

# Razvoj kompozitne anode reducirani grafenov oksid/cink

---

Žderić, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:237352>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-25**



Repository / Repozitorij:

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



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

**Mario Žderić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, studeni 2024.**

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

Kandidat **Mario Žderić**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 26. studenog 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Dr. sc. Nikola Zdolšek, v. znan. sur., Institut za nuklearne  
nauke Vinca, Beograd  
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 29. studenog 2024.

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

Mario Žderić

**RAZVOJ KOMPOZITNE ANODE REDUCIRANI GRAFENOV**  
**OKSID/CINK**

**DIPLOMSKI RAD**

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković**

**Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković**

**Dr. sc. Nikola Zdošek**

**Zagreb, studeni 2024.**

*Želim izraziti iskrenu zahvalnost svojoj mentorici prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković za nesebičnu pomoć, neizmjernu podršku te prenijeto znanje u procesu izrade ovog rada. Njezina stručnost i posvećenost bile su od presudne važnosti u svakom koraku mog istraživanja. Također, zahvaljujem se i cijelom osoblju Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na susretljivosti i pristupačnosti tijekom provođenja eksperimenata te na osiguranju uvjeta potrebnih za uspješan rad. Konačno, od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju, razumijevanju i stalnoj podršci, koja mi je bila neizostavan izvor motivacije. Bez njihove pomoći i ohrabrenja, ovaj put ne bi bio moguć.*

## SAŽETAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je razviti kompozitnu anodu na bazi reduciranog grafenovog oksida (rGO) i metalnog cinka (Zn) te ju okarakterizirati kao sastavnicu cink-ionskih baterija, koje se izdvajaju kao alternativa litij-ionskim sustavima.

U okviru istraživanja, analizirana su svojstva reduciranog grafenovog oksida u funkciji elektrodnog materijala, s posebnim naglaskom na njegovu iznimnu električnu vodljivost i veliku specifičnu površinu s velikim brojem aktivnih mjesta, što pogoduje depoziciji većih količina cinka. Također, priređeni su i kompoziti reduciranog grafenovog oksida s ugljikovim nanocijevima (CNT) te titanovim (IV) oksidom ( $\text{TiO}_2$ ) u svrhu dodatnog poboljšanja primarnih svojstava rGO te povoljnijeg rada sastavljenih cink-ionskih baterija. Analiza je provedena elektrokemijskim mjernim tehnikama cikličkom voltametrijom i kronoamperometrijom u otopinama 0,1 M KCl i 2 M  $\text{ZnSO}_4$ , a priređene simetrične cinkove ćelije ispitane su metodom kronopotencijometrije. Površina elektrodnih materijala tijekom procesa depozicije cinka karakterizirana je upotrebom optičkog mikroskopa.

Uspješno su priređeni rGO-CNT i rGO-CNT- $\text{TiO}_2$  slojevi te je na njih uspješno deponiran Zn. Uvođenje  $\text{TiO}_2$  u sustav poboljšava proces depozicije cinka, čineći ga učinkovitijim i bržim. Primjena (rGO-CNT)-Zn i (rGO-CNT- $\text{TiO}_2$ )-Zn elektroda u simetričnim cink-ionskim baterijama doprinosi njihovom stabilnom radu uz niže prenapone pri različitim strujnim opterećenjima, bez formiranja dendrita.

**Ključne riječi:** cink-ionske baterije, elektrokemijska karakterizacija, kompozitna anoda, reducirani grafenov oksid, titanov (IV) oksid, ugljikove nanocijevi

## SUMMARY

### *Development of composite anode reduced graphene oxide/zinc (rGO/Zn)*

The aim of this thesis was to develop a composite anode based on reduced graphene oxide (rGO) and metallic zinc (Zn), and to characterize it as a component of zinc-ion batteries, which are emerging as an alternative to lithium-ion systems.

As part of the research, the properties of reduced graphene oxide were analyzed as a function of electrode material, with a particular emphasis on its exceptional electrical conductivity and large specific surface area with numerous active sites, which facilitate the deposition of greater amounts of zinc. Furthermore, composites of reduced graphene oxide with carbon nanotubes (CNT) and titanium (IV) oxide (TiO<sub>2</sub>) were prepared to further improve the primary properties of rGO and enhance the performance of the assembled zinc-ion batteries. The analysis was conducted using electrochemical measurement techniques, including cyclic voltammetry and chronoamperometry in 0,1 M KCl and 2 M ZnSO<sub>4</sub> solutions, while the prepared symmetric zinc cells were tested using the chronopotentiometry method. The surface of the electrode materials during the zinc deposition process was characterized using an optical microscope.

Successfully prepared rGO-CNT and rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> layers showed successful zinc deposition. The incorporation of TiO<sub>2</sub> into the system improves the zinc deposition process, making it more efficient and faster. The application of (rGO-CNT)-Zn and (rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>)-Zn electrodes in symmetric zinc-ion batteries contributes to their stable operation with lower overpotentials under different current load conditions, without dendrite formation.

**Keywords:** carbon nanotubes, composite anode, electrochemical characterization, reduced graphene oxide, titanium (IV) oxide, zinc-ion batteries

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO .....</b>	<b>3</b>
2.1. UREĐAJI ZA POHRANU ENERGIJE .....	3
2.1.1. Baterije .....	4
2.1.2. Usporedba baterija s ostalim uređajima za pohranu.....	6
2.2. MATERIJALI I NJIHOVA SVOJSTVA .....	8
2.2.1. Grafen.....	8
2.2.2. Grafit i grafitov oksid .....	11
2.2.3. Grafenov oksid .....	12
2.2.4. Redukcija grafitovog oksida .....	14
2.2.5. Reducirani grafitov oksid.....	15
2.2.6. Cink i cink-ionske baterije .....	17
2.2.7. Titan i titanov (IV) oksid .....	19
2.2.8. Ugljikove nanocijevi .....	20
2.3. ELEKTROKEMIJSKE METODE KARAKTERIZACIJE .....	21
2.3.1. Kronoamperometrija .....	21
2.3.2. Ciklička voltometrija .....	23
2.3.3. Kronopotencimetrija.....	26
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>28</b>
3.1. PRIPREMA DISK ELEKTRODE S PRIREĐENIM SUSPENZIJAMA GO/CNT I GO/(CNT-TiO <sub>2</sub> ) .....	28
3.2. REDUKCIJA SLOJEVA GO-CNT I GO-CNT-TiO <sub>2</sub> NA GC ELEKTRODI METODOM KRONOAMPEROMETRIJE .....	30
3.3. KARAKTERIZACIJA SLOJEVA rGO-CNT i rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE .....	31
3.4. DEPOZICIJA CINKA NA ELEKTRODE GC, GC/(rGO-CNT) I GC/(rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> ) I KARAKTERIZACIJA NJIHOVE POVRŠINE.....	32



3.5. DOBIVANJE GRAFENSKIH PAPIRA OD PRIREĐENIH SUSPENZIJA GO/CNT I GO/(CNT-TiO <sub>2</sub> ) .....	33
3.6. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA SLOJEVA GO-CNT I GO-CNT-TiO <sub>2</sub> METODOM KRONOAMPEROMETRIJE .....	34
3.7. IZRADA ĆELIJA Zn  (rGO-CNT) I Zn  (rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> ) .....	35
3.8. ISPITIVANJA U DVOELEKTRODNOM SUSTAVU PRIMJENOM METODA KRONOAMPEROMETRIJE I KRONOPOTENCIOMETRIJE .....	37
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>38</b>
4.1. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA GO-CNT SLOJA NA GC ELEKTRODI I KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG rGO-CNT SLOJA .....	38
4.2. KARAKTERIZACIJA rGO-CNT SLOJA TIJEKOM DEPOZICIJE CINKA NA GC/(rGO-CNT) ELEKTRODU .....	41
4.3. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA GO-CNT-TiO <sub>2</sub> SLOJA NA GC ELEKTRODI I KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> SLOJA .....	43
4.4. KARAKTERIZACIJA rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> SLOJA TIJEKOM DEPOZICIJE CINKA NA GC/(rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> ) ELEKTRODU .....	45
4.5. KARAKTERIZACIJA GOLE GC ELEKTRODE.....	47
4.6. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE ELEKTRODA GC, GC/CNT I GC/(CNT-TiO <sub>2</sub> ) TIJEKOM DEPOZICIJE CINKA .....	49
4.7. POLARIZACIJA ĆELIJA Zn  (rGO-CNT) I Zn  (rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> ) METODOM KRONOAMPEROMETRIJE.....	53
4.8. ISPITIVANJE PRIREĐENIH ĆELIJA Zn  (rGO-CNT)-Zn I Zn  (rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> )-Zn METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE .....	56
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>58</b>
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>63</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>64</b>
<b>8. PRILOZI .....</b>	<b>70</b>
8.1. POPIS SIMBOLA .....	70
8.2. POPIS SKRAĆENICA.....	71
<b>9. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>72</b>

## 1. UVOD

Energija predstavlja ključan faktor razvoja čovječanstva te povoljnog životnog standarda. Električna energija, kao jedan od njezinih dominantnih oblika, ima sve veću ulogu u društveno-ekonomskom razvoju. Njezina proizvodnja iz obnovljivih izvora značajno raste na globalnoj razini, ali se istovremeno pojavljuju mnogobrojni izazovi povezani s variranjem količine energije proizvedene na ovaj način. Budući da ovi izvori ne pružaju kontinuiranu opskrbu, otežana je njihova integracija u energetska mrežu [1, 2].

S ciljem postizanja pouzdane i stabilne opskrbe, neophodan je razvoj učinkovitih sustava za skladištenje energije koji mogu zadovoljiti veliki broj zahtjeva, kao što su pohrana većih količina energije u malom volumenu te dugotrajan i optimalan rad uz minimalne investicijske troškove. Također, velika važnost pri izboru pridaje se i ekološkoj prihvatljivosti pa je poželjno odabrati materijale za izradu koji se mogu reciklirati, a da se njihovom razgradnjom ne oslobađaju štetne tvari u okoliš [1, 2].

U svrhu skladištenja, električnu energiju je potrebno transformirati u neki drugi oblik koji se može pohraniti i dalje koristiti kada je to potrebno. Danas postoje brojne tehnologije pohrane s različitim stupnjem razvoja, a moguće ih je klasificirati prema obliku u kojem se energija skladišti, kao i prema daljnjoj primjeni. U praksi se često susreću elektrokemijski sustavi, čiji se rad zasniva na transformaciji električne energije u kemijsku i obrnuto [3]. Različite elektrokemijske ćelije i uređaji ključni su u širokom rasponu industrijskih područja. U ulozi uređaja za pohranu, elektrokemijski sustavi pokazuju značajan potencijal za široku distribuciju, a sve se više radi na povećanju njihovog kapaciteta, odnosno dugotrajnom korištenju. Među njima, litij-ionske i natrij-ionske baterije te elektrokemijski superkondenzatori izdvajaju se kao najvažniji spremnici obnovljive energije [4].

Litij-ionske baterije danas su najčešće korišteni sustavi pohrane energije, prisutni u raznim uređajima poput mobilnih telefona, prijenosnih računala i sl. Lagane su jer sadrže ugljik i litij s niskom relativnom atomskom masom te imaju visok napon (3,6 V). Osnovna prednost litij-ionskih baterija je velika gustoća energije, no uslijed ograničene gustoće snage i broja ciklusa punjenja i pražnjenja ( $\approx 1000$  ciklusa) te ograničenih zaliha raspoloživog litija, nastoje se pronaći alternativne opcije pohrane [5, 6]. Potencijalna zamjena za litij-ionske baterije su superkondenzatori te punjive baterije zasnovane na drugim metalnim elementima (Na, K, Mg, Ca, Al, Zn, itd.) koje mogu osigurati relativno

visoku gustoću snage i energije, pritom koristeći dostupne i ekonomski pristupačne materijale. Među punjivim baterijama, posebno su zanimljive vodene cink-ionske baterije. Za razliku od litij-ionskih baterija koje koriste organske elektrolite, vodene cink-ionske baterije pružaju veću sigurnost s obzirom na to da vodeni elektrolit nije zapaljiv i ne sadrži toksične tvari [5]. Cinkove baterije odlikuju se visokim kapacitetom za pohranu energije, a sam anodni materijal (cink) je dostupan u velikim količinama. Cinkove baterije pokazuju i neke nedostatke, poput podložnosti koroziji te nastajanja dendrita tijekom procesa otapanja/taloženja. Korozija cinka može se kontrolirati pH vrijednošću elektrolita, a na nastajanje dendrita može utjecati odabir podloge na kojoj se cink taloži. Jedan od materijala koji je pogodan za rast kompaktnih slojeva cinka je grafen. Za široku primjenu ovog materijala, najčešće se iz grafita dobiva grafenov oksid, koji se potom reducira te se dobiveni materijal naziva reducirani grafenov oksid (rGO). Integracija rGO s materijalima poput metala i metalnih oksida otvara mogućnost za njegovu širu primjenu u novim baterijskim tehnologijama [7, 8].

Cilj ovog rada bio je razviti kompozitnu anodu rGO/Zn, i to na način da rGO ima ulogu podloge za depoziciju cinkovih iona. U okviru istraživanja, analizirana su svojstva rGO u funkciji elektrodnog materijala, s posebnim naglaskom na njegovu iznimnu električnu vodljivost i veliku specifičnu površinu s velikim brojem aktivnih mjesta, što pogoduje depoziciji većih količina cinka. Također, istražen je utjecaj dodatka ugljikovih nanocijevi (CNT) i titanovog (IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) na primarna svojstva rGO te na sami tijek procesa depozicije cinka. Analiza je provedena elektrokemijskim mjernim tehnikama cikličkom voltametrijom i kronoamperometrijom, dok je površina elektrodnih materijala tijekom procesa depozicije cinka snimana optičkim mikroskopom. Uz to, priređene su simetrične cinkove ćelije,  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT})\text{-Zn}$  i  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)\text{-Zn}$ , koje su ispitane metodom kronopotencimetrije i uspoređene s referentnom simetričnom ćelijom Zn-Zn.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. UREĐAJI ZA POHRANU ENERGIJE

S obzirom na rastući trend korištenja izvora obnovljive energije, pitanje pohrane velikih razmjera postalo je ključno za osiguranje stabilnosti i pouzdanosti elektroenergetske mreže. Budući da su ovi izvori prirodno podložni varijacijama u proizvodnji, sve je veća potreba za razvojem učinkovitih sustava pohrane s ciljem dugoročnog skladištenja i isporuke energije kada je najpotrebnija. Proizvedena električna energija sama po sebi nije pogodna za kontinuiranu pohranu u velikim količinama, ponajviše zbog tehničkih ograničenja u akumulaciji. Kako se tehnologije njezinog skladištenja ubrzano razvijaju i usavršavaju, važno je odabrati najprikladniji sustav koji će zadovoljiti specifične energetske zahtjeve. Sustavi za pohranu energije koriste različite principe za transformaciju električne energije kako bi zadovoljili širok raspon primjena, a mogu se klasificirati u nekoliko temeljnih kategorija: mehanički, električni, elektrokemijski, kemijski i toplinski sustavi. Svaka od ovih kategorija podrazumijeva određenu vrstu uređaja za pohranu, a tipični predstavnici su navedeni na slici 2.1 [9, 10].

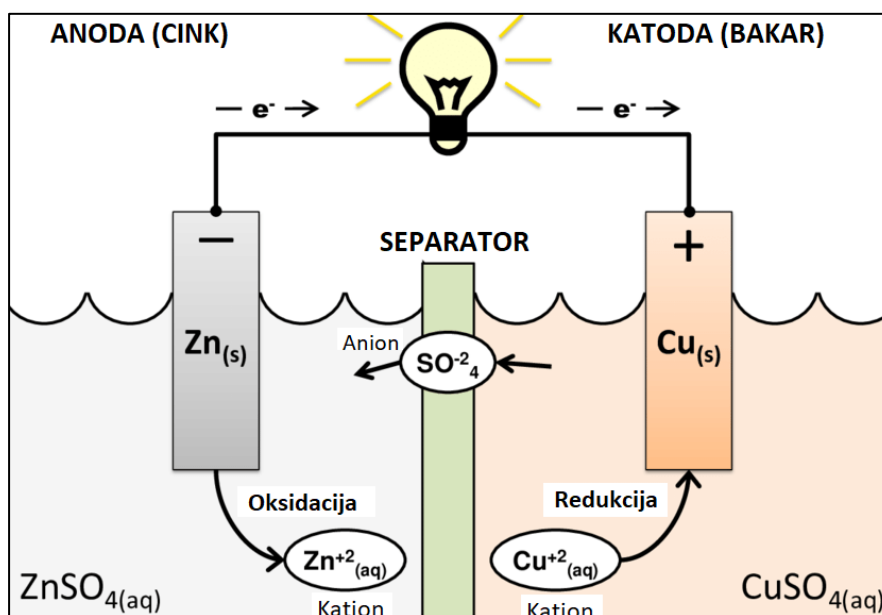
UREĐAJI ZA POHRANU ENERGIJE	
<b>MEHANIČKI</b>	Pumpana hidroelektrična pohrana (eng. <i>Pumped hydroelectric energy storage</i> , PHES) Pohrana energije komprimiranim zrakom (eng. <i>Compressed-air energy storage</i> , CAES) Pohrana energije pomoću zamašnjaka (eng. <i>Flywheel energy storage</i> , FES)
<b>ELEKTRIČNI</b>	Kondenzatori Kondenzatori s dvostrukim slojem Supravodljivi magneti (eng. <i>superconducting magnetic energy storage</i> , SMES)
<b>KEMIJSKI</b>	Gorivni članci Pohrana temeljena na vodiku
<b>TOPLINSKI</b>	Termokemijski (solarna goriva, solarni vodik) Pohrana osjetljive topline, tekuća sol
<b>ELEKTROKEMIJSKI</b>	Sekundarne baterije Protočne ( <i>flow</i> ) baterije

Slika 2.1. Podjela uređaja za pohranu energije [10, 11].

### 2.1.1. Baterije

Baterije su elektrokemijski uređaji čiji se rad zasniva na transformaciji kemijske energije (sadržana u aktivnim materijalima) izravno u električnu, odnosno odvija se redoks reakcija koja podrazumijeva prijenos elektrona kroz električni krug. Sastavljene su od jedne ili više ćelija spojenih serijski ili paralelno, ovisno o željenom radnom naponu te razini struje. Svaku ćeliju čini (slika 2.2):

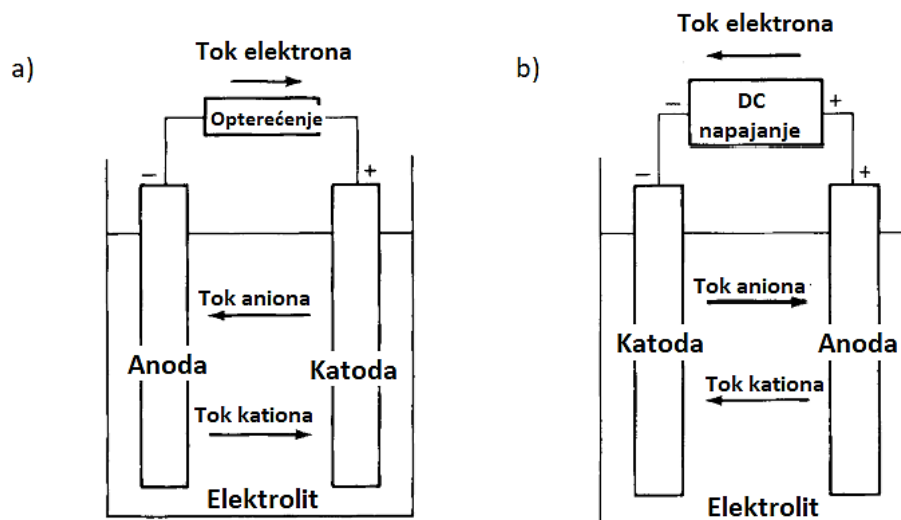
- **Anoda** (negativna elektroda) koja predaje elektrone vanjskom krugu i oksidira se tijekom elektrokemijske reakcije;
- **Katoda** (pozitivna elektroda) koja prihvaća elektrone iz vanjskog kruga i reducira se tijekom elektrokemijske reakcije;
- **Elektrolit** koji je medij za prijenos naboja u obliku iona unutar ćelije, između katode i anode;
- **Separator** koji mehanički odvaja elektrode radi sprječavanja nastanka kratkog spoja, pri čemu je propustan za elektrolit [12].



Slika 2.2. Struktura ćelije baterije (na primjeru cink-bakar galvanskog članka) [13].

Ciklus rada baterije uključuje njezino punjenje, odnosno pražnjenje. Tijekom pražnjenja (slika 2.3 a) dolazi do elektrokemijske reakcije na elektrodama. Elektroni teku od anode, koja se oksidira, kroz vanjsko opterećenje (kao što je uređaj koji se napaja) do katode koja prima elektrone te se katodni materijal reducira. Električni se krug zatvara u elektrolitu protokom aniona (negativnih iona) prema anodi i kationa (pozitivnih iona) prema katodi.

Pri punjenju baterije (slika 2.3 b) djelovanjem vanjskog napona, smjer procesa teče obrnuto [12, 14].



Slika 2.3. a) Pražnjenje baterije, b) Punjenje baterije [12].

Baterije se, s obzirom na njihovu sposobnost da se električki napune, razlikuju kao primarne (ireverzibilne) ili sekundarne (reverzibilne). Primarne baterije služe za jednokratnu upotrebu jer nisu sposobne za učinkovito električno punjenje, to jest kada se jednom isprazne, više se ne mogu vratiti u izvorno stanje. Obično su praktičan izvor energije za prijenosne elektroničke uređaje, fotografske uređaje, pohranu podataka i slično, a od prednosti se izdvajaju visoka gustoća energije pri malim do umjerenim brzinama pražnjenja te jednostavna primjena pošto ne zahtijevaju održavanje, ali ih je potrebno mijenjati, što povećava troškove. Primjeri su alkalne (koriste alkalni elektrolit poput kalijevog hidroksida), cink-ugljik baterije, srebro-oksidi baterije (česte u medicinskim uređajima za dugotrajno napajanje) te cink-klorid baterije [12, 15].

Za razliku od primarnih, sekundarne baterije se mogu električki napuniti kako bi se vratile u prvotno stanje. Osim sposobnosti punjenja, karakterizira ih visoka gustoća energije te dobra izvedba za primjenu u različitim uvjetima (npr. pri niskoj temperaturi). Međutim, ovi se sustavi suočavaju s nedostatkom poznatim kao samopražnjenje, odnosno trošenje energije dok se ne primjenjuju aktivno. Iako se kapacitet može lako obnoviti ponovnim punjenjem, samopražnjenje može predstavljati izazov u održavanju dugoročne učinkovitosti. Primjer sekundarnih baterija su litij-ionske baterije (LIB), litij-polimerne baterije, nikal-metal-hidrid (NiMH) baterije i olovni akumulator [12, 15].

