applied Materials & Interfaces, (2019.), 11, 44077-44089
19) Cao Q., Gao H., Gao Y., Yang J., Li C., Pu J., Du J., Yang J., Cai D., Pan Z., Guan C., Huang W., Regulating Dendrite-Free Zinc Deposition by 3D Zincopilic Nitrogen-Doped Vertical Graphene for High-Performance Flexible Zn-Ion Batteries, Adv. Funct. Mater., (2021.), 31, 2103922
20) Zhou J., Xie M., Wu F., Mei Y., Hao Y., Li L., Chen R., Encapsulation of Metallic Zn in a Hybrid MXene/Graphene Aerogel as a Stable Zn Anode for Foldable Zn-Ion Batteries, Adv. Mater., (2022.), 34, 2106897
21) Xinren Z., Chen C., Shan G., Xianyou L., Yan M., Bokai C., Yong C., Graphene as regulating zinc deposition layer for long-life zinc ion hybrid supercapacitors, Journal of Energy Storage, (2021.), 42, 103037
22) https://www.baradoke.com/research/ (pristup 20.8.2023.)
23) Bakirhan N. K., Uslu B., Ozkan S. A., Chapter 3 - Sensitive and Selective Assay of Antimicrobials on Nanostructured Materials by Electrochemical Techniques, In Micro and Nano Technologies, Nanostructures for Antimicrobial Therapy, Elsevier, (2017.), 55-83
24) Baur J. E., 19 - Diffusion Coefficients, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, 2007, 829-848
25) Bard A. J. Electrochemical methods : fundamentals and applications, 2nd ed., 305
26) Rydosz A., Chapter 3 - The basics of noninvasive methods, Diabetes Without Needles, Academic Press, (2022.), 93-156
27) Wu L., Dong Y., Recent progress of carbon nanomaterials for high-performance cathodes and anodes in aqueous zinc ion batteries, Energy Storage Materials, (2021.), 41, 715-737
28) Xiumei C., Na X., Yuxin L., Cong S., Longhua L., Yulong Y., Weidong S., Yu L., Novel 2D/2D $NiCo_2O_4$/$ZnCo_2O_4$@rGO/CNTs self-supporting composite electrode with high hydroxyl ion adsorption capacity for asymmetric supercapacitor, Journal of Materials Science & Technology, (2022.), 127, 236-244
29) Yong Toh S., Shyuan Loh K., Kartom Kamarudin S., Ramli Wan Daud W., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, Chemical Engineering Journal, (2014.), 251, 422-434
30) Casero E., Parra-Alfambra A.M., Petit-Domínguez M.D., Pariente F., Lorenzo E., Alonso C., Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Electrochemistry Communications, (2012.), 20, 63-66

31) Saćer D., Doktorka disertacija, FKIT, Zagreb, 2018.
32) Yang, C., Tong, Y., Yang, Z., High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Laser-Induced Graphene. Nanomanuf Metrol, (2023.), 6, 16.
33) Senguttuvan P., Han S.-D., Kim S., Lipson A. L., Tepavcevic S., Fister T. T., Bloom I. D., Burrell A. K., Johnson C. S., A High Power Rechargeable Nonaqueous Multivalent Zn/V_2O_5 Battery, Adv. Energy Mater., (2016.), 6, 1600826
34) Foo C. Y., Sumboja A. , Jia Hong Tan D., Wang J., See Lee P., Flexible and Highly Scalable V_2O_5 -rGO Electrodes in an Organic Electrolyte for Supercapacitor Devices, Adv. Energy Mater., (2014.), 4, 1400236
35) Zhang X., Xue F., Sun X., Hou T., Xu Z., Na Y., An Q., Chen Z., Cai S., Zheng C., High-capacity zinc vanadium oxides with long-term cyclability enabled by in-situ electrochemical oxidation as zinc-ion battery cathode, Chemical Engineering Journal, (2022.), 445, 136714

ŽIVOTOPIS

Toni Štrmelj [redacted] Nakon završene opće gimnazije u Zadru, 2019. godine upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradio je na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za bioanalitiku zavoda za molekularnu medicinu. U lipnju 2023. godine sudjeluje na skupu mladih elektrokemičara 12th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry pod vodstvom prof. dr. sc. Marijane Kraljić Roković s radom „Development and characterisation of Zn-ion battery based on V_2O_5”.