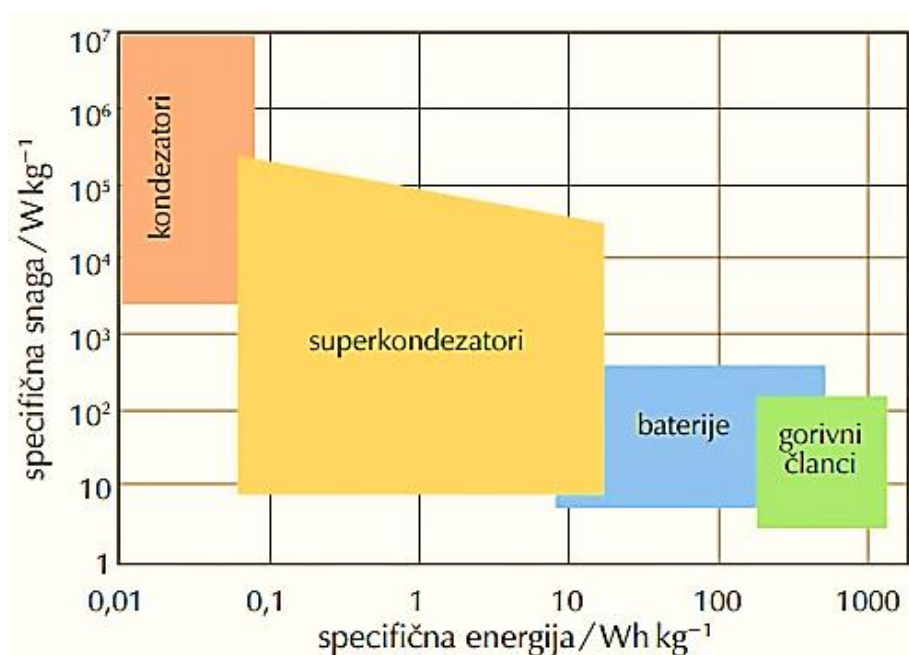
### 2.1.2. Usporedba baterija s ostalim uređajima za pohranu

Superkondenzatori su uređaji kod kojih se, za razliku od baterija, energija ne pohranjuje kao rezultat kemijskih reakcija, već dolazi do stvaranja električnog dvosloja na način da se ioni iz elektrolita nakupljaju uz površinu elektrode, pri čemu nastaju dva sloja suprotnog naboja (jedan na površini elektrode, a drugi u samom elektrolitu) [6, 16, 17].

Kod gorivnih članaka se, isto kao i kod baterija, energija pohranjuje kao rezultat elektrokemijske reakcije, a njihove međusobne razlike povezane su s konverzijom energije i mjestom njezine pohrane. Dok se kod baterija pohrana i konverzija energije odvijaju u istom prostoru, gorivni članci su otvoreni sustavi u kojima su anoda i katoda samo medij za prijenos naboja, dok se aktivna masa, koja sudjeluje u redoks reakciji, u sustav uvodi iz vanjskog izvora (npr.  $O_2$  iz zraka ili goriva poput ugljikovodika i  $H_2$  iz spremnika) [16].

Od baterija, samo sekundarne mogu poslužiti kao uređaji za pohranu energije, no one su ograničene na približno 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja jer poslije toga najčešće dolazi do ireverzibilnih promjena u materijalu koji čini elektrode. S druge strane, kod superkondenzatora aktivni materijal ne prolazi niti kroz kemijske niti kroz fazne promjene pa samim time mogu izdržati i više ciklusa rada. Također, elektrode superkondenzatora ne sadrže teške metale poput nikla i olova, što ih onda čini ekološki prihvatljivima [6].

Mjerne veličine specifična energija ( $Wh\ kg^{-1}$ ) i gustoća energije ( $Wh\ m^{-3}$ ) primjenjuju se u svrhu usporedbe energetske sadržaja pojedinih sustava za pohranu, dok se kapacitet za isporuku pojedinog uređaja može izraziti kao specifična snaga ( $W\ kg^{-1}$ ) i gustoća snage ( $W\ m^{-3}$ ). Kako bi se usporedio odnos energije koju pojedini uređaj može isporučiti (specifična snaga) prema onoj energiji koju može pohraniti po svojoj masi (specifična energija), koristi se Ragoneov dijagram (*slika 2.4*) [16].



Slika 2.4. Ragoneov dijagram [6].

Iz prikazanog dijagrama se može uočiti kako gorivni članci imaju najveći energetska kapacitet. Međutim, u odnosu na baterije, imaju nešto manju specifičnu snagu, što znači da baterije (uz iste uvjete) mogu isporučiti veću količinu energije, iako je pohranjuju manje. S druge strane, kondenzatori i superkondenzatori se mogu smatrati sustavima s visokom snagom, no u odnosu na baterije i gorivne članke pohranjuju manje energije po svojoj masi.

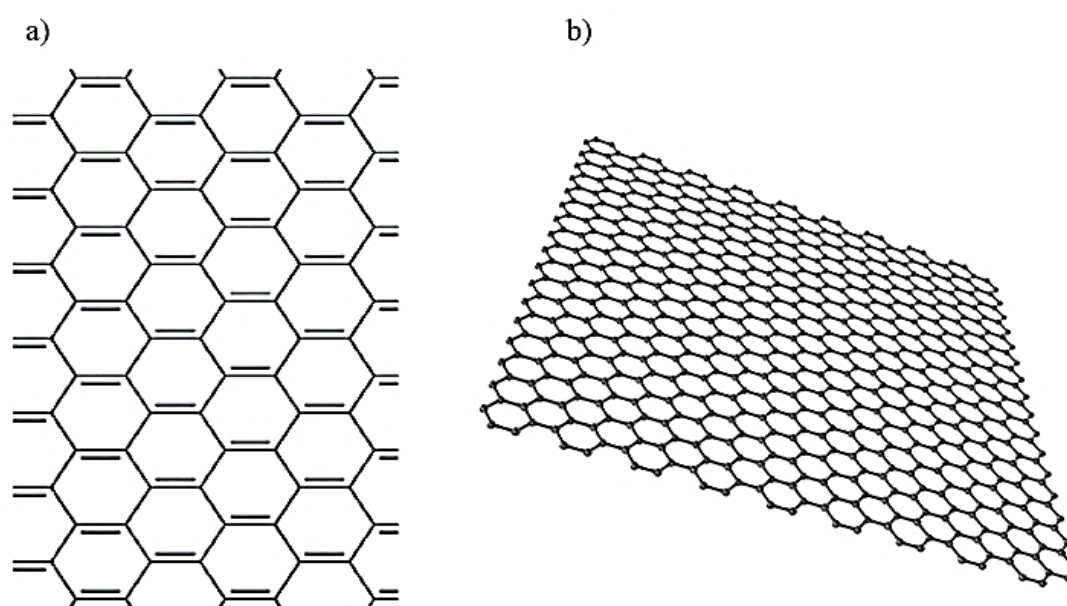
Za razliku od superkondenzatora i gorivnih članaka koji su još uvijek ograničeni na specijalizirane namjene, baterije su našle daleko veći broj primjena. No, najperspektivnija buduća tržišta ovih uređaja se nalaze u domeni primjene baterija pa se s njihovim daljnjim razvojem može očekivati da će ih gotovo potpuno zamijeniti u nekim područjima. Kako bi se postigla optimalna kombinacija specifične snage i energije, uređaji se mogu međusobno kombinirati (hibridni elektrokemijski sustavi) [16].



## 2.2. MATERIJALI I NJIHOVA SVOJSTVA

### 2.2.1. Grafen

Grafen je dvodimenzijaska mreža  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma, heksagonalne strukture (slika 2.5 a). Predstavlja osnovnu građevnu jedinicu grafita, gdje se grafenski slojevi međusobno privlače slabim van der Waalsovima silama (slika 2.5 b). Smatra se izuzetnim materijalom zbog svojih povoljnih svojstava, od kojih se izdvajaju visoka toplinska i električna vodljivost, dobra mehanička svojstva te velika specifična površina [6].

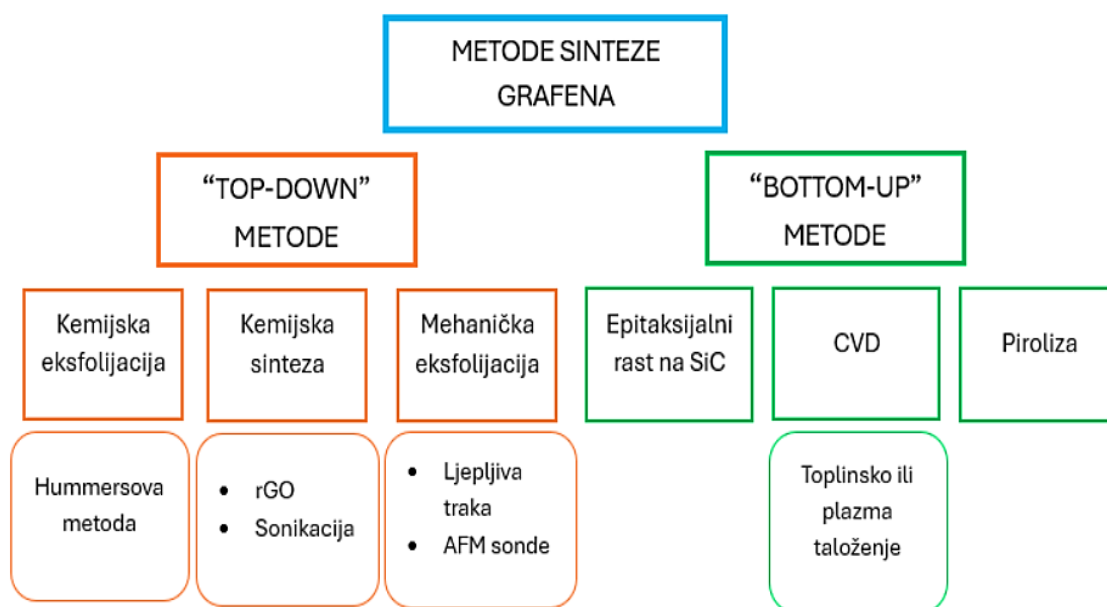


**Slika 2.5.** a) Molekulska struktura grafena, b) Sloj grafena, osnovna građivna jedinica grafita [18, 19].

Karakteristike i primjena grafena uvelike ovise o načinu na koji se proizvodi. Još uvijek se ne može definirati jedinstven način sinteze produkta kojeg bi bilo moguće koristiti u svim područjima primjene. Prema tome, razvijeni su različiti pristupi, a svaki od njih pokazuje određene prednosti i nedostatke. Grafen su prvi put izolirali A. Geim i K. Novoselov 2004. godine na Sveučilištu u Manchesteru, za što su kasnije nagrađeni Nobelovom nagradom za fiziku. Oni su koristili ljepljivu traku kako bi uklonili pojedinačne slojeve s površine grafita, koje su potom nanosili na silicijsku pločicu i dalje karakterizirali. Taj se postupak naziva mehaničko raslojavanje (eksfolijacija), što je

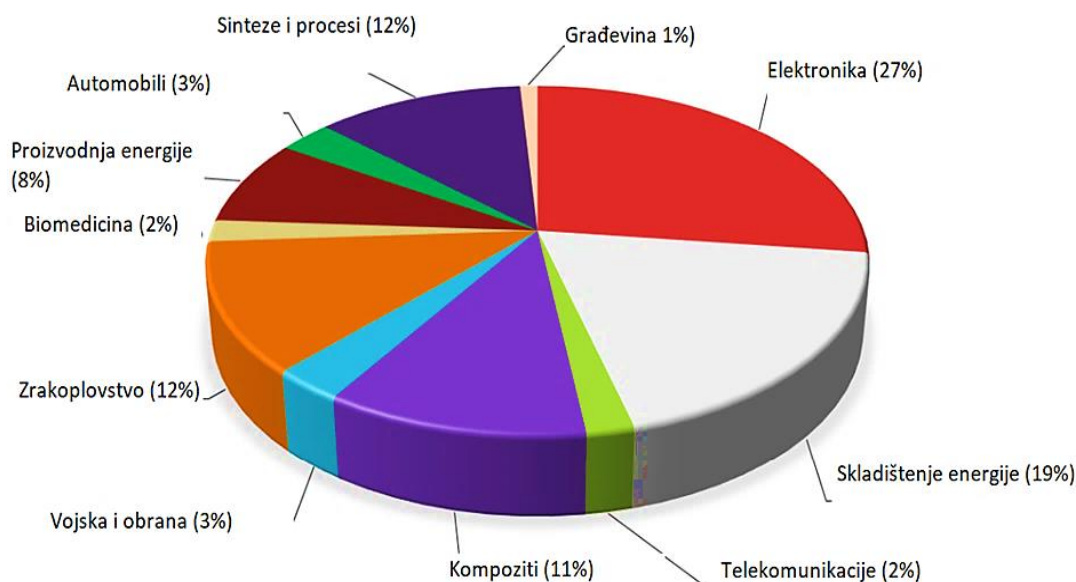
ujedno i najjednostavnija metoda proizvodnje grafena visoke kvalitete. Međutim, njezin osnovni nedostatak je loša ponovljivost, zbog čega se rijetko koristi za dobivanje većih količina proizvoda [20, 21].

Metode sinteze grafena mogu se klasificirati u dvije osnovne skupine: „top-down“ i „bottom-up“ metode. „Top-down“ metode uključuju razgradnju grafitnog prekursora na pojedinačne listove grafena (slojeve debljine jednog atoma). Kako ovakav pristup podrazumijeva savladavanje van der Waalsovih sila između slojeva grafita, može doći do pojave površinskih defekata i ponovnog aglomeriranja odvojenih listova. U ovu skupinu spadaju metode: mehanička eksfolijacija, eksfolijacija u tekućoj fazi, elektrokemijska eksfolijacija grafita te kemijska, elektrokemijska ili fototermalna redukcija GO-a. S druge strane, „bottom-up“ pristup podrazumijeva povezivanje i raspoređivanje molekula ugljika kao osnovnih jedinica grafenske strukture. Tipični primjeri ove skupine metoda obuhvaćaju kemijsku depoziciju iz parne faze (eng. *chemical vapor deposition*, CVD), epitaksijalni rast na SiC, solvotermalne reakcije i organsku sintezu. „Bottom-up“ metode nisu pogodne za sintezu grafenskih listova velike površine [22, 23].



Slika 2.6. Shematski prikaz podjele tehnika sinteze grafena [24].

Grafen privlači veliku pozornost istraživača, što otvara nove mogućnosti u razvoju modernih tehnologija. Na slici 2.7 prikazane su industrijski orijentirane primjene grafena te se može uočiti kako one povezane s energijom i elektronikom zauzimaju najveći postotak. Od ostalih, izdvajaju se primjena u sintezama, procesima i u kompozitima, dok manji postotak zauzimaju ostale primjene, a kao jedna od novijih izdvaja se ona u biomedicini.

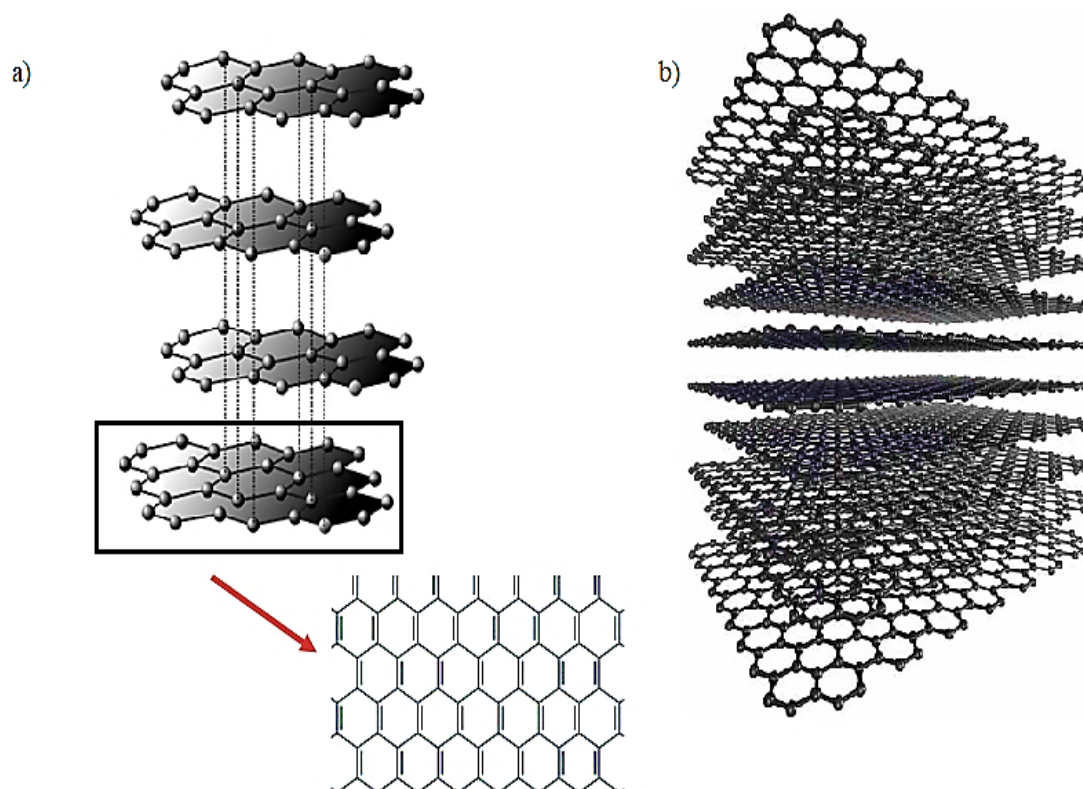


**Slika 2.7.** Industrijska primjena materijala na bazi grafena [25].

Unatoč svojim izvanrednim svojstvima, grafen se suočava s nekoliko prepreka koje otežavaju njegovu širu primjenu u elektroničkim uređajima. Iznimna vodljivost grafena leži u činjenici da se preklapaju njegova valentna zona, gdje su elektroni vezani uz atome, s vodljivom zonom, gdje se elektroni kreću i provode struju, što znači da nije potrebna vanjska pobuda da elektroni pređu u vodljivu zonu. Međutim, to ograničava njegovu implementaciju u modernoj elektronici, primjerice kod tranzistora koji zahtijevaju jasnu razliku između stanja uključenosti i isključenosti. Sinteza jednolikih grafenskih filmova i dalje predstavlja veliki izazov, zbog čega su česti proizvodi s neujednačenom strukturom i debljinom slojeva. Ova neujednačenost može značajno smanjiti primarna električna svojstva koja bi grafen trebao imati. Osim toga, složenost postojećih metoda proizvodnje, kao na primjer mehaničke eksfolijacije i kemijske depozicije iz parne faze, doprinosi visokim troškovima i ograničenoj dostupnosti grafena [25, 26].

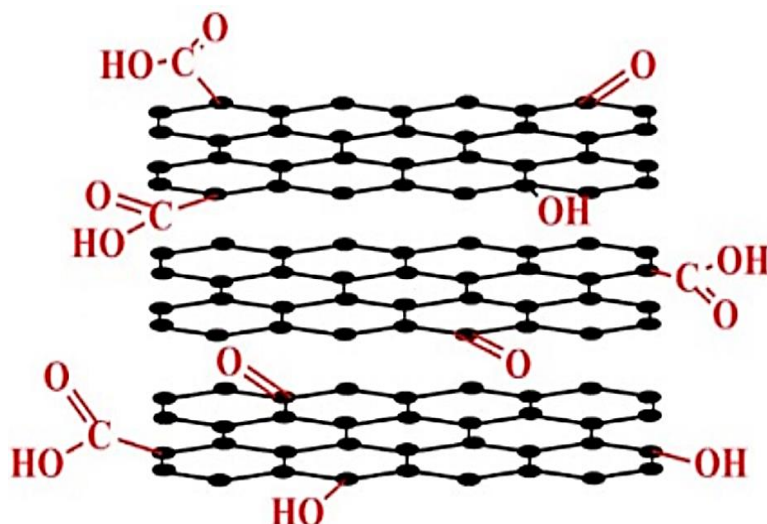
### 2.2.2. Grafit i grafitov oksid

Grafit je kristalni oblik ugljika heksagonalne strukture, pri čemu su C-atomi povezani snažnim kovalentnim vezama unutar slojeva (*slika 2.8*). Slabe van der Waalsove sile drže te slojeve zajedno, zbog čega ih je jednostavno izolirati. Radi delokaliziranih  $\pi$ -elektrona, grafit ima visoku električnu vodljivost, a pokazuje i visoku toplinsku vodljivost. Njegova kemijska inertnost i otpornost na oksidaciju čine ga pogodnim za daljnju obradu. Unatoč svojoj slojevitoj strukturi, koja omogućuje mehaničku eksfolijaciju u pojedinačne slojeve grafena, materijal ima određene nedostatke. Primjerice, pri raslojavanju često dolazi do mehaničkih naprezanja u materijalu, što može biti razlog njegovog pucanja i stvaranja grafena u jako malim količinama. Kako bi se poboljšao ovaj proces i proizvele veće količine grafena, grafit se oksidira u grafitov oksid kemijskim ili elektrokemijskim metodama [27, 28].



**Slika 2.8.** Grafit a) molekulska struktura, b) kristalna struktura [29, 30].

Prednost grafitovog oksida u odnosu na čisti grafit jest da su slojevi obogaćeni kisikovim funkcionalnim skupinama (slika 2.9), što izravno doprinosi njihovoj hidrofilnosti te većem međusobnom razmaku. Svojstva grafitova oksida uvelike ovise o odabranom načinu sinteze, a češće se primjenjuju kemijske metode koje uključuju primjenu jakih kiselina (npr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i jakih oksidacijskih sredstava (npr.  $\text{KClO}_3$ ) u kombinaciji [31].



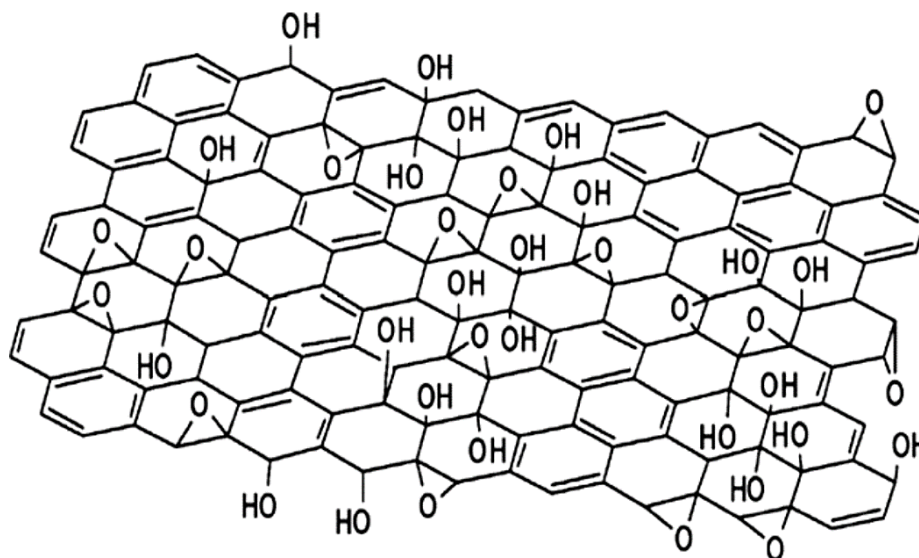
Slika 2.9. Struktura grafitovog oksida [32].

### 2.2.3. Grafenov oksid

S obzirom na to da su slojevi grafitnog oksida hidrofilni, jednostavno se raslojavaju u vodi kada se primijeni umjereni ultrazvuk. Ovaj proces dovodi do stvaranja tankih listića koji se, ako sadrže samo jedan ili nekoliko slojeva atoma ugljika, nazivaju grafenovim oksidom [33].

Grafenov oksid (GO) je temeljni međuprodukt u procesu proizvodnje grafena u velikim količinama. GO sadrži veliki broj kisikovih funkcionalnih skupina kao što su epoksidne, karbonilne ( $\text{C}=\text{O}$ ), hidroksilne ( $-\text{OH}$ ), a u malim količinama mogu biti prisutne i organosulfatne skupine (nečistoće sumpora). Precizna struktura GO-a još uvijek nije jasno određena, što je posljedica nestehiometrijskog odnosa atoma unutar spoja zbog različitih metoda koje se koriste za njegovu sintezu. Jedan od češće korištenih modela predložili su Lerf i Klinowski koji su uzorak GO-a karakterizirali  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  nuklearnom magnetskom rezonancijom. Otkrili su kako ugljikovi atomi povezani s ( $-\text{OH}$ ) skupinama imaju blago deformiranu tetraedarsku strukturu, što rezultira djelomičnim nabiranjem

slojeva. Na temelju provedenih ispitivanja, predložili su model koji prikazuje gotovo ravnu strukturu ugljikove mreže s nasumično raspoređenim alifatskim i aromatskim prstenovima (slika 2.10) [34, 35, 36].



**Slika 2.10.** Lerf-Klinowski strukturalni model grafenovog oksida [35].

Sinteza GO-a može se provesti na nekoliko načina, a najviše se primjenjuje Hummersova metoda koja se temelji na oksidaciji grafita korištenjem smjese sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i kalijevog permanganata ( $\text{KMnO}_4$ ). Proces započinje interkalacijom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  između slojeva grafita pri niskoj temperaturi (oko  $5\text{ }^\circ\text{C}$ ), što rezultira njihovim razdvajanjem pa je moguća daljnja kemijska obrada koja uključuje oksidaciju, odnosno uvođenje kisikovih funkcionalnih skupina. Oksidacija se provodi pri temperaturi od oko  $35\text{ }^\circ\text{C}$  te se grafit transformira u grafitov oksid. Na kraju se grafitov oksid podvrgava hidrolizi na povišenoj temperaturi (oko  $98\text{ }^\circ\text{C}$ ), pri čemu se grafitov oksid jednostavno odvaja u pojedinačne slojeve GO-a. Kasnije se pojavljuju poboljšanja, primjerice uvođenje fosforne kiseline ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) u svrhu pojednostavljenja procesa i dobivanja GO-a visoke kvalitete. Prema zahtjevima različitih primjena, GO se može prirediti u različitim oblicima, poput suspenzije, praha ili u obliku fleksibilnih listova [35, 37].

#### 2.2.4. Redukcija grafenovog oksida

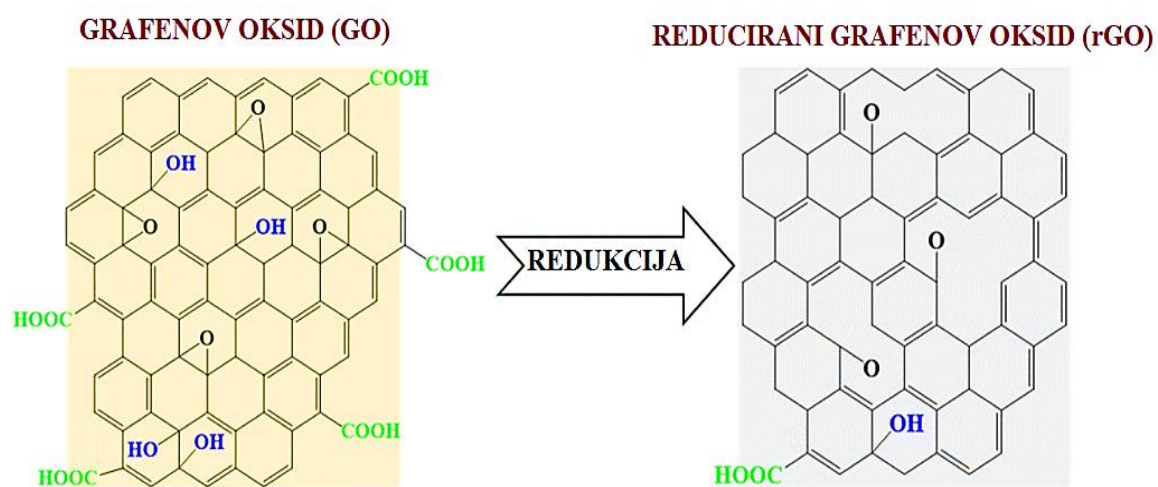
Grafenov oksid (GO) sadrži veliki udio kisikovih funkcionalnih skupina koje uzrokuju pojavu  $sp^3$  defekata, što se negativno odražava na električna svojstva pa se GO u svom elementarnom stanju ne koristi kao elektrodni materijal. Kako bi se povećala električna provodnost GO-a, potrebno ga je reducirati, čime se uklanja veća količina kisikovih skupina i raste broj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma [6]. Postoji nekoliko metoda za redukciju GO-a,

- **Kemijska redukcija:** Ova metoda je najčešće korištena zbog svoje jednostavnosti i djelotvornosti. Najčešći redukcijski agens je hidrazin monohidrat, koji se pokazao izuzetno učinkovitim u vodenim disperzijama jer ne reagira lako s vodom, čime se olakšava kontrola procesa. Međutim, kemijska redukcija može biti opasna zbog toksičnosti redukcijskih sredstava i nastanka neželjenih nusprodukata, što onda zahtijeva strogu kontrolu reakcijskih uvjeta;
- **Elektrokemijska redukcija:** Metoda uključuje uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina elektrokemijskim procesom. Provodi se pri sobnoj temperaturi u standardnoj elektrokemijskoj ćeliji, gdje se GO nanosi na staklenu ili plastičnu podlogu, a kao elektrolit koristi se vodena otopina pufera. Prednost elektrokemijske redukcije je izbjegavanje primjene opasnih kemikalija te minimalna količina neželjenih nusprodukata koji se generiraju u procesu;
- **Termalna redukcija:** Metoda uključuje zagrijavanje GO-a u peći, što uzrokuje naglu ekspanziju razvijenih plinova ( $CO$  i  $CO_2$ ). Daljnjim zagrijavanjem dolazi do redukcije kisikovih funkcionalnih skupina. Nedostatak je što prilikom termičke obrade može doći do gubitka mase GO-a i pojave defekata u strukturi, što direktno utječe na električna svojstva konačnog materijala;
- **Mikrovalna redukcija:** Ova metoda predstavlja specifičan oblik termalne redukcije gdje se GO zagrijava djelovanjem mikrovalnog zračenja u komercijalnoj mikrovalnoj pećnici. Mikrovalna redukcija je vrlo brza uz ravnomjerno zagrijavanje materijala, što je ujedno i najveća prednost ove metode. Ipak, kao i kod termalne redukcije, postoji mogućnost stvaranja defekata i gubitka mase.

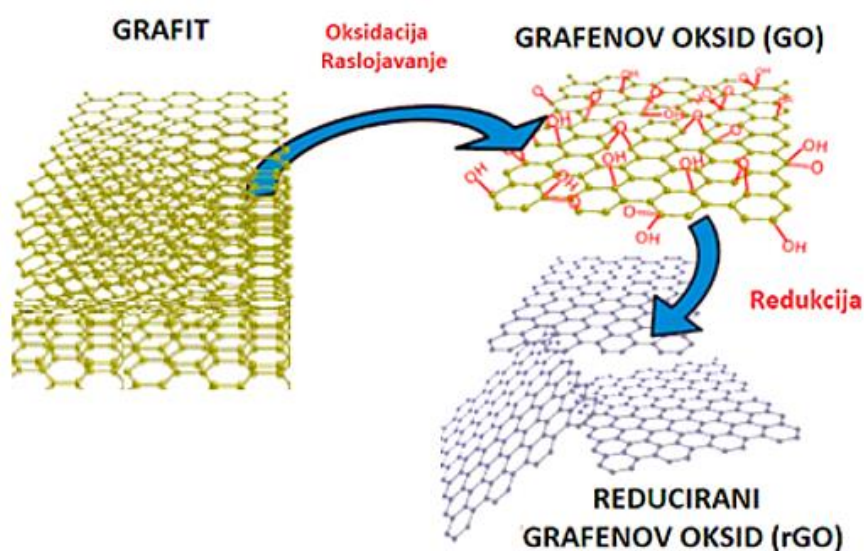
Sve ove metode redukcije omogućuju prilagodbu električnih svojstava grafenovog oksida za specifične primjene, a izbor najprikladnije ovisi o zahtjevima za kvalitetom konačnog proizvoda [6, 34, 38].

### 2.2.5. Reducirani grafenov oksid

Redukcija GO-a može značajno smanjiti udio kisikovih funkcionalnih skupina (*slika 2.11*), a dobiveni reducirani grafenov oksid (rGO) predstavlja kompromis između grafena i GO-a, nudeći značajna poboljšanja. Temeljni napredak u odnosu na GO proizlazi iz obnove dijela aromatičnih struktura procesom redukcije, što omogućuje rGO-u da postigne električna svojstva slična onima koje posjeduje grafen. Zbog toga je rGO iznimno koristan za različite sustave koji zahtijevaju visoku električnu vodljivost, kao što su baterije, senzori, superkondenzatori i ostale vrste elektroničkih uređaja [39, 40].



Slika 2.11. Promjena strukture GO-a uslijed redukcije u rGO [39].



Slika 2.12. Shematski prikaz sinteze rGO-a [41].



Kvaliteta i učinkovitost proizvedenog rGO-a može značajno varirati ovisno o odabranoj metodi redukcije i uvjetima njezine provedbe. Kako pri redukciji najčešće zaostane određeni udio kisikovih funkcionalnih skupina, rGO i dalje ima lošiju električnu provodnost u odnosu na čisti grafen. Međutim, prisustvo kisikovih skupina sprječava aglomeraciju grafenskih listića koja je posljedica  $\pi$ - $\pi$  interakcije. Posljedično, slojevi rGO-a su manje skloni agregaciji u odnosu na čisti grafen, čime se povećava njihova specifična površina [39, 42].

Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini rGO-a, moguća je adsorpcija većih količina nanočestica metala ili metalnih oksida. Kada se rGO kombinira s drugim materijalima (metali, metalni oksidi, polimeri) u kompozitima, njihova su svojstva često bolja od onih koje komponente posjeduju kada se koriste pojedinačno. Ovaj fenomen poznat je kao sinergijski učinak, što znači da zajedničko djelovanje dviju ili više komponenti daje bolje rezultate nego što bi to postigle same [39, 40]. Neke od prednosti kompozita s rGO su:

- **Poboljšanje izvedbe električnih elemenata:** Kompoziti rGO-a s različitim metalima i metalnim oksidima omogućuju bolju izvedbu elektroda u uređajima za pohranu energije (npr. anoda litij-ionske baterije, elektrode elektrokemijskog kondenzatora) [39];
- **Poboljšanje mehaničkih svojstava:** Primjena rGO-a može poboljšati mehanička svojstva materijala. Primjerice, dodavanje rGO-a geopolimerima povećava njihovu žilavost (Yan i sur.). Također, uz dodatak rGO-a, veća je temperatura staklastog prijelaza i modul pohrane epoksida (Monteserín i sur.) [39];
- **Povećanje toplinske vodljivosti:** Istraživanja pokazuju kako kombinacija rGO-a s različitim polimernim materijalima dovodi do značajnog poboljšanja toplinske vodljivosti nastalih nanokompozita [43].

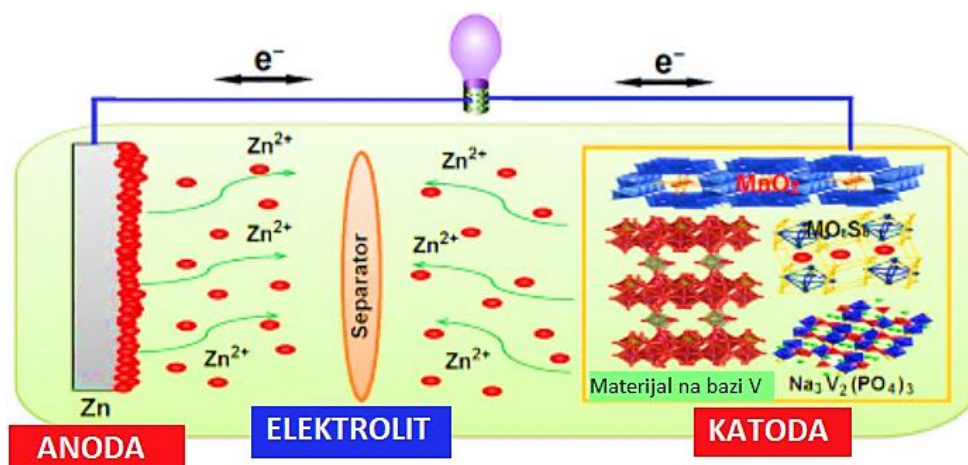
Uz električna svojstva, rGO posjeduje i izvanredne optičke karakteristike, uključujući visoku prozirnost (oko 98%). Međutim, s povećanjem broja slojeva, prozirnost rGO-a opada, što naglašava potrebu za preciznim optimiziranjem procesa redukcije. Učinkovitost rGO-a u adsorpciji i fotokatalizi značajno je povezana sa zaštitom okoliša. Zbog velike specifične površine i zaostalih kisikovih skupina, rGO je sposoban adsorbirati i razgraditi aromatične organske nečistoće, čime doprinosi uklanjanju štetnih tvari iz vode, zraka i tla [39, 40].

### 2.2.6. Cink i cink-ionske baterije

Cink (Zn) je element smješten u 12. skupini i 4. periodi periodnog sustava, s atomskim brojem 30. To je plavkasto-bijeli, sjajni metal koji je krhak pri sobnoj temperaturi, a duktilnost mu je znatno poboljšana pri temperaturama između 100 °C i 150 °C [44].

Cink se odlikuje niskim talištem i iznimnom ekološkom prihvatljivošću. Njegova visoka električna vodljivost čini ga korisnim za različite primjene u elektronici, primjerice u baterijama gdje se koristi kao anodni materijal. Uz to, cink se odlikuje i dobrom toplinskom vodljivošću. Zahvaljujući svojoj otpornosti na koroziju, često se koristi u svrhu zaštite metala metodom galvanizacije te kao katodna zaštita. Zbog navedenog je izuzetno vrijedan materijal u industriji, posebno u kontekstu dugotrajne zaštite i poboljšanja životnog vijeka metalnih komponenti u različitim sustavima [44, 45].

Među različitim baterijama na bazi vodenog elektrolita, punjive baterije s cinkom privukle su veliku pažnju zbog niskog redoks potencijala, visoke gustoće energije i specifične snage, ali i niske cijene te ekološke prihvatljivosti. Općeniti princip rada cink-ionske baterije prikazan je na slici 2.13.



Slika 2.13. Princip rada cink-ionske baterije [46].

S obzirom na redoks potencijal cinka (-0,763 V) u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, proces njegovog otapanja/taloženja neometano teče u vodenim elektrolitima, što je teže ostvarivo kod nekih drugih metal-ionskih baterija. Isto tako, zbog činjenice da cink ima veliku gustoću i da su u elektrokemijskoj reakciji uključena dva elektrona, postiže se veća volumetrijska gustoća energije, što znači da baterija može pohraniti više

energije u manjem volumenu. Međutim, primjena metalnog cinka kao anode još je uvijek ograničena njegovom fizičkom i kemijskom nestabilnošću tijekom procesa punjenja i pražnjenja [7, 47]. Primarni izazovi cinkovih anoda u punjivim cink-ionskim vodenim baterijama su:

- **Formiranje dendrita:** Uslijed neravnomjerne depozicije  $Zn^{2+}$  iona pri punjenju baterije, na površini anode dolazi do stvaranja izduženih, igličastih struktura poznatih kao dendriti koji, kako rastu, mogu probiti separator između elektroda čime je povećan rizik od kratkog spoja;
- **Razvijanje plinovitog vodika:** Može se odvijati kao paralelna reakcija s obzirom da je termodinamički povoljnija u odnosu na reakciju taloženja cinka. Nepoželjno je jer mjehurići vodika povećavaju tlak unutar ćelije, što može rezultirati njezinim oštećenjem ili eksplozijom;
- **Korozija:** Pri nižim pH vrijednostima, dolazi do spontane oksidacije Zn, što je nepovoljno jer se smanjuje količina aktivnog cinka dostupnog za elektrokemijske reakcije. To rezultira manjim kapacitetom baterije [48].

Reakcija taloženja i otapanja cinka je reverzibilna, pri čemu blago kiseli ili gotovo neutralni elektrolit može spriječiti neželjene pojave te time produžiti vijek trajanja same baterije. Stoga je važno odabrati elektrolit određenog sastava i koncentracije da se izbjegnu neželjene pojave, poput korozije i razvijanja vodika. Također, moguće su i površinske modifikacije cinkove elektrode (primjena ugljikovih materijala, polimera ili metalnih oksida) koje mogu poboljšati njezinu stabilnost i ograničiti rast dendrita [7, 47, 48].

Provedena su brojna istraživanja u svrhu pronalaženja pogodnih katodnih materijala za cink-ionske baterije. Iako je veličina iona  $Zn^{2+}$  (139 pm) manja u odnosu na primjerice  $Na^+$  (227 pm) ili  $Li^+$  (182 pm), velika gustoća naboja  $Zn^{2+}$  dovodi do snažne interakcije s molekulama vode. Formiraju se klatratne strukture (složene trodimenzionalne strukture u kojima molekule vode okružuju ione cinka), što otežava difuziju  $Zn^{2+}$  iona i njihovu interkalaciju u strukturu katodnog materijala. Manganov i vanadijev oksid su proučavani kao potencijalni katodni materijali za interkalaciju  $Zn^{2+}$ , no često dolazi do otapanja katode i formiranja neželjenih međuprodukata pri pražnjenju, što rezultira disproporcionalnim reakcijama tijekom ciklusa. Ključno je istražiti novi dizajn katodnih materijala visoke električne provodnosti i prikladnog radnog napona kako bi ciklus rada baterije tekao neometano [49].

### 2.2.7. Titan i titanov (IV) oksid

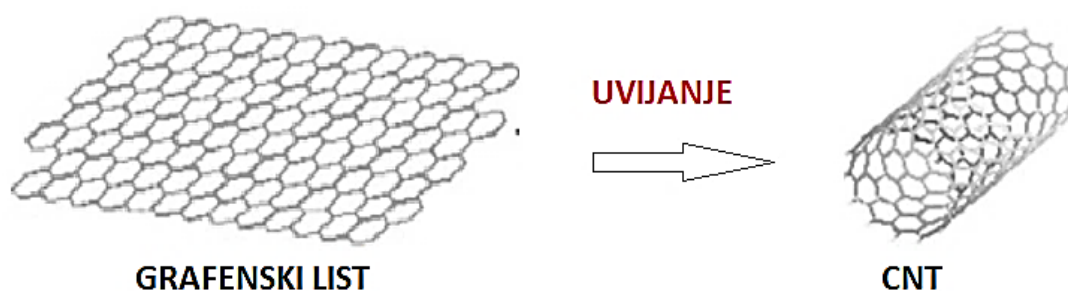
Titan (Ti) je element koji pripada 4. skupini i 4. periodu periodnog sustava elemenata, a atomski broj mu je 22. U elementarnom je stanju u obliku crnog ili sivog metalnog praha, ili kao masivan metal nalik čeliku. Njegove dvije najvažnije značajke su otpornost na koroziju te visok omjer čvrstoće i gustoće. Titanova otpornost prema koroziji proizlazi iz formiranja sloja oksida u doticaju sa zrakom koji je pasivan i čvrst. Visok omjer čvrstoće prema gustoći zapravo znači da je Ti veoma čvrst s obzirom na to koliko je lagan. Primjerice, jak je poput čelika, a da pritom ima znatno manju gustoću. Često se koristi u zrakoplovnoj i pomorskoj industriji, ali i u medicinske svrhe, posebice u kirurgiji [50, 51].

Titanov (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) najvažniji je spoj titana koji je pri standardnim uvjetima u obliku bijelog praha, netopljiv u kiselinama i lužinama. Široko se primjenjuje u raznim proizvodima poput boja, premaza, kozmetike, farmaceutika, a jedan je od prvih korištenih materijala u nanotehnologiji. Također,  $\text{TiO}_2$  jedan je od najčešće korištenih poluvodičkih fotokatalizatora zbog svoje netoksičnosti i stabilnosti u vodenim otopinama [50, 52].

$\text{TiO}_2$  je prepoznat i kao jedan od perspektivnih anodnih materijala za litij-ionske baterije među oksidima prijelaznih metala, zahvaljujući svojim privlačnim svojstvima koja podrazumijevaju visoku kemijsku stabilnost, nisku topljivost u organskim otapalima, ekološku prihvatljivost, visoku gustoću energije i dostupnost. Dodatno, zbog visokog potencijala pri kojem se litijevi ioni interkaliraju u strukturu  $\text{TiO}_2$ , povećava se sigurnost tijekom punjenja baterije jer se smanjuje vjerojatnost stvaranja litijevih dendrita. S druge strane,  $\text{TiO}_2$  ima nizak teorijski kapacitet (od oko  $335 \text{ mAh g}^{-1}$ ) uz sporu kinetiku prijenosa elektrona i iona litija, što ograničava njegovu optimalnu elektrokemijsku učinkovitost. Implementacija  $\text{TiO}_2$  u baterijama uvelike ovisi o njegovoj kristalnoj strukturi, veličini kristala, karakteristikama površine i termičkoj stabilnosti, stoga je neophodno pronaći kompromis između navedenih svojstava ovisno o specifičnim zahtjevima primjene [53].

### 2.2.8. Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi (eng. *carbon nanotubes*, CNT) su alotropska modifikacija ugljika s promjerom u nanometrima te duljinom u mikrometrima (kada omjer duljine i promjera prelazi 1000). Atomi su heksagonalno raspoređeni, slično rasporedu u grafitu, a samu strukturu čine uvijeni cilindrični grafenski listovi (*slika 2.14*) [54].



**Slika 2.14.** Struktura CNT [54].

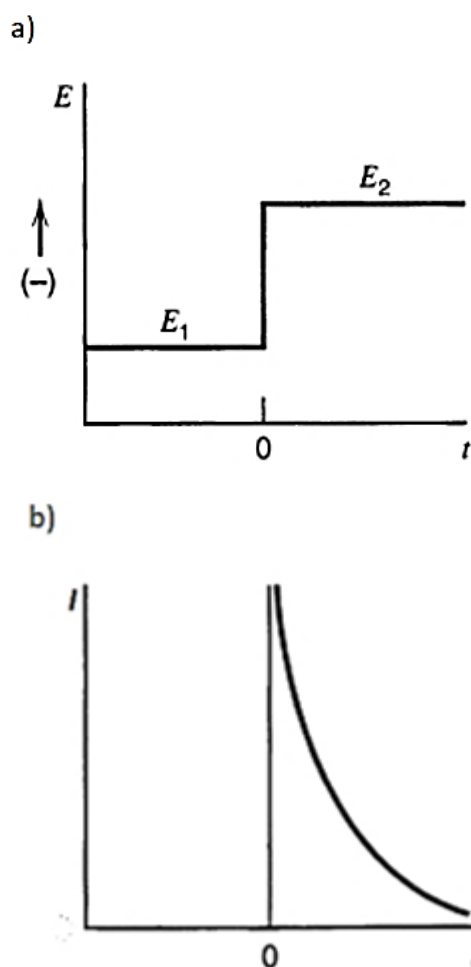
CNT-ovi se obično proizvode električnim pražnjenjem, laserskom ablacijom ili kemijskom depozicijom iz parne faze. Problemi s primjenom mogu nastati zbog nečistoća koje zaostaju tijekom sinteze i koje je potrebno ukloniti prije daljnje upotrebe. Te nečistoće najčešće se odnose na amorfni ugljik i zaostale metalne katalizatore. Uobičajene metode pročišćavanja uključuju oksidaciju i korištenje različitih kiselina [54].

Ugljikove nanocijevi su čvrste, čak 10 puta više u odnosu na čelik, niske su gustoće te su dobri električni i toplinski vodiči. Također ih karakteriziraju i izvanredna mehanička svojstva te kemijska inertnost. Zbog svojih prednosti, pogodne su za primjenu u nanotehnologiji (npr, izrada različitih senzora ili tranzistora), baterijama, superkondenzatorima i gorivnim člancima, ali i kao apsorbenti i katalizatori. Međutim, još uvijek se provode istraživanja za njihovu širu primjenu, a u prilog ne ide niti činjenica kako su sve dosad poznate tehnologije proizvodnje poprilično skupe [55].

## 2.3. ELEKTROKEMIJSKE METODE KARAKTERIZACIJE

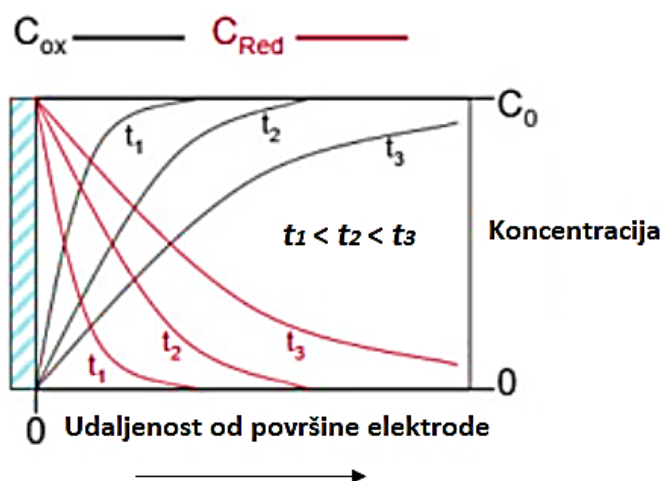
### 2.3.1. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika gdje se električna struja ( $I$ ) mjeri kao funkcija vremena ( $t$ ) kada se primijeni konstantan električni potencijal ( $E$ ) [56]. Na slici 2.15 a grafički je prikazan signal pobude, odnosno promjena potencijala radne elektrode s početnog ( $E_1$ ) na konačni potencijal ( $E_2$ ). Odziv na primijenjenu promjenu potencijala jest promjena jakosti struje s vremenom (slika 2.15 b).



Slika 2.15. Kronoamperometrija a) signal pobude, b) signal odziva [57].

Primjenom odgovarajućeg potencijala na radnu elektrodu, smanjuje se koncentracija reaktanta uz njezinu površinu. To rezultira stvaranjem difuzijskog sloja, područja oko elektrode unutar kojeg se koncentracija reaktanta razlikuje od one u volumenu elektrolita, a s vremenom se sve više približava nuli, odnosno difuzijski sloj (gradijent koncentracije) se širi sve dublje u masu elektrolita [57, 58].



**Slika 2.16.** Koncentracijski profil oksidiranih i reduciranih vrsta tijekom kronoamperometrijskog eksperimenta [58].

Na slici 2.16 prikazan je koncentracijski profil oksidiranih ( $C_{Ox}$ ) i reduciranih vrsta ( $C_{Red}$ ) tijekom kronoamperometrijskog mjerenja. Prije promjene potencijala,  $C_{Ox}$  je visoka uz površinu elektrode. S promjenom potencijala započinje elektrokemijska reakcija, reaktant se sve više troši ( $C_{Ox}$  se sve više smanjuje), dok se  $C_{Red}$  sve više povećava. Kako postoji koncentracijski gradijent uz površinu elektrode u odnosu na volumen elektrolita, nastaje difuzijski sloj koji se širi kako se reaktant troši.

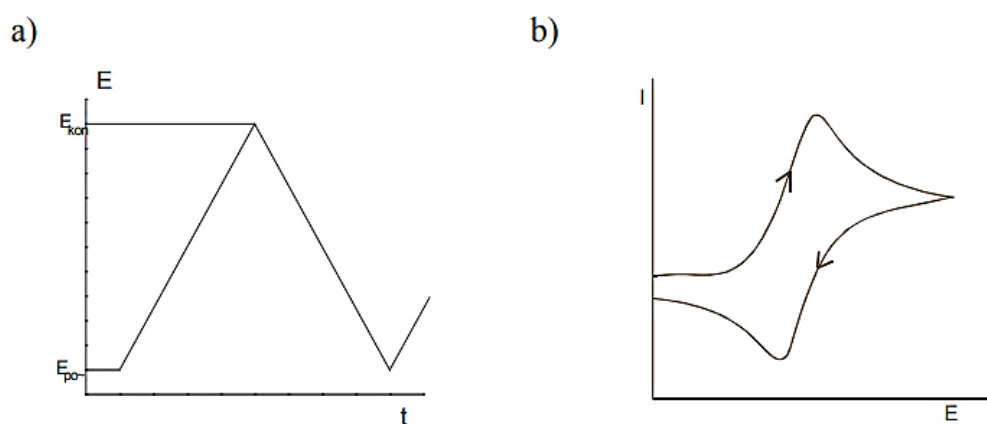
Struja koja se bilježi postaje ograničena difuzijom, odnosno brzina reakcije na elektrodi kontrolirana je brzinom kojom se reaktant doprema do površine elektrode. Kinetika ovakvog procesa opisuje se Cottrellovom jednačinom:

$$I(t) = nFAc_0^* \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

gdje je  $n$  broj elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji,  $F$  Faradayeva konstanta,  $A$  površina elektrode,  $c_0^*$  početna koncentracija reaktanta i  $D$  difuzijski koeficijent [58]. Kronoamperometrija se najčešće primjenjuje prilikom proučavanja kinetike elektrodnih reakcija u različitim sustavima, uključujući metale, poluvodiče ili elektrokatalizatore, a posebno je korisna za reakcije koje su spore ili ih je teško proučavati drugim metodama. Mjerenje je moguće provoditi u različitim medijima, a moguće je istražiti i utjecaje različitih vanjskih čimbenika na tijek elektrodne reakcije, kao što su temperatura, tlak ili prenapon [59].

### 2.3.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je tehnika kojom je moguće karakterizirati elektrokemijske sustave mjerenjem odziva struje na primijenjeni potencijal, a uključuje linearno i cikličko pomicanje potencijala uz istovremeno praćenje rezultirajuće promjene struje. Tijekom mjerenja, signal pobude (slika 2.17 a) mijenja svoj smjer. Potencijal prvo raste do konačnog potencijala ( $E_{kon}$ ) te dolazi do oksidacije (ili redukcije) reaktanta, zatim se vraća na početni ( $E_{poč}$ ) pri čemu se reaktant suprotnim procesom vraća u svoj izvorni oblik. Iz toga proizlazi da tipičan ciklički voltamogram (slika 2.17 b) pokazuje dva vrha, anodni i katodni [58, 59].



Slika 2.17. Ciklička voltametrija a) signal pobude, b) signal odziva [60].

Granice potencijala definiraju koje su elektrodne reakcije moguće. Eksperiment obično započinje pri potencijalu gdje ne dolazi do elektrodne reakcije, a onda se potencijal pomiče u smjeru pozitivnijih vrijednosti kako bi se proučavala oksidacija ili prema negativnijim vrijednostima za proučavanje redukcije. Brzina kojom se potencijal mijenja ključna je za određivanje trajanja reakcije, a najčešće se odabire vrijednost u rasponu od  $25 \text{ mV s}^{-1}$  do  $500 \text{ mV s}^{-1}$  [61].

Tijekom provođenja cikličke voltametrije, procesi koji se odvijaju na elektrodi se prema brzini prijenosa naboja dijele na reverzibilne, ireverzibilne i kvazireverzibilne. Kada elektrodna reakcija ima veliku standardnu konstantu, gustoća struje izmjene ( $j_0$ ) također će biti visoka, što implicira da je brzina prijenosa elektrona značajna. To znači da se na površini elektrode u svakom trenutku može uspostaviti ravnoteža. Takva se reakcija klasificira kao reverzibilna, a opisuje se Nernstovom jednadžbom,



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}, \quad (2)$$

gdje je  $E$  trenutni potencijal elektrode,  $E^0$  standardni potencijal elektrode,  $R$  opća plinska konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $c_{ox}$  koncentracija oksidiranog oblika i  $c_{red}$  koncentracija reduciranog oblika [60, 61]. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode, a standardni potencijal može se odrediti kao srednja vrijednost potencijala anodnog ( $E_{p,a}$ ) i katodnog ( $E_{p,k}$ ) strujnog vrha,

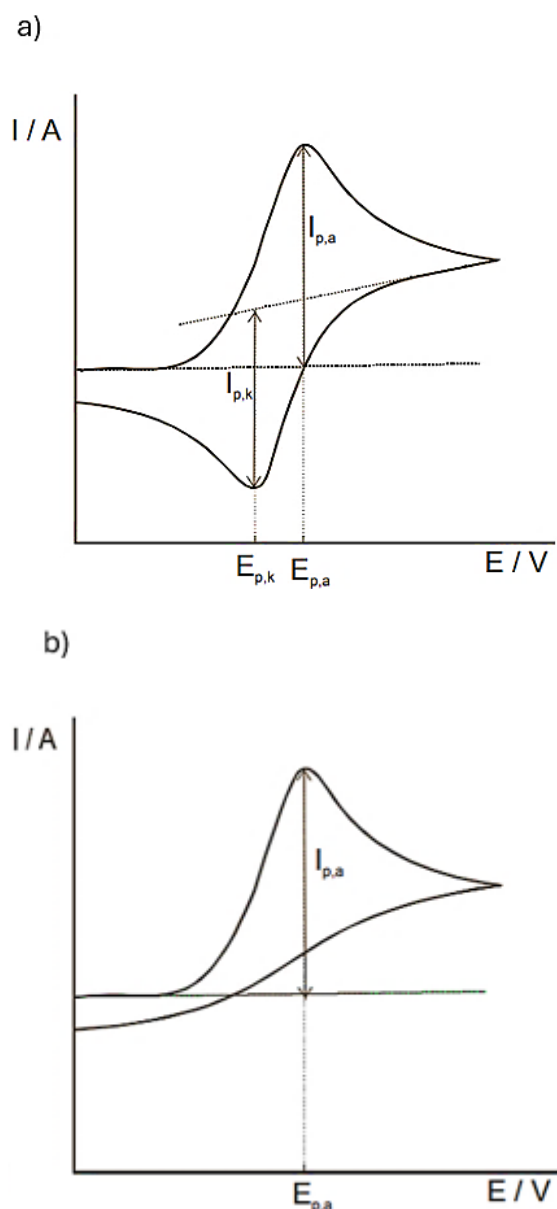
$$E^0 = \frac{E_{p,a} - E_{p,k}}{2}. \quad (3)$$

Tipičan voltamogram reverzibilne reakcije prikazan je na slici 2.18 a. Ukoliko je brzina prijenosa elektrona spora, potrebno je narinuti veći potencijal radne elektrode kako bi tekla elektrokemijska reakcija te se registrirale struje na potenciostatu. Takvi procesi sa sporom kinetikom elektrodne reakcije su poznati kao ireverzibilni. Kako je prijenos naboja sporiji od difuzije, struja se ponaša u skladu s Butler-Volmer kinetikom, opisanom jednačinom:

$$j = j_0 \left( \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right), \quad (4)$$

gdje je  $j$  gustoća struje (struja po površini elektrode),  $j_0$  gustoća struje izmjene,  $\alpha$  koeficijent prijenosa i  $\eta$  prenapon, odnosno razlika između primijenjenog potencijala elektrode i ravnotežnog potencijala za elektrodnu reakciju,  $(E - E^0)$  [57, 59].

Kada je proces potpuno ireverzibilan, konstanta brzine prijenosa naboja je izuzetno mala pa do elektrodne reakcije oksidacije reaktanta dolazi pri potencijalu znatno pozitivnijem od standardnog potencijala ispitivanog redoks-sustava. Posljedično, ne dolazi do povratne reakcije redukcije nastalog produkta pa se zanemaruje njezin doprinos, a Butler-Volmer jednačina se modificira Tafelovom ekstrapolacijom. Tipičan ciklički voltamogram takvog sustava predložen je slikom 2.18 b. Kod kvazireverzibilnih procesa, pri nižim potencijalima sustav se ponaša reverzibilno, a s porastom brzine često dolazi do odstupanja pa se ne može egzaktno definirati je li proces reverzibilan ili ireverzibilan [57, 60].

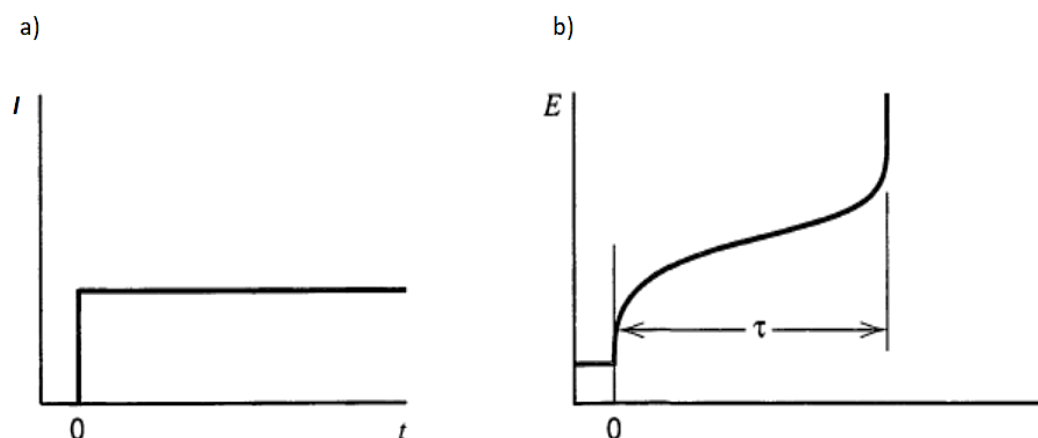


**Slika 2.18.** Ciklički voltamogram a) reverzibilni elektroodni proces, b) ireverzibilni elektroodni proces [60].

Ciklička voltometrija je svestrana tehnika koja se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, kao i za istraživanje mehanizama reakcija. Ova metoda pruža uvid u kinetiku i termodinamiku procesa prijenosa elektrona te se široko primjenjuje u razvoju i karakterizaciji elektrokemijskih sustava i materijala [61].

### 2.3.3. Kronopotenciometrija

Tijekom ispitivanja metodom kronopotenciometrije, na elektrodu se narine konstantna vrijednost struje (pobuda, *slika 2.19 a*), što uzrokuje promjenu potencijala (odziv, *slika 2.19 b*) dok se ne postigne vrijednost pri kojoj je tok elektroaktivne vrste, koja se doprema s površine elektrode, dovoljan da održava tu primijenjenu struju. U trenutku kada je taj tok više ne može održavati, potencijal se naglo promijeni na novu vrijednost pri kojoj se reducira (ili oksidira) neka druga elektroaktivna vrsta (često elektrolit) [57].



**Slika 2.19.** Metoda kronopotenciometrije a) signal pobude, b) signal odziva [53].

Vremenski interval ove promjene, poznatiji kao prijelazno vrijeme ( $\tau$ ), opisuje se Sandovom jednadžbom,

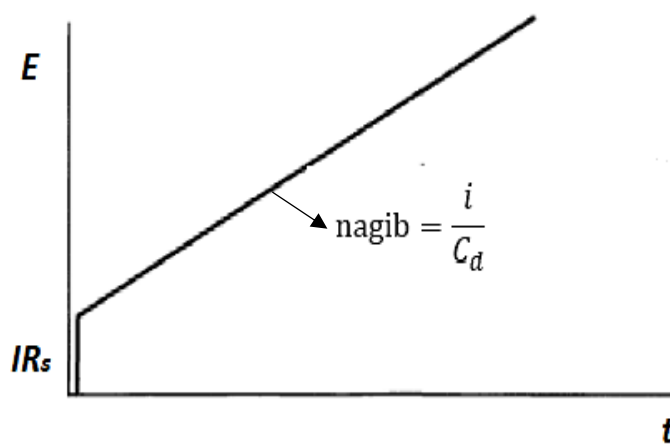
$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2} c^*}{2j_0}, \quad (5)$$

gdje je  $c^*$  koncentracija elektroaktivne vrste. Za izračunavanje difuzijskog koeficijenta, prijelazna vremena se mjere pri različitim gustoćama struje [63].

Prijelazno vrijeme proporcionalno je difuzijskom koeficijentu, a njegova vrijednost ostaje konstantna bez obzira na heterogenu kinetiku reakcije. Međutim, pojava prirodne konvekcije smanjuje utjecaj difuzije tako što pomiče difuzijski sloj oko elektrode pa je samo mjerenje manje precizno. Nadalje, ako se uz primjenu konstante struje na elektrodi ne odvija redoks reakcija, već nabijanje elektrokemijskog dvosloja, riječ je o ne-faradayskom procesu pa promjena potencijala slijedi relaciju,

$$E = I \left( R_s + \frac{t}{C_{dl}} \right), \quad (6)$$

gdje je  $R_s$  otpor elektrolita i  $C_{dl}$  kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Na slici 2.20 predložen je kronoamperometrijski odziv tipičan za ne-faradayske procese. Uz konstantu struju, na početku dolazi do ohmskog pada napona ( $I \cdot R_s$ ) uslijed njezinog prolaska kroz elektrolit, a kako u daljnjem tijeku dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja, potencijal počinje rasti proporcionalno primijenjenoj struji i vremenu, a obrnuto proporcionalno kapacitetu tog dvosloja ( $I \cdot \frac{t}{C_{dl}}$ ) [60, 61, 64].



**Slika 2.20.** Promjena potencijala u vremenu za ne-faradaysku reakciju [56].

Konvekcijski i kapacitivni doprinos razlog su nepravilnog određivanja prijelaznog vremena, a samim time i difuzijskog koeficijenta. Njihov negativan utjecaj moguće je minimizirati odabirom takvih vrijednosti struja da prijelazna vremena budu kraća, obično u intervalu 30-60 sekundi [63].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U tablici 3.1 prikazane su sve kemikalije i otopine potrebne za izvedbu ovog eksperimentalnog rada.

**Tablica 3.1.** Popis kemikalija potrebnih za izvedbu eksperimenta.

<i>Kemikalije</i>	<i>Proizvođač</i>	<i>Otopine</i>
<b>Grafenov oksid, GO</b>	-	Otopina laboratorijski sintetizirana u laboratoriju
		Suspencija GO/CNT
		Suspencija GO/(CNT-TiO <sub>2</sub> )
<b>Ugljikove nanocijevi, CNT-COOH</b>	Chengdu Organic Chem Co, Chinese academy of sciences	-
<b>Titanov (IV) oksid, TiO<sub>2</sub></b>	Aeroxide P25 TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> -P25, Evonik)	-
<b>Kalijev klorid, KCl</b>	Lach-Ner	0,1 mol dm <sup>-3</sup> otopina KCl
<b>Cinkov sulfat, ZnSO<sub>4</sub></b>	Lach-Ner	2 mol dm <sup>-3</sup> otopina ZnSO <sub>4</sub>

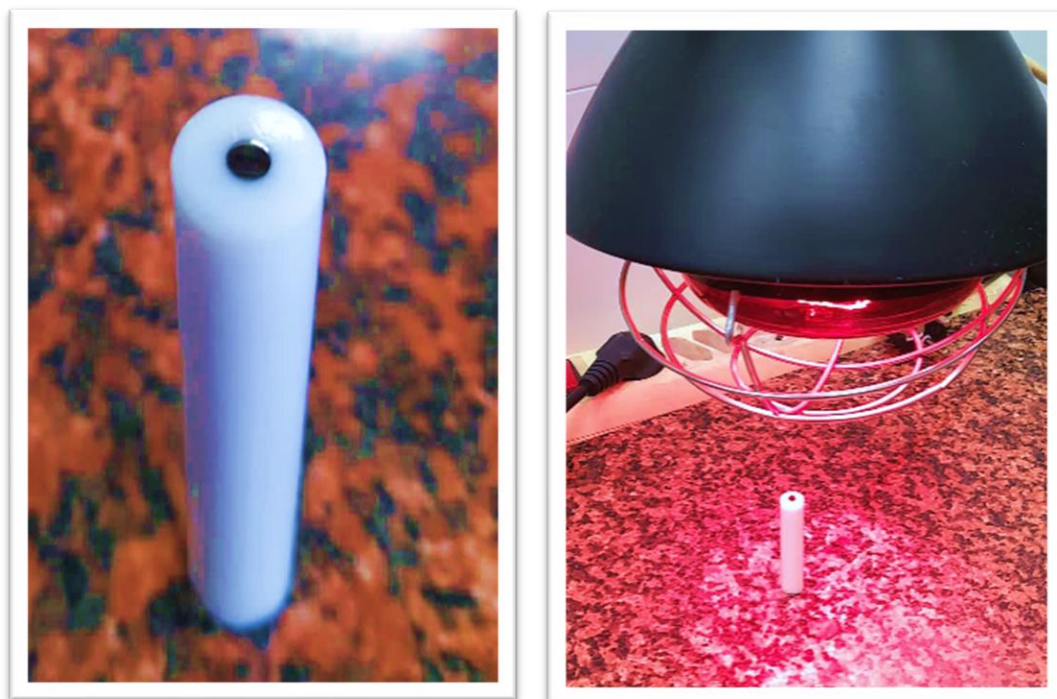
#### 3.1. PRIPREMA DISK ELEKTRODE S PRIREĐENIM SUSPENZIJAMA GO/CNT I GO/(CNT-TiO<sub>2</sub>)

Disk elektroda od staklastog ugljika (eng. *glass carbon electrode*, GC elektroda) (slika 3.1 a) ispolira se Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prahom, zatim se ispiru destiliranom vodom te odmašćuje etanolom, a poslije toga se još jednom ispiru vodom i suši.

Na ovako pripremljenu GC elektrodu, mikropipetom se nanosi 10 μL priređenih suspenzija:

- **Suspencija GO/CNT:** GO početne koncentracije  $\gamma = 4,66$  mg/mL razrijedi se destiliranom vodom na koncentraciju  $\gamma = 3,36$  mg/mL,  $V = 2$  mL te se dodaje odvaga 1,344 mg CNT;
- **Suspencija GO/(CNT-TiO<sub>2</sub>):** GO početne koncentracije  $\gamma = 4,66$  mg/mL razrijedi se destiliranom vodom na koncentraciju  $\gamma = 3,36$  mg/mL,  $V = 2$  mL te se dodaje odvaga 1,344 mg CNT i 6,72 mg TiO<sub>2</sub>.

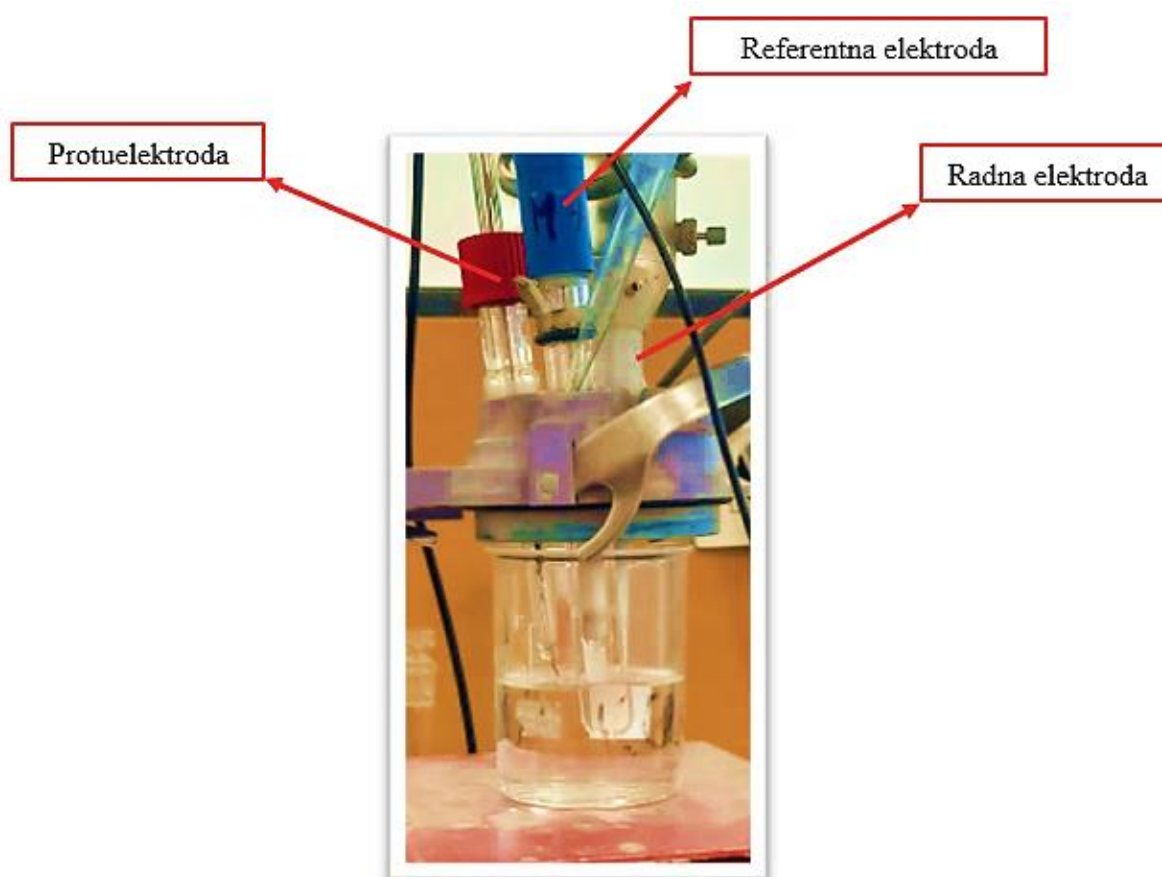
Prije nakapavanja, CNT i  $\text{TiO}_2$  se najprije suspendiraju u otopini GO-a u ultrazvučnoj kupelji, otprilike pola sata kako bi se postigla homogenost. Priređene suspenzije potrebno je nanijeti (svaku zasebno) na središnji dio GC elektrode. Poslije nakapavanja, slijedi sušenje pod infracrvenom (IR) lampom oko 15 minuta (*slika 3.1 b*).



**Slika 3.1.** a) Korištena disk elektroda od staklastog ugljika (GC elektroda), b) Sušenje suspenzija nanesenih na GC elektrodu pomoću IR lampe.

### 3.2. REDUKCIJA SLOJEVA GO-CNT I GO-CNT-TiO<sub>2</sub> NA GC ELEKTRODI METODOM KRONOAMPEROMETRIJE

Nakon pripreme GC/(GO-CNT) i GC/(GO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektroda, slijedi redukcija slojeva GO-CNT i GO-CNT-TiO<sub>2</sub> pri sobnoj temperaturi, u troelektrodnom sustavu prikazanom na slici 3.2. Radna elektroda je GC elektroda s nanesenim i osušenim slojevima GO-CNT, odnosno GO-CNT-TiO<sub>2</sub>. Kao referentna elektroda koristi se zasićena kalomel elektroda (ZKE), dok je protuelektroda platinska (Pt) pločica.



**Slika 3.2.** Proces redukcije u troelektrodnom sustavu.

Redukcija se provodi u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini KCl metodom kronoamperometrije pri -1,4 V, u trajanju od dva ciklusa po 60 sekundi.

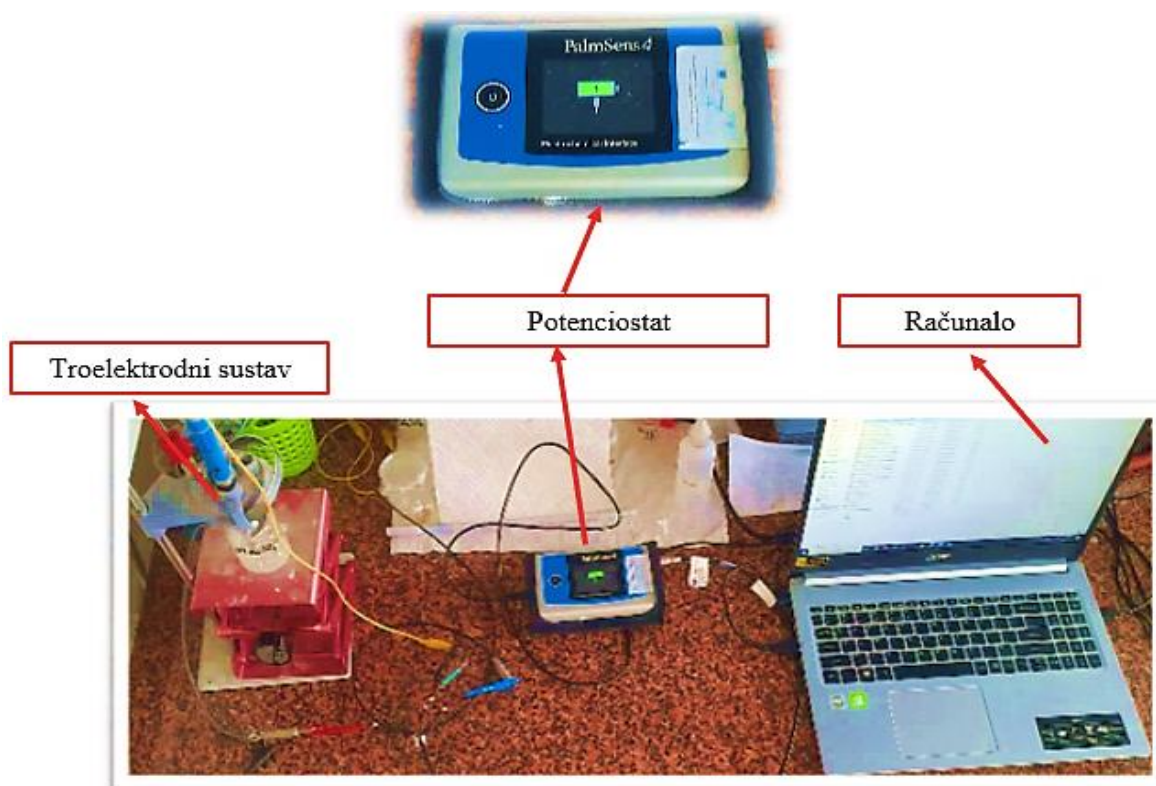
### 3.3. KARAKTERIZACIJA SLOJEVA rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

Nakon provedene redukcije slojeva metodom kronoamperometrije pri -1,4 V u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl, dobiveni slojevi rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> se karakteriziraju metodom cikličke voltametrije, u elektrolitu 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub>. Karakterizacija se provodi u istom troelektrodnom sustavu kao u poglavlju 3.2 (*slika 3.2*). Odabrani raspon potencijala je od -0,8 V do 0,8 V, uz brzinu promjene potencijala,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , a odziv se bilježi u tri ciklusa.

Nakon toga, u jednom ciklusu se ispituje taloženje i otapanje cinka, također metodom cikličke voltametrije, i to u rasponu potencijala od 0,5 V do -1,3 V,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Poslije taloženja i otapanja cinka, cikličkom se voltametrijom karakteriziraju elektrode u rasponu potencijala od -0,8 do 0,8 V, uz različite brzine promjene potencijala, 50 mV s<sup>-1</sup>, 20 mV s<sup>-1</sup>, 10 mV s<sup>-1</sup>, 5 mV s<sup>-1</sup>, a za svaku brzinu se bilježi po jedan ciklus.

Mjerenje se provodi pomoću PalmSens4 potencioštata spojenog na računalo, gdje se rezultati prate u programu PS Trace 5.8 (aparatura prikazana na *slici 3.3*).



**Slika 3.3.** Mjerenje cikličkom voltametrijom, aparatura i potencioštat.



### 3.4. DEPOZICIJA CINKA NA ELEKTRODE GC, GC/(rGO-CNT) I GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) I KARAKTERIZACIJA NJIHOVE POVRŠINE

Za svaku elektrodu bilježi se kronoamperometrijski odziv tijekom procesa depozicije cinka pri 10 različitih potencijala, odabranih u rasponu od -1,0 V do -1,3 V (za svaki potencijal po jedan ciklus od 60 sekundi). Između ciklusa, cink je otapan pri potencijalu 0,5 V (jedan ciklus u trajanju od 60 sekundi).

Odabrana su dva potencijala, -1,2 V i -1,3 V, pri kojima se provodi depozicija cinka u trajanju od 15 minuta bez otapanja, i to u četiri ciklusa (dva u trajanju od 60 sekundi, zatim jedan u trajanju 180 sekundi, te posljednji u trajanju od 600 sekundi). Između svakog ciklusa, proces se zaustavi, elektrode odspoje i ispiru u destiliranoj vodi, zatim se suše te se njihova površina analizira uz pomoć optičkog mikroskopa DinoLite (*slika 3.4*) pri različitim uvećanjima. Aparatura za kronoamperometriju, kao i troelektrodni sustav, isti su kao i u poglavlju 3.3 (*slika 3.3*), jedino se na računalo još povezuje i optički mikroskop.



**Slika 3.4.** Optički mikroskop DinoLite.

### 3.5. DOBIVANJE GRAFENSKIH PAPIRA OD PRIREĐENIH SUSPENZIJA GO/CNT I GO/(CNT-TiO<sub>2</sub>)

Grafenski papiri, odnosno slojevi GO-CNT i GO-CNT-TiO<sub>2</sub>, pripremaju se vakuumskom filtracijom priređenih suspenzija u Büchnerovom lijevku (aparatura na slici 3.5),

- **Suspenzija GO/CNT:** GO početne koncentracije  $\gamma = 4,66$  mg/mL razrijedi se destiliranom vodom na koncentraciju  $\gamma = 3,36$  mg/mL,  $V = 6$  mL te se dodaje odvaga 4,032 mg CNT;
- **Suspenzija GO/(CNT-TiO<sub>2</sub>):** GO početne koncentracije  $\gamma = 4,66$  mg/mL razrijedi se destiliranom vodom na koncentraciju  $\gamma = 3,36$  mg/mL,  $V = 6$  mL te se dodaje odvaga 4,032 mg CNT i 20,16 mg TiO<sub>2</sub>.

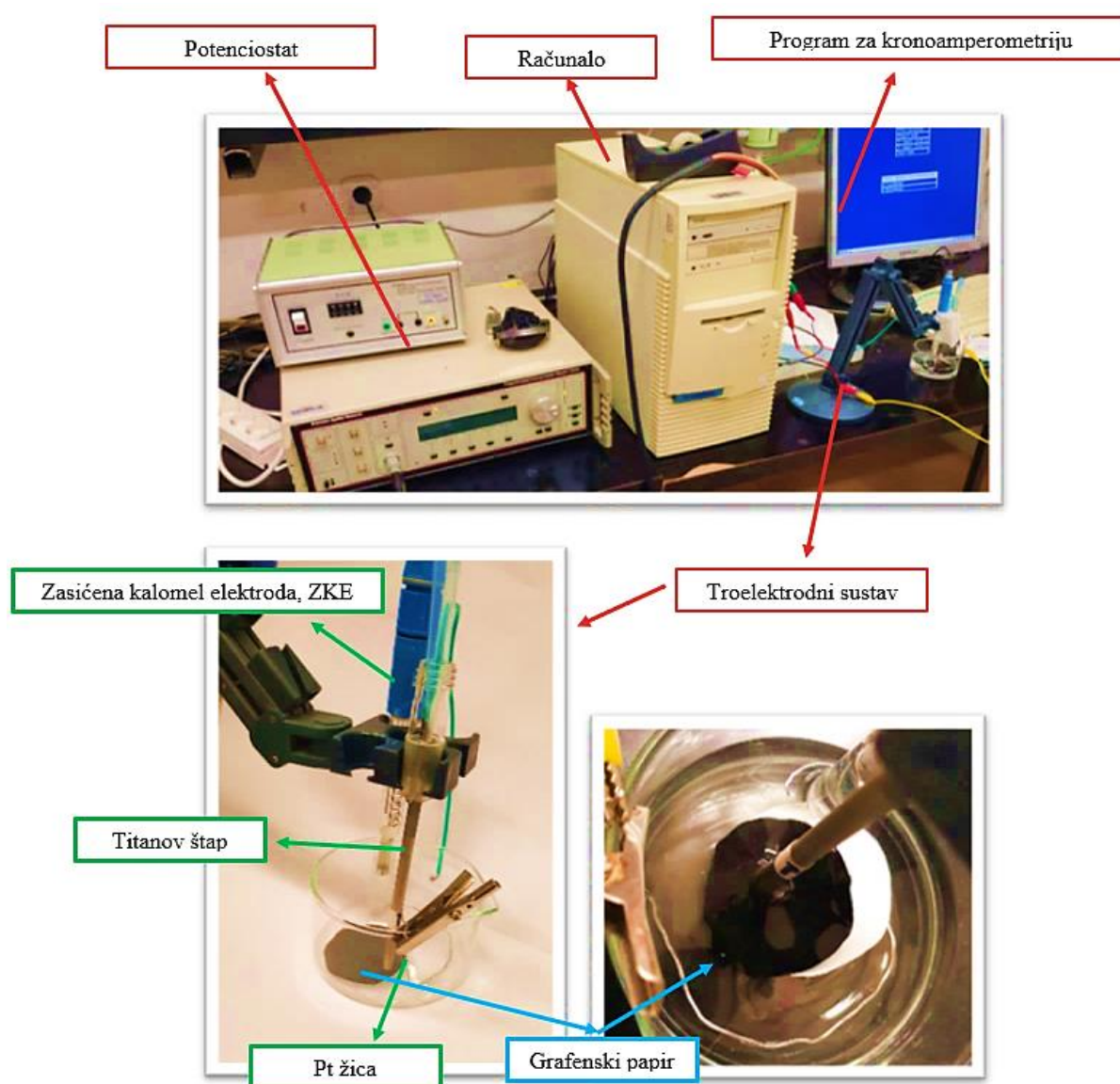
Suspenzije se pažljivo nakapavaju kapaljkom na prethodno izrezani i navlaženi filtarski papir (par kapi destilirane vode u svrhu što boljeg prianjanja), a dobivene grafenske papire je prije daljnjeg korištenja potrebno osušiti.



Slika 3.5. Aparatura za vakuum filtraciju.

### 3.6. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA SLOJEVA GO-CNT I GO-CNT-TiO<sub>2</sub> METODOM KRONOAMPEROMETRIJE

Elektrokemijska redukcija slojeva GO-CNT i GO-CNT-TiO<sub>2</sub> (grafenskih papira) provodi se metodom kronoamperometrije u elektrolitu 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl, u dva ciklusa uz zadani potencijal -1,4 V. Aparatura koja se koristi u ovu svrhu (*slika 3.6*, gore) sastoji se od osobnog računala, potenciostata (EG&G Princeton Applied Research, model 263 A), programa za kronoamperometriju (model 270) te elektrokemijske ćelije (troelektrodni sustav). Troelektrodni sustav (*slika 3.6*, dolje) čine titanijev štap (radna elektroda), Pt žica (protuelektroda) te ZKE (referentna elektroda).



Slika 3.6. Aparatura za elektrokemijsku redukciju i prikaz elektrokemijske ćelije.

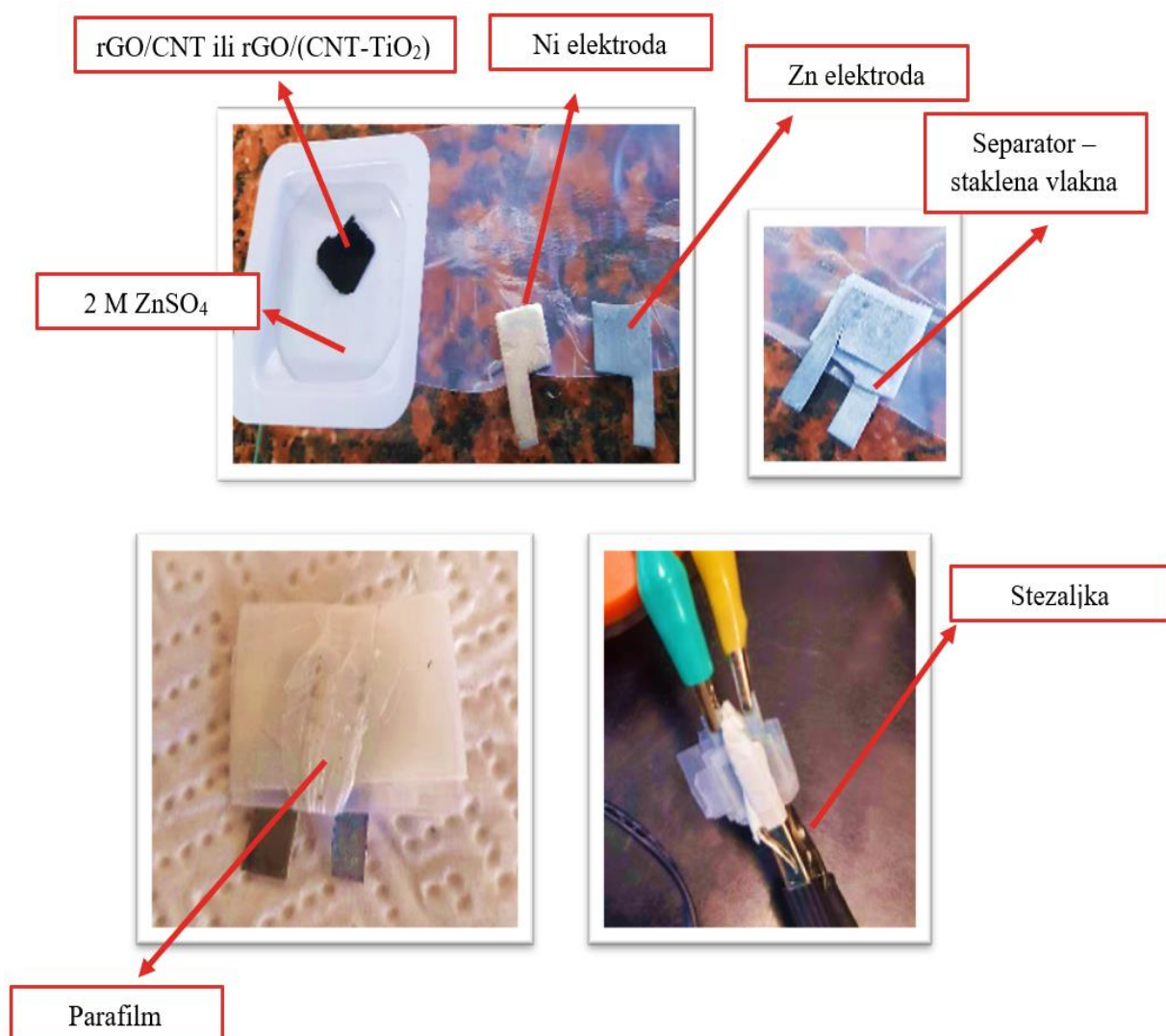
### 3.7. IZRADA ĆELIJA $Zn||(\text{rGO-CNT})$ I $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$

Pripremljene su dvije ćelije,  $Zn||(\text{rGO-CNT})$  i  $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$ , kako je prikazano u tablici 3.2.

**Tablica 3.2.** Sastav priređenih ćelija.

	ANODA	KATODA	ELEKTROLIT
<b>ĆELIJA 1</b> $Zn  (\text{rGO-CNT})$	Metalni Zn	rGO-CNT sloj na niklenoj pločici (strujni kolektor)	$2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$
<b>ĆELIJA 2</b> $Zn  (\text{rGO-CNT-TiO}_2)$	Metalni Zn	rGO-CNT-TiO <sub>2</sub> sloj na niklenoj pločici (strujni kolektor)	$2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$

Grafenski papiri režu se žiletom na manje dijelove ( $\approx 1 \text{ cm}^2$ ) kako bi njihova dimenzija odgovarala dimenzijama cinkove anode i niklene pločice koja je strujni kolektor, a koje su prethodno izbrušene, isprane i odmašćene. Kao separator upotrijebljena su staklena vlakna. Sve se pažljivo obloži parafilmom kako bi slojevi i separator ostali navlaženi elektrolitom, a sastavljene ćelije se još dodatno pričvrste stezaljkom. Na slici 3.7 prikazani su sastavni dijelovi ćelije i njen konačan izgled.

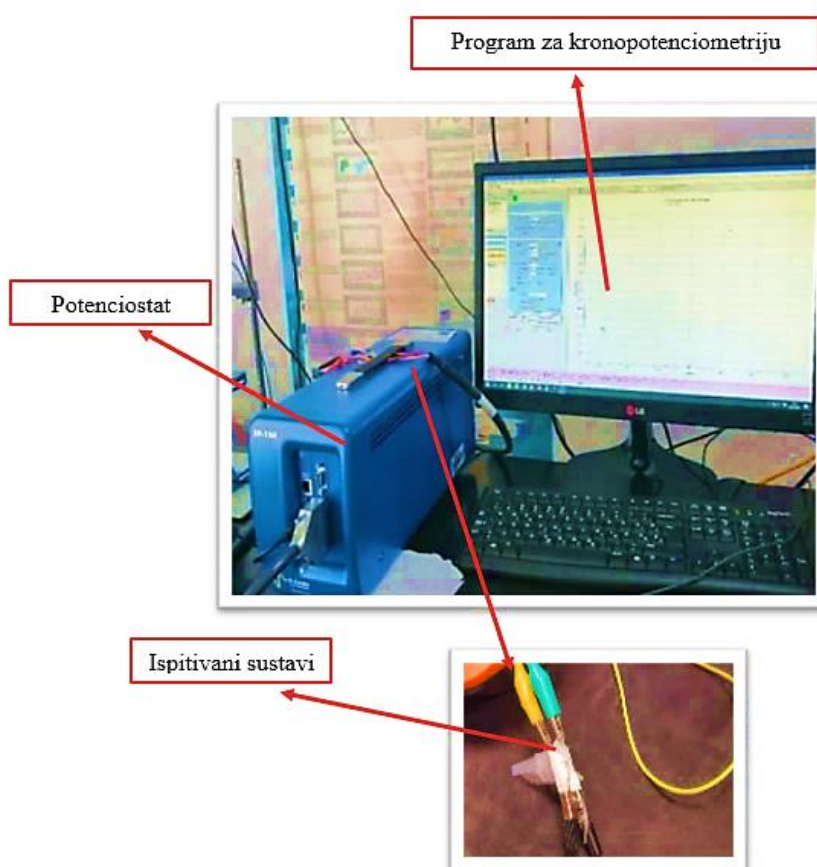


Slika 3.7. Potreban materijal za sastavljanje i konačan izgled ćelije.

### 3.8. ISPITIVANJA U DVOELEKTRODNOM SUSTAVU PRIMJENOM METODA KRONOAMPEROMETRIJE I KRONOPOTENCIOMETRIJE

Tijekom ispitivanja u dvoelektrodnom sustavu, Ni strujni kolektor je spojen kao radna elektroda, a Zn kao protuelektroda. U prvom koraku je potrebno istaložiti cink na grafenskom papiru da se dobiju simetrične ćelije  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT})\text{-Zn}$  i  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)\text{-Zn}$ . Kako bi se istaložio cink na grafenskom papiru, ćelije  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT})$  i  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$  se najprije polariziraju metodom kronoamperometrije pri  $-0,3\text{ V}$  u trajanju od 15 minuta te se na temelju dobivenog ( $I - t$ ) grafa može odrediti količina istaloženog cinka. Nakon toga se pristupa testiranju priređenih simetričnih cinkovih ćelija metodom kronopotenciometrije. Svaki sustav se pobuđuje s tri različite struje, najprije s  $0,5\text{ mA}$ , zatim s  $2\text{ mA}$  te na kraju s  $6\text{ mA}$ . Ispitivanje kod svake odabrane vrijednosti struje se provodi 10 minuta (ukupno 30 minuta). U svrhu usporedbe, sastavljena je i na isti način ispitana referentna Zn-Zn simetrična ćelija.

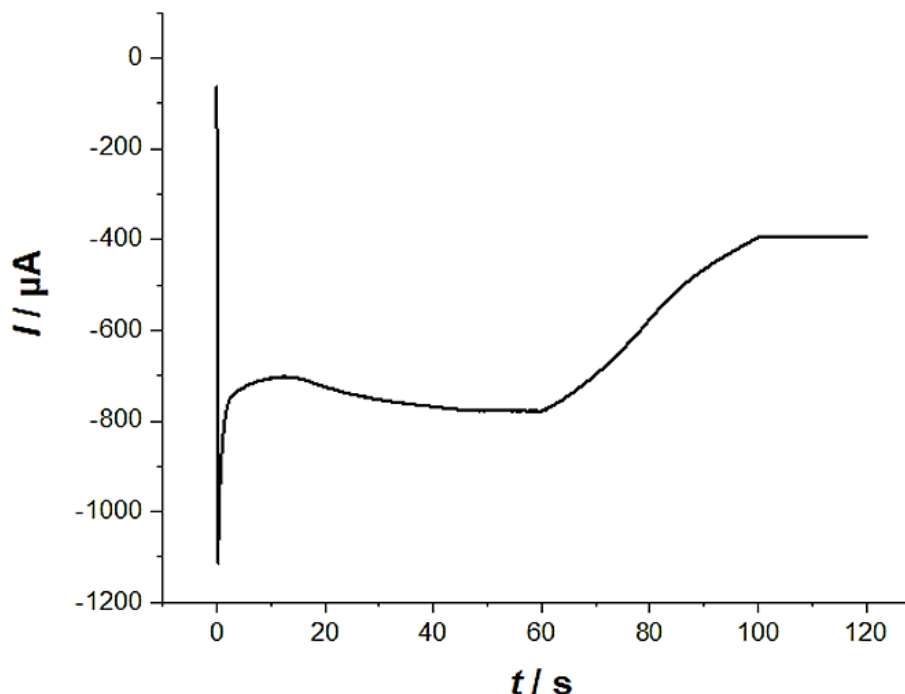
Mjerenja se provode na potenciostatu SP-150 BioLogic Science Instruments, uz prikaz rezultata u programu EC-Lab (slika 3.8).



Slika 3.8. Aparatura za ispitivanje kronopotenciometrijom.

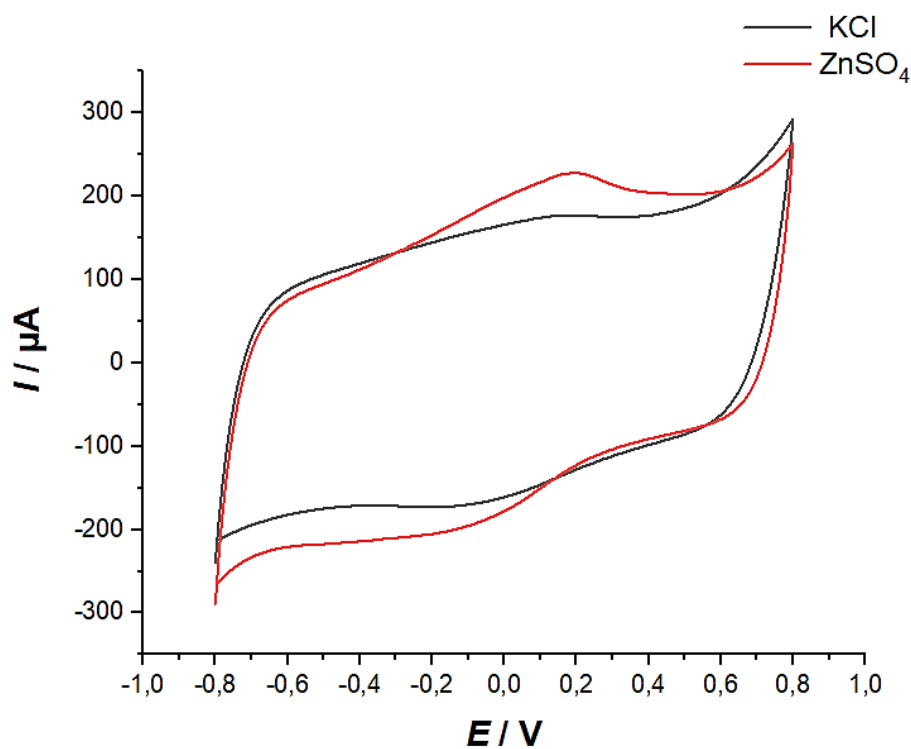
## 4. REZULTATI

### 4.1. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA GO-CNT SLOJA NA GC ELEKTRODI I KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG rGO-CNT SLOJA

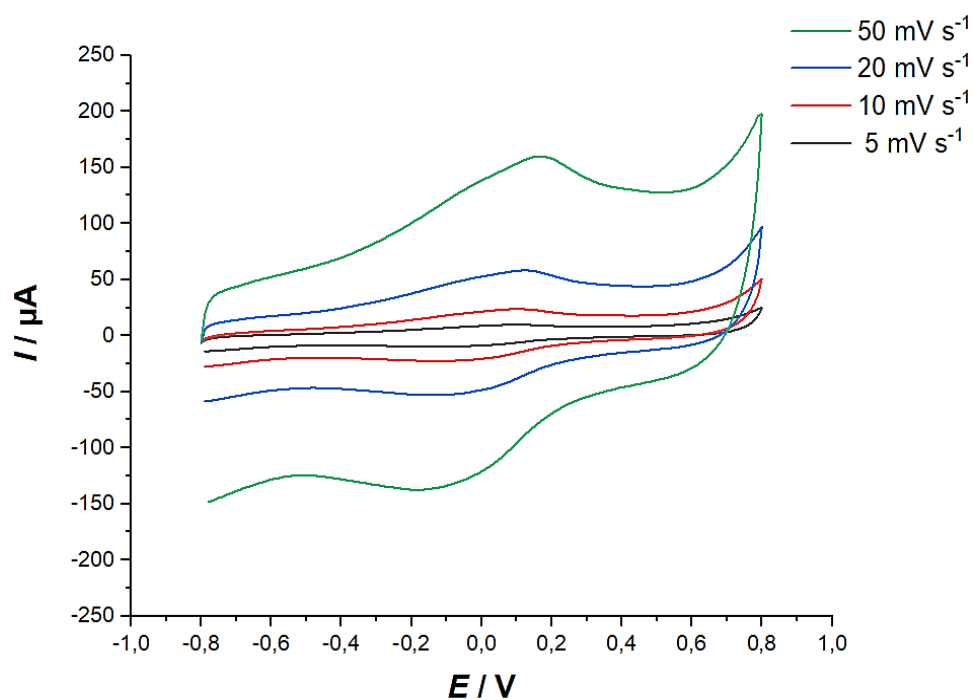


**Slika 4.1.1.** Kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom redukcije GO-CNT sloja na GC elektrodi u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KCl pri  $-1,4 \text{ V}$ ,  $t = 120 \text{ s}$ .

Graf na slici 4.1.1 prikazuje promjenu struje u vremenu bilježenu tijekom elektrokemijske redukcije GO-CNT sloja metodom kronoamperometrije u elektrolitu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KCl. Katodna polarizacija je provedena pri potencijalu  $-1,4 \text{ V}$  u dva ciklusa po 60 sekundi. U trenutku kada se primijeni navedeni potencijal, formira se elektrokemijski dvosloj između elektrode i elektrolita te dolazi do nakupljanja naboja na površini GC elektrode (kapacitivni efekt). Posljedično, struja na početku mjerenja naglo raste prije nego što započne elektrokemijska redukcija GO-CNT sloja. Daljnjom polarizacijom, struja lagano pada, dosegnuvši stalnu vrijednost od  $\approx -400 \text{ μA}$ , a sloj postaje vodljiviji uslijed uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina.



**Slika 4.1.2.** Ciklički voltamogrami za rGO-CNT sloj na GC elektrodi snimljeni u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl otopini i 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> otopini,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



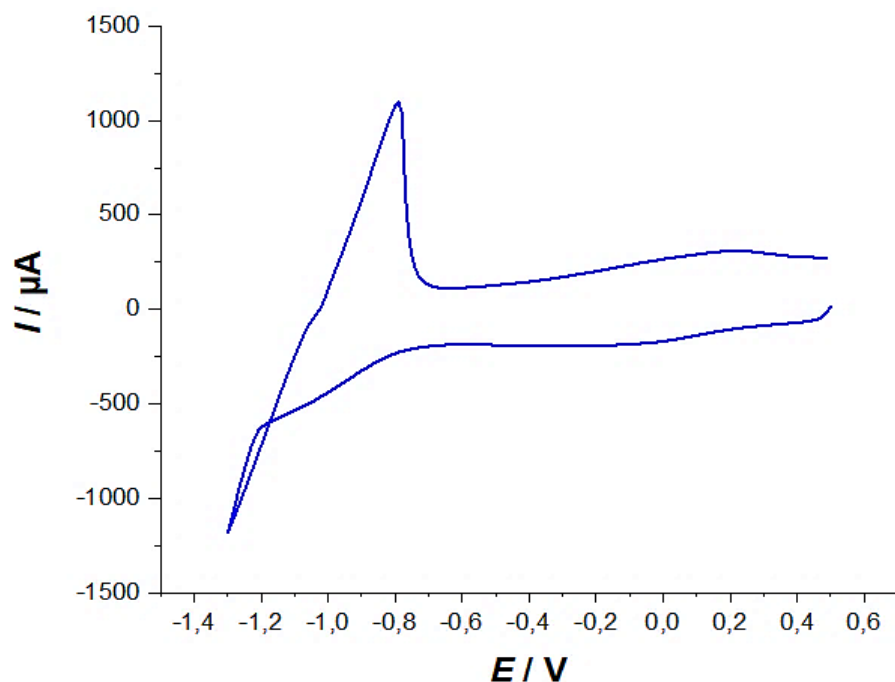
**Slika 4.1.3.** Ciklički voltamogrami za rGO-CNT sloj na GC elektrodi snimljeni pri različitim brzinama promjene potencijala u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>.



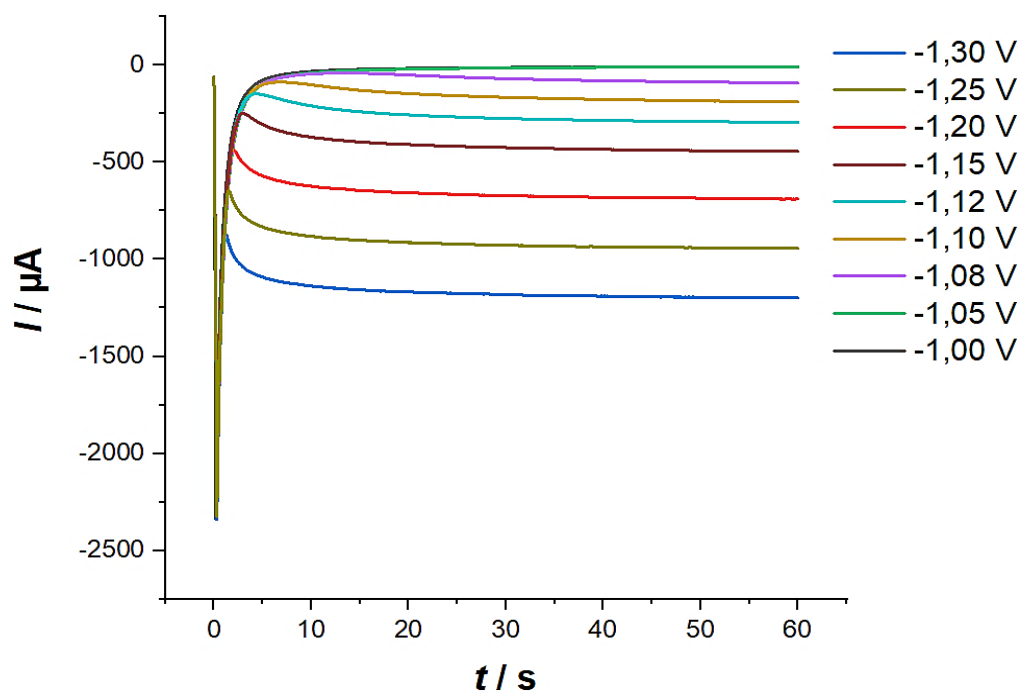
Na slici 4.1.2 prikazana su dva ciklička voltamograma u rasponu potencijala od -0,8 V do 0,8 V snimljena u dva različita elektrolita, 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl i 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>, uz brzinu promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup> za rGO-CNT sloj na GC elektrodi. Ciklički voltamogram dobiven u KCl nema karakteristične strujne vrhove, već je pravokutnog oblika. To je dokaz kapacitivnog ponašanja rGO-CNT sloja, odnosno skladištenja naboja bez redoks reakcije. S druge strane, u slučaju mjerenja u ZnSO<sub>4</sub>, javljaju se blago izraženi anodni strujni vrh pri potencijalu ≈ 0,2 V te katodni strujni vrh pri ≈ 0,1 V, što je posljedica interakcije rGO-CNT sloja sa Zn<sup>2+</sup> ionima. Također, dobivene su i veće struje u odnosu na mjerenje u KCl, što ukazuje da se dobivaju veći kapaciteti u prisutnosti Zn<sup>2+</sup> iona.

Slika 4.1.3 predočava ciklički voltamogram zabilježen za rGO-CNT sloj u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri različitim brzinama promjene potencijala. Može se uočiti kako se pri većim brzinama promjene potencijala dobiju veće struje, što je očekivano s obzirom da su tada veće brzine nabijanja dvosloja. Isto tako, može se primijetiti kako pri različitim brzinama krivulje ostaju konzistentne, što znači da se održava dobra reverzibilnost procesa (katodni dio krivulje ne odskače puno od zrcalne preslike anodnog dijela s tipičnim strujnim vrhovima).

#### 4.2. KARAKTERIZACIJA rGO-CNT SLOJA TIJEKOM DEPOZICIJE CINKA NA GC/(rGO-CNT) ELEKTRODU



Slika 4.2.1. Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT) elektrodu/otapanja cinka s GC/(rGO-CNT) elektrode u  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

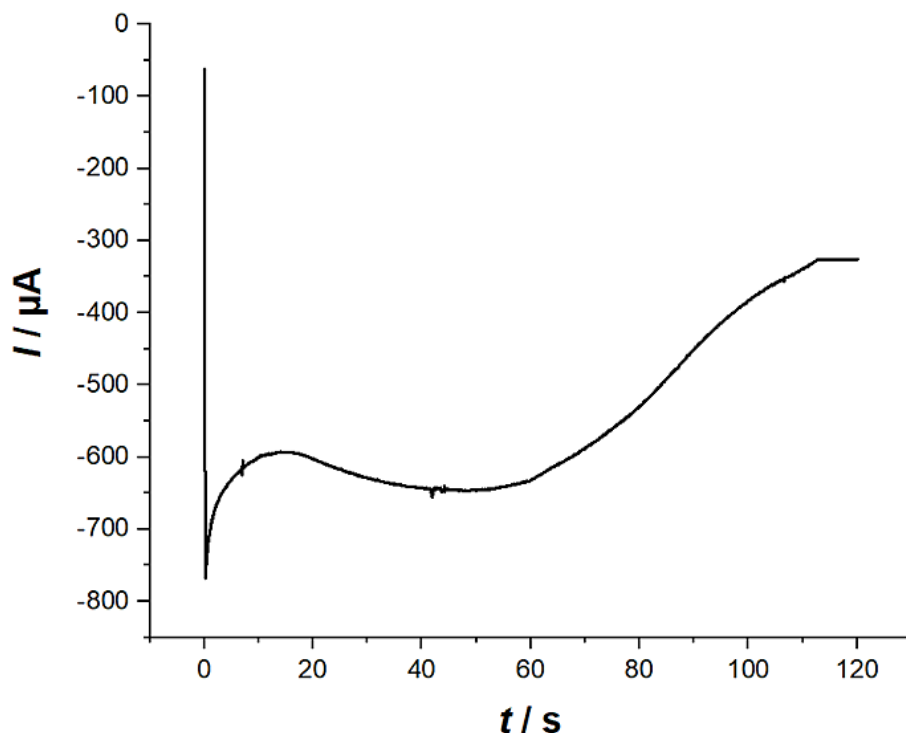


Slika 4.2.2. Kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT) elektrodu u  $2 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{ZnSO}_4$  pri različitim potencijalima.

Graf na slici 4.2.1 prikazuje ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT) elektrodu, odnosno otapanja cinka s GC/(rGO-CNT) elektrode u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>, uz brzinu promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup>. Od polaznog potencijala 0,5 V pa sve do -0,8 V, struja se ne mijenja značajno, a poslije prelaska te vrijednosti dolazi do njezinog rasta kao posljedica redukcije Zn<sup>2+</sup> iona iz otopine ZnSO<sub>4</sub>. Nakon postignutog maksimalnog potencijala u iznosu od -1,3 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja opada, a anodni se strujni vrh pojavljuje pri ≈ -0,8 V, što odgovara otapanju prethodno deponiranog cinka.

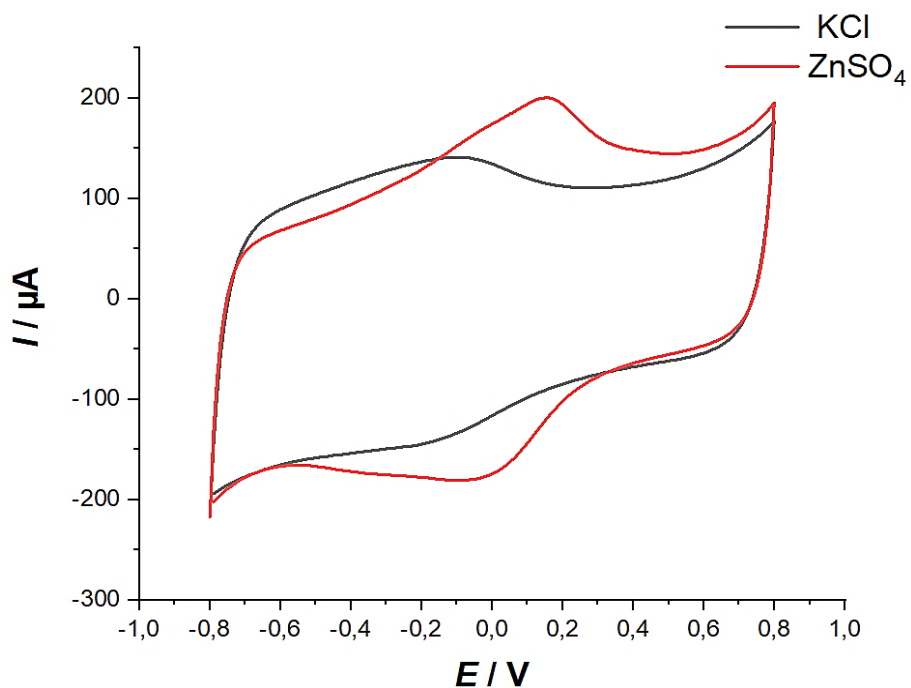
Na slici 4.2.2 predložen je kronoamperometrijski odziv bilježen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT) elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub>. Katodna polarizacija je provedena pri različitim potencijalima u rasponu od -1,0 V do -1,3 V. Na samom početku mjerenja dolazi do naglog skoka te potom pada struje, koji se može pripisati nabijanju elektrokemijskog dvosloja na površini rGO-CNT sloja. Kako proces napreduje, vrijednost struje ponovno raste sve do postizanja stalne vrijednosti. Veći potencijali odabrani za katodnu polarizaciju potiču bržu redukciju Zn<sup>2+</sup> iona iz otopine i bržu depoziciju cinka, uz formiranje više nukleacijskih centara koji rastu kako proces napreduje.

### 4.3. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA GO-CNT-TiO<sub>2</sub> SLOJA NA GC ELEKTRODI I KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> SLOJA

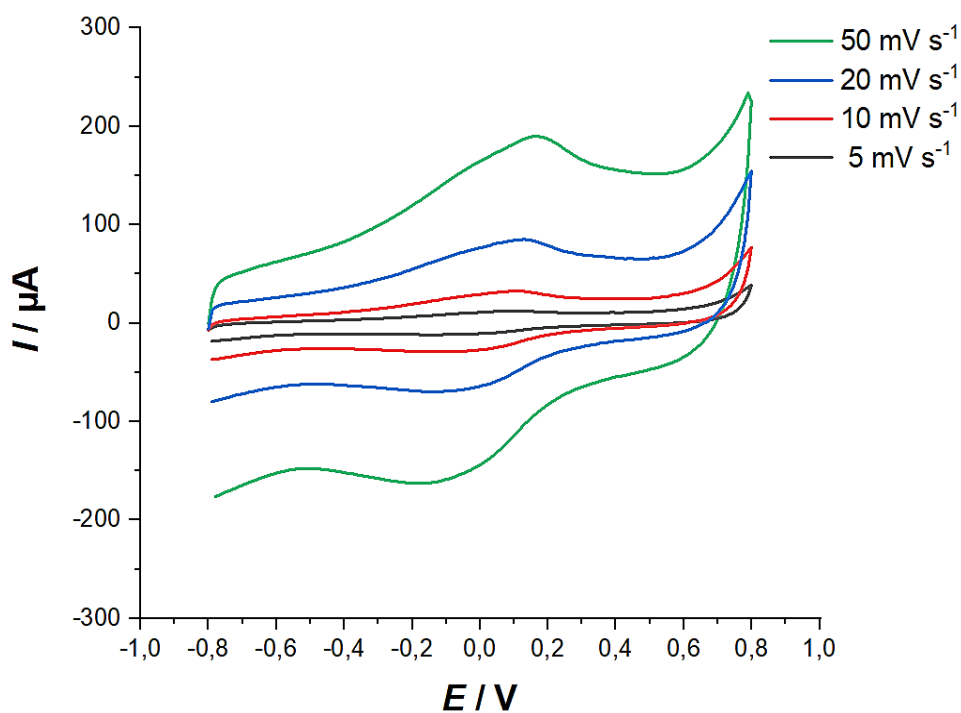


**Slika 4.3.1.** Kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom redukcije GO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloja na GC elektrodi u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini KCl pri -1,4 V,  $t = 120$  s.

Na *slici 4.3.1* grafički je prikazana promjena struje u vremenu zabilježena za vrijeme elektrokemijske redukcije GO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloja metodom kronoamperometrije u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini KCl. Katodna polarizacija je provedena pri potencijalu -1,4 V u dva ciklusa po 60 sekundi. Na početku mjerenja, dolazi do naglog skoka struje uslijed brzog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na površini GC elektrode (kapacitivni efekt). Nakon što se sustav stabilizira, slijedi redukcija GO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloja koja podrazumijeva uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina i povećanje njegove vodljivosti, a struja počinje opadati te pri kraju procesa dostiže stalnu vrijednost od  $\approx -330 \mu\text{A}$ .



**Slika 4.3.2.** Ciklički voltamogrami za rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj na GC elektrodi snimljeni u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl otopini i 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> otopini,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

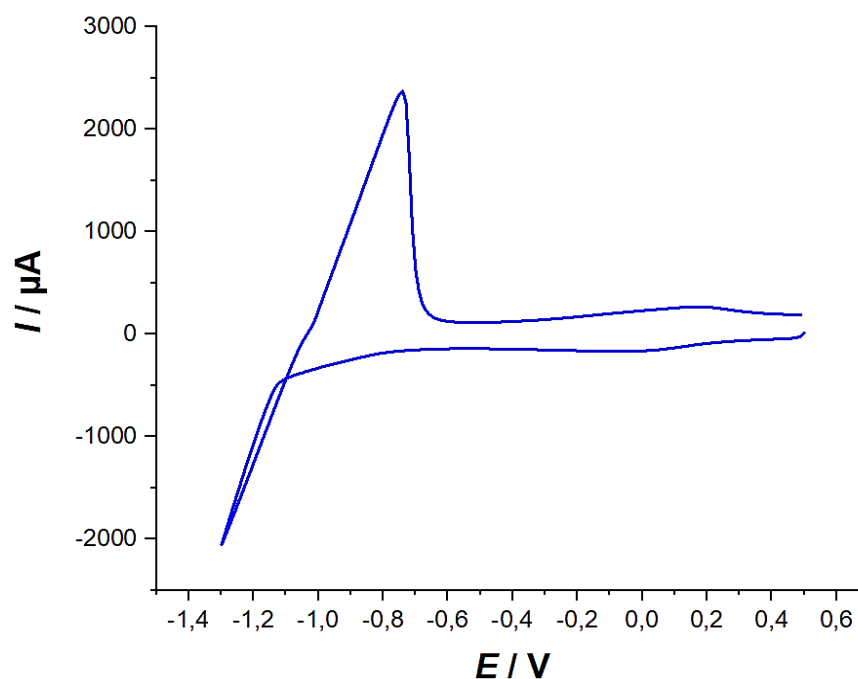


**Slika 4.3.3.** Ciklički voltamogrami za rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj na GC elektrodi snimljeni pri različitim brzinama promjene potencijala u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>.

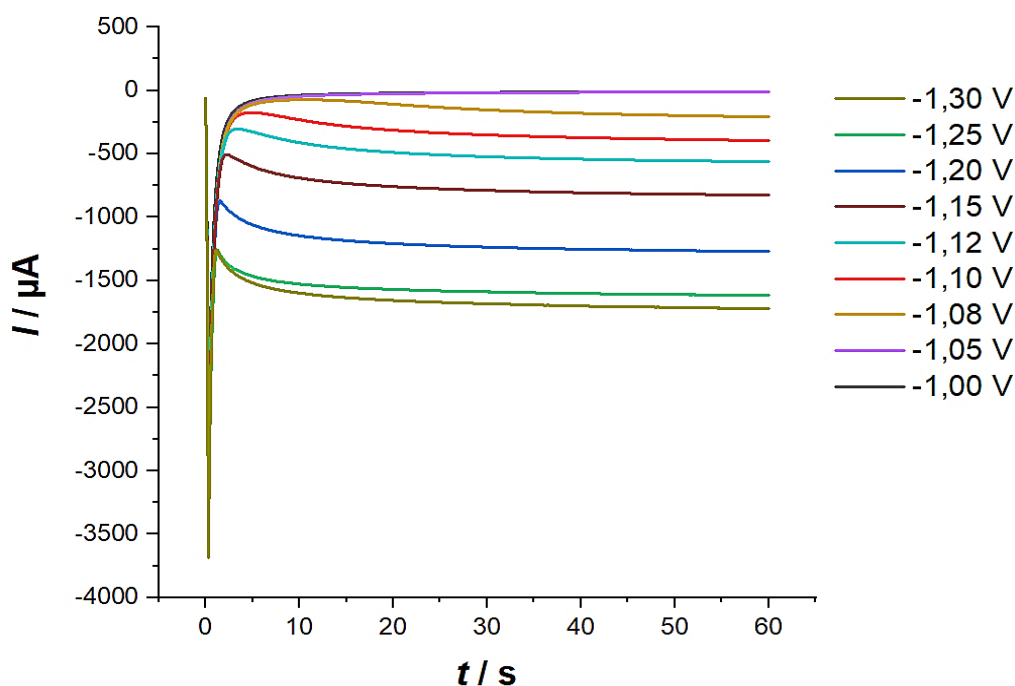
Graf na *slici 4.3.2* prikazuje cikličke voltamograme za rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj na GC elektrodi bilježene u dva različita elektrolita, 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl i 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub>, uz brzinu promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup> u rasponu od -0,8 V do 0,8 V. Voltamogram dobiven u KCl je pravokutnog oblika bez izraženih strujnih vrhova pa se može zaključiti kako rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj u ovom elektrolitu pokazuje kapacitivno ponašanje. Mjerenjem u ZnSO<sub>4</sub> dobivene su veće struje, a voltamogram pokazuje tipične strujne vrhove u anodnom (izraženi vrh pri potencijalu ≈ 0,2 V) i katodnom dijelu (≈ -0,05 V), što znači da postoji interakcija rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloja sa Zn<sup>2+</sup> ionima tijekom procesa.

Također, u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> snimljeni su ciklički voltamogrami za rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj na GC elektrodi uz različite brzine promjene potencijala u rasponu od -0,8 V do 0,8 V (graf na *slici 4.3.3*). Kako rastu brzine promjene potencijala, veće su dobivene struje, a krivulje ostaju relativno simetrične, što je pokazatelj dobre reverzibilnosti procesa.

#### 4.4. KARAKTERIZACIJA rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> SLOJA TIJEKOM DEPOZICIJE CINKA NA GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) ELEKTRODU



**Slika 4.4.1.** Ciklički voltamogram zabilježen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrodi/otapanja cinka s GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



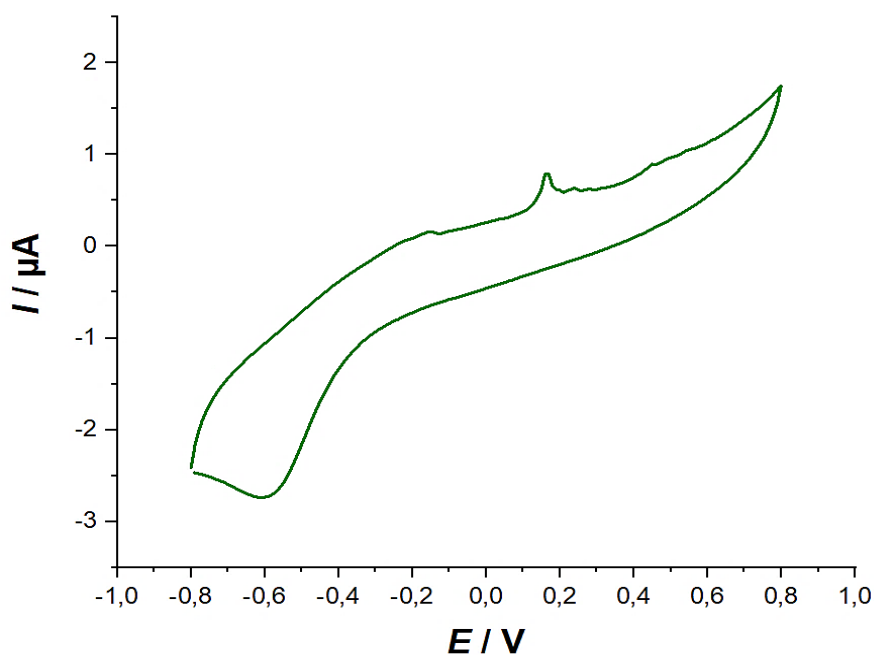
**Slika 4.4.2.** Kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> pri različitim potencijalima.

Grafom na *slici 4.4.1* predočen je ciklički voltamogram zabilježen za vrijeme depozicije cinka na GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrodu, odnosno otapanja cinka s GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>, uz brzinu promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup>. Od polaznog potencijala 0,5 V, vrijednost struje se ne mijenja značajno sve do potencijala -1,0 V, nakon čega ona raste, što se pripisuje redukciji Zn<sup>2+</sup> iz otopine ZnSO<sub>4</sub>. Nakon postignutog maksimalnog potencijala od -1,3 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma vrijednost struje opada, a anodni se strujni vrh javlja pri ≈ -0,75 V, koji odgovara otapanju prethodno deponiranog cinka s GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode.

Graf na *slici 4.4.2* predstavlja kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom depozicije cinka na GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrodu u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub>. Katodna polarizacija je provedena pri različitim potencijalima u rasponu od -1,0 V do -1,3 V. Na samom početku dolazi do naglog skoka vrijednosti struje, što se može pripisati brzom redukciji Zn<sup>2+</sup> iona iz otopine ZnSO<sub>4</sub> na površinu elektrode. Poslije toga, vrijednost struje opada do postizanja stalne vrijednosti. Kada proces započne, dolazi do formiranja nukleacijskih centara na površini elektrode. U trenutku kada se površina elektrode prekrije slojem cinka određene debljine, brzina depozicije postaje konstantna. Kako potencijal raste prema -1,3 V, raste struja te prije dolazi do uspostavljanja konstantne vrijednosti struje.

#### 4.5. KARAKTERIZACIJA GOLE GC ELEKTRODE

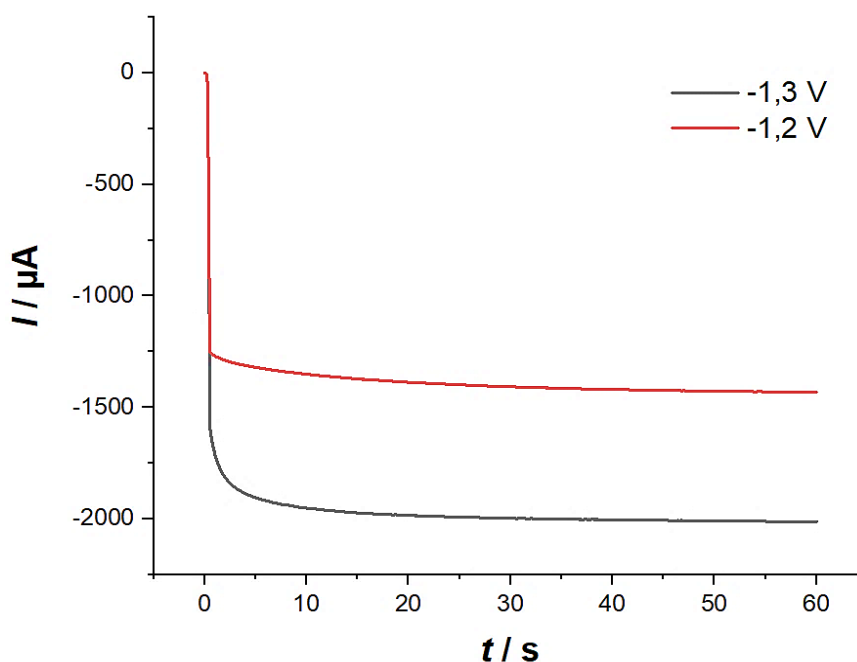
Prije procesa depozicije cinka pri  $-1,2\text{ V}$  i  $-1,3\text{ V}$  u  $2\text{ mol dm}^{-3}\text{ ZnSO}_4$  u trajanju od 15 minuta), gola GC elektroda je ispitana metodama cikličke voltametrije i kronoamperometrije kako bi se istražila njezina stabilnost i elektroaktivnost u otopini  $\text{ZnSO}_4$ .



**Slika 4.5.1.** Ciklički voltamogram zabilježen za GC elektrodu u  $2\text{ mol dm}^{-3}\text{ ZnSO}_4$  otopini,  $\nu = 50\text{ mV s}^{-1}$ .

*Slika 4.5.1* prikazuje ciklički voltamogram snimljen za голу GC elektrodu u  $2\text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{ZnSO}_4$ , uz brzinu promjene potencijala  $50\text{ mV s}^{-1}$  u rasponu od  $-0,8\text{ V}$  do  $0,8\text{ V}$ . Pri  $\approx -0,6\text{ V}$  pojavljuje se katodni strujni vrh koji odgovara redukciji  $\text{Zn}^{2+}$  iona iz otopine na površinu GC elektrode, pri čemu se cink taloži u metalnom obliku. Može se zaključiti kako reverzibilnost procesa nije dobra zbog različitog oblika krivulje u anodnom i katodnom dijelu, ali prisutnost struja i prepoznatljivih vrhova pokazuje kako je GC elektroda elektroaktivna u  $\text{ZnSO}_4$ .



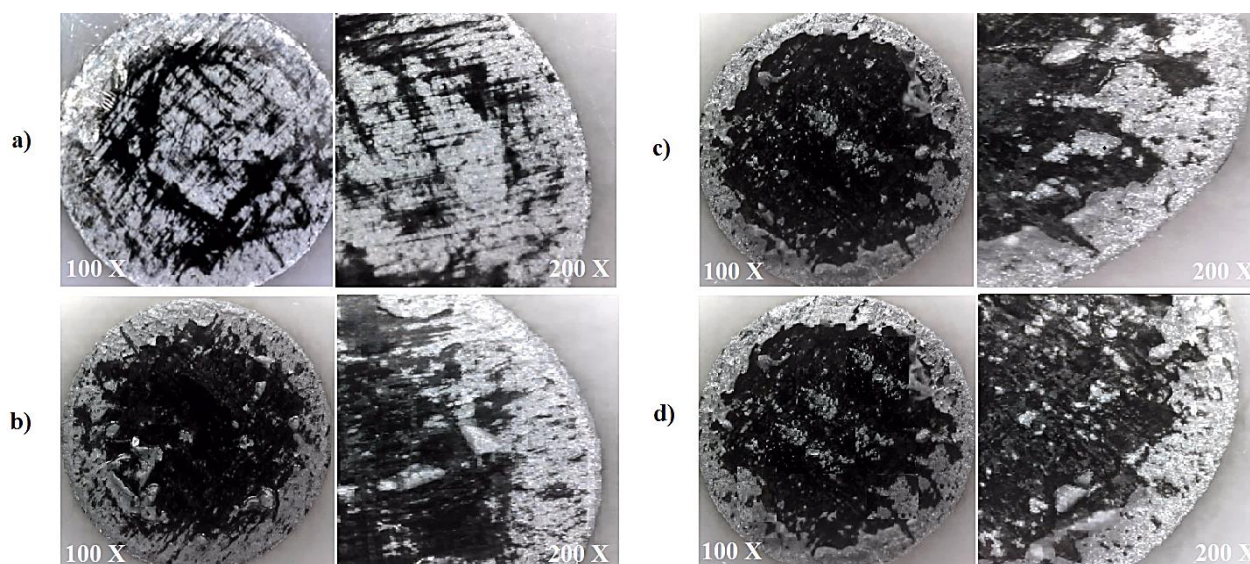


**Slika 4.5.2.** Kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom depozicije cinka na GC elektrodi u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub> pri -1,2 V i -1,3 V, t = 60 s.

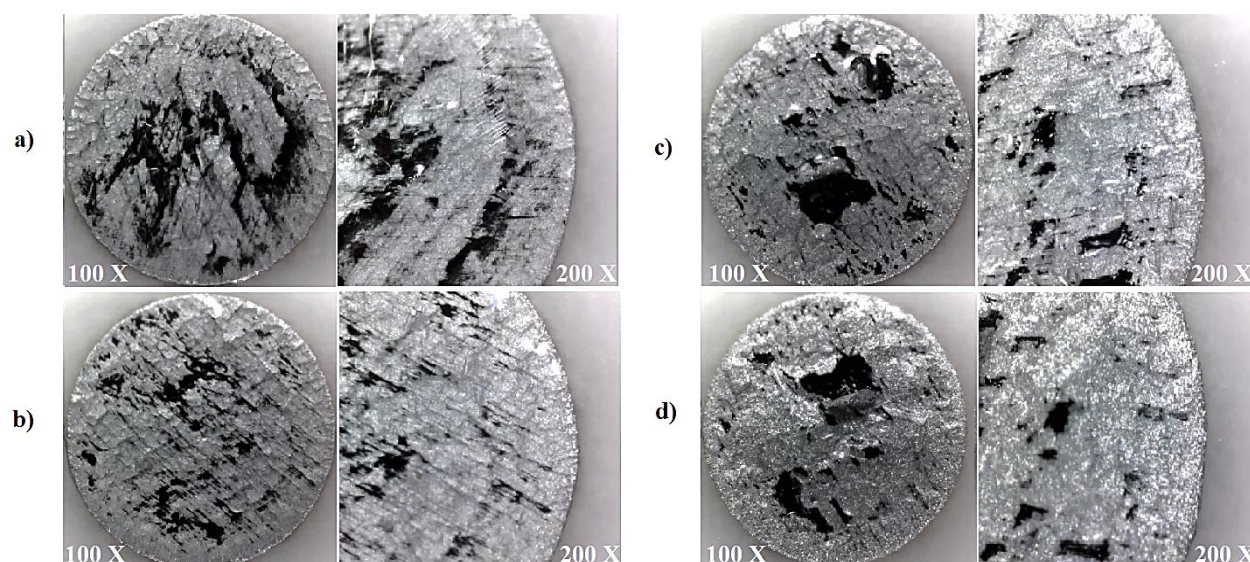
Graf na slici 4.5.2 predstavlja kronoamperometrijski odziv snimljen tijekom depozicije cinka na GC elektrodi u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>. Katodna polarizacija je provedena pri potencijalima -1,2 V i -1,3 V u trajanju od 60 sekundi, čime je ujedno provjerena i prikladnost reakcijskih uvjeta za dugotrajniju depoziciju. Na početku, struja naglo naraste, što je posljedica velike početne brzine redukcije cinka iz otopine na površinu elektrode. Nakon što sloj cinka krene pokrivati površinu GC elektrode, vrijednost struje se polako stabilizira, što se može pripisati otporu prijenosa mase. U odnosu na potencijal -1,2 V, pri -1,3 V su dobivene veće struje, odnosno proces depozicije je intenzivniji.

#### 4.6. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE ELEKTRODA GC, GC/CNT I GC/(CNT-TiO<sub>2</sub>) TIJEKOM DEPOZICIJE CINKA

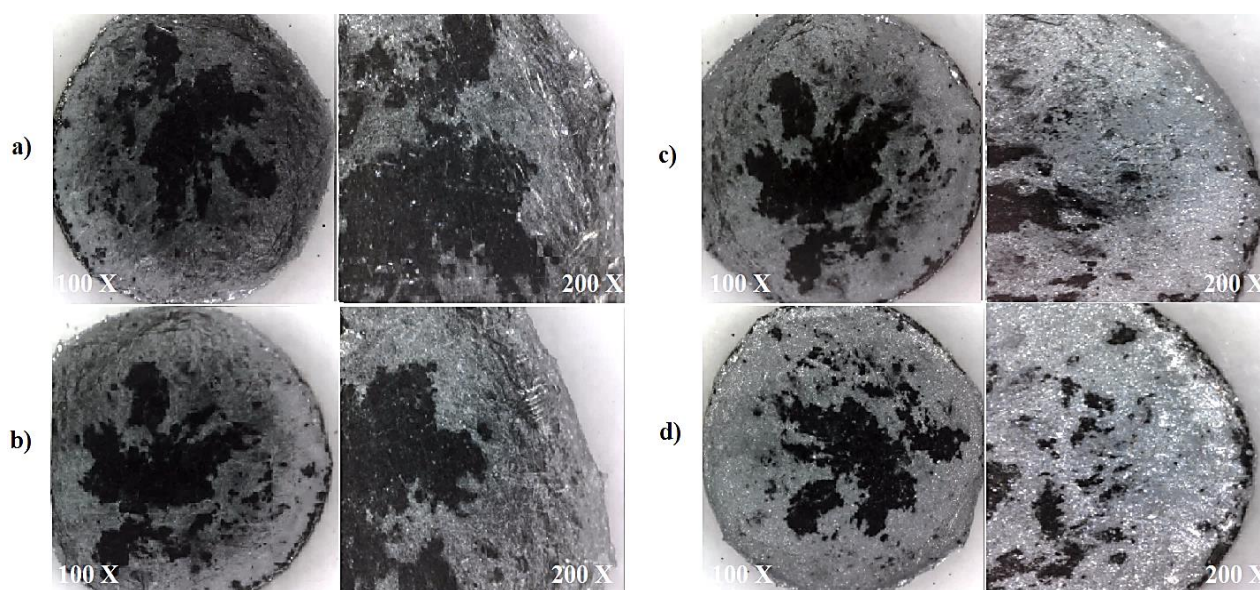
Cink je deponiran na površinu GC, GC/(rGO-CNT), odnosno GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode u trajanju od 15 minuta (bez otapanja), pri potencijalima -1,2 V i -1,3 V, a površina je tijekom depozicije analizirana uz pomoć optičkog mikroskopa.



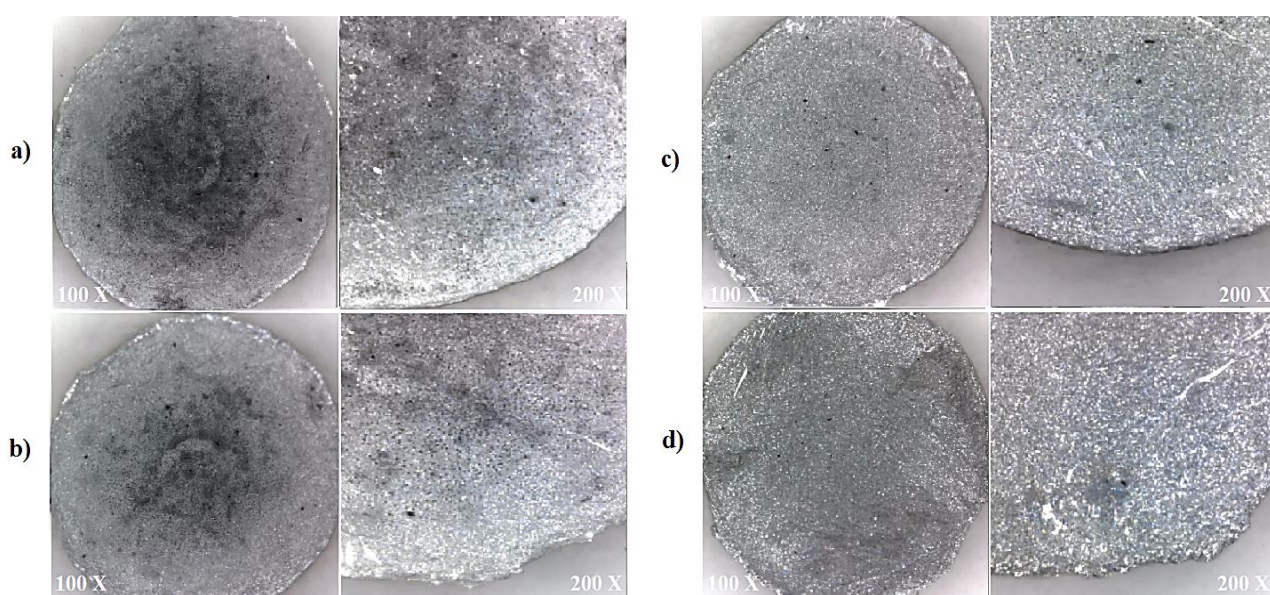
**Slika 4.6.1.** Prikazi gole GC elektrode snimljeni optičkim mikroskopom tijekom depozicije cinka pri -1,2 V a) nakon 60 s, b) nakon 120 s, c) nakon 300 s, d) nakon 900 s.



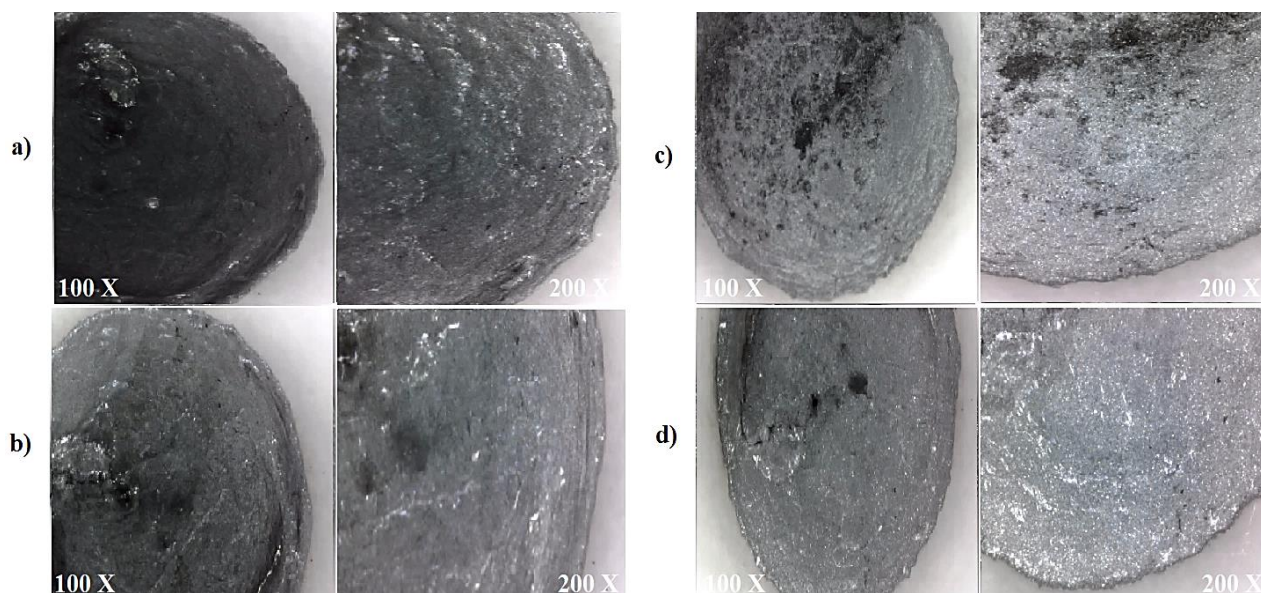
**Slika 4.6.2.** Prikazi gole GC elektrode snimljeni optičkim mikroskopom tijekom depozicije cinka pri -1,3 V a) nakon 60 s, b) nakon 120 s, c) nakon 300 s, d) nakon 900 s.



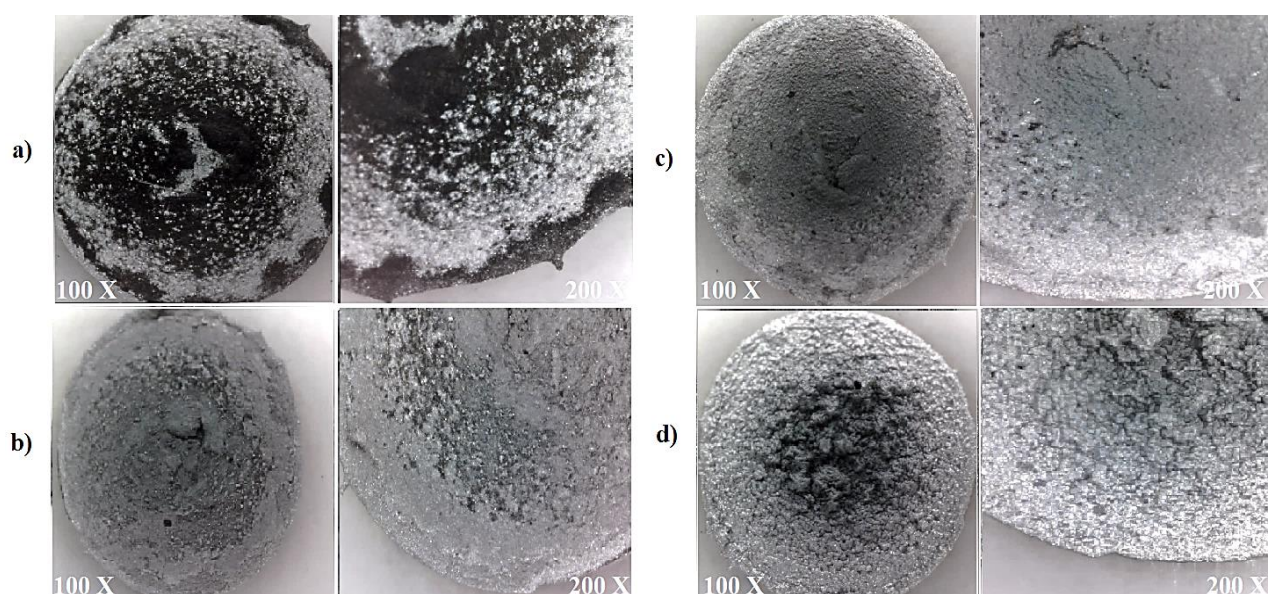
**Slika 4.6.3.** Prikazi GC/(rGO-CNT) elektrode snimljeni optičkim mikroskopom tijekom depozicije cinka pri -1,2 V a) nakon 60 s, b) nakon 120 s, c) nakon 300 s, d) nakon 900 s.



**Slika 4.6.4.** Prikazi GC/(rGO-CNT) elektrode snimljeni optičkim mikroskopom tijekom depozicije cinka pri -1,3 V a) nakon 60 s, b) nakon 120 s, c) nakon 300 s, d) nakon 900 s.



**Slika 4.6.5.** Prikazi GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode snimljeni optičkim mikroskopom tijekom depozicije cinka pri -1,2 V a) nakon 60 s, b) nakon 120 s, c) nakon 300 s, d) nakon 900 s.



**Slika 4.6.6.** Prikazi GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode snimljeni optičkim mikroskopom tijekom depozicije cinka pri -1,3 V a) nakon 60 s, b) nakon 120 s, c) nakon 300 s, d) nakon 900 s.

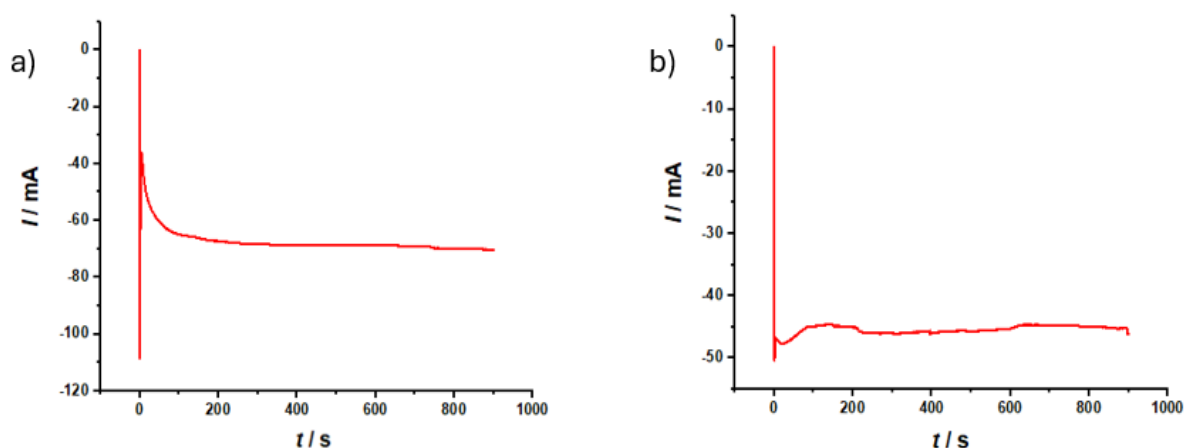
Tijekom procesa depozicije cinka na golu GC elektrodu pri -1,2 V (*slika 4.6.1*), može se uočiti kako je sloj cinka koji se stvara na površini na samom početku najravnomjerniji, a u daljnjem tijeku procesa dolazi do njegovog pucanja. Nakon 900 sekundi više cinka se dobije prema rubovima (nehomogena pokrivenost površine). S druge strane, pri -1,3 V (*slika 4.6.2*) cink se ravnomjernije i brže raspoređuje po površini te se nakon 900 sekundi dobije deblji i ujednačeniji sloj cinka. Ono što je zajedničko u oba slučaja jest da GC elektroda na kraju procesa nije prekrivena u potpunosti.

Pri potencijalu -1,2 V (*slika 4.6.3*), nešto je brže inicijalno taloženje cinka na GC/(rGO-CNT) elektrodu u odnosu na slučaj kada se primijeni potencijal -1,3 V (*slika 4.6.4*), što je vidljivo prema izraženim nepravilnim nakupinama cinka na pojedinim mjestima na površini (*slika 4.6.3 a*). Kako proces dalje teče, struktura sloja cinka je homogenija pri potencijalu -1,3 V, dok se pri -1,2 V sloj cinka širi na lokalnim dijelovima površine. Ova razlika je posebno izražena na kraju procesa; pri -1,2 V gdje dijelovi elektrode nisu prekriveni, a pri -1,3 V dolazi do potpunog prekrivanja površine.

Prilikom depozicije cinka na površinu GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode, uz iste uvjete kao u prethodnim slučajevima (*slika 4.6.5* i *slika 4.6.6*), uočavaju se promjene u morfologiji i dinamici taloženja. Uz dodatak TiO<sub>2</sub>, stvaranje sloja cinka pri -1,2 V je značajno poboljšano već u ranoj fazi procesa. Pri -1,3 V depozicija je brža i intenzivnija te su istaložene veće količine cinka, što se primjećuje prema većoj gustoći nabora na samom završetku. Dodatak TiO<sub>2</sub> u kombinaciji s CNT povoljno utječe na proces depozicije, koji postaje učinkovitiji čak i pri nižim vrijednostima potencijala.

#### 4.7. POLARIZACIJA ČELIJA $Zn||(\text{rGO-CNT})$ I $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$ METODOM KRONOAMPEROMETRIJE

Prije kronopotenciometrije,  $Zn||(\text{rGO-CNT})$  i  $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$  ćelije su polarizirane metodom kronoamperometrije pri  $-0,3$  V u vremenu od 900 sekundi (slika 4.7.1) kako bi se istaložio Zn na površini grafena. To je ujedno i relevantno za implementaciju navedenih materijala kao komponenta elektroda u realnim uvjetima, gdje je cilj da proces bude što dugotrajniji i stabilniji.



**Slika 4.7.1.** Kronoamperometrijski odziv snimljen pri  $-0,3$  V tijekom 900 sekundi a) za ćeliju  $Zn||(\text{rGO-CNT})$ , b) za ćeliju  $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$ .

Nakon inicijalnog skoka struje (početna faza taloženja cinka), njezina vrijednost se stabilizira. Može se uočiti kako je ta vrijednost nešto niža ( $\approx -47$  mA) uz prisutne blage fluktuacije u slučaju uvođenja  $\text{TiO}_2$  u sustav.

Kronoamperometrijska ( $I - t$ ) krivulja omogućuje izračun mase istaloženog cinka. Ukupan naboj ( $Q$ ) određuje se integriranjem struje u vremenskom intervalu,

$$Q = \int I(t) dt. \quad (7)$$

Integrali krivulja, koji predstavljaju količinu naboja, očitani su u programu Origin,

$$|Q_a| = 60672,08 \text{ mC} = 60,67208 \text{ C},$$

odnosno,

$$|Q_b| = 40908,50 \text{ mC} = 40,90850 \text{ C}.$$

Faradayev zakon elektrolize povezuje količinu naboja s masom istaloženog cinka,

$$m(\text{Zn}) = \frac{Q * M(\text{Zn})}{n * F}, \quad (8)$$

gdje je  $m(\text{Zn})$  masa istaloženog cinka (u gramima, g),  $Q$  količina naboja (u kulonima, C),  $M$  molarna masa cinka ( $65,38 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $n$  broj elektrona uključenih u reakciju (za cink vrijedi  $n = 2$ ) te  $F$  Faradayeva konstanta ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Uvrštavanjem vrijednosti količina naboja dobije se:

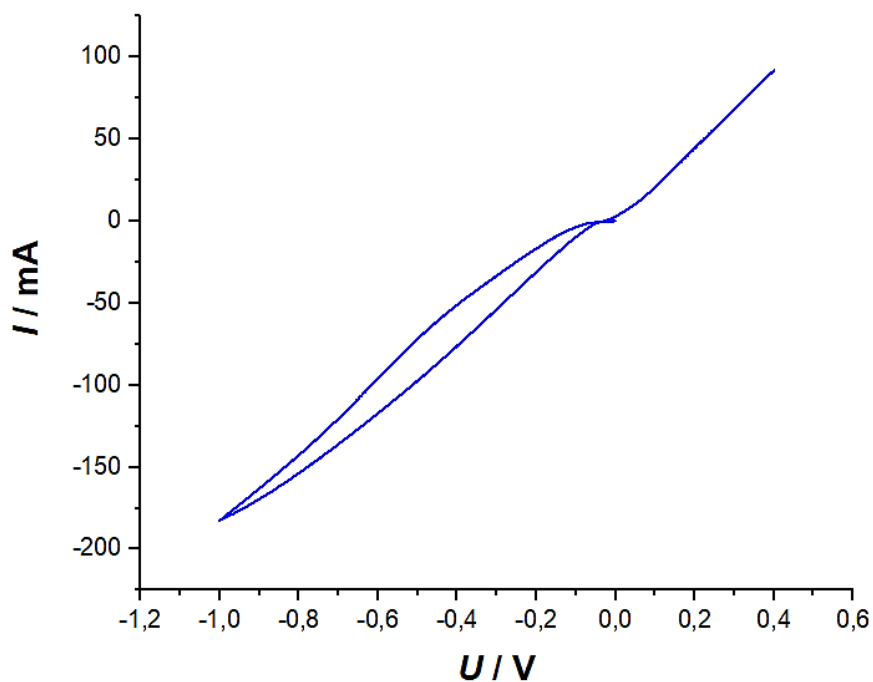
$$m_a(\text{Zn}) = \frac{Q_a * M(\text{Zn})}{n * F} = \frac{60,67208 \text{ C} * 65,38 \text{ g mol}^{-1}}{2 * 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} = 0,0206 \text{ g}, \quad (9)$$

odnosno

$$m_b(\text{Zn}) = \frac{Q_b * M(\text{Zn})}{n * F} = \frac{40,90850 \text{ C} * 65,38 \text{ g mol}^{-1}}{2 * 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} = 0,0138 \text{ g}. \quad (10)$$

Dakle, u sustavu bez  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT})$ , tijekom kronopotenciometrijskog mjerenja pri  $-0,3 \text{ V}$  u 15 minuta istaložilo se  $0,0206 \text{ g}$  cinka, dok se uz dodatak  $\text{TiO}_2$  istaložila nešto manja količina cinka,  $0,0138 \text{ g}$ .

Dodatno, za  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)$  ćeliju provedeno je ispitivanje cikličkom voltametrijom u rasponu potencijala od  $-1,0 \text{ V}$  do  $0,4 \text{ V}$ , uz brzinu promjene potencijala  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , kako bi se dodatno karakterizirao sustav prije početka taloženja/otapanja cinka. Rezultat je prikazan grafički na slici 4.7.2.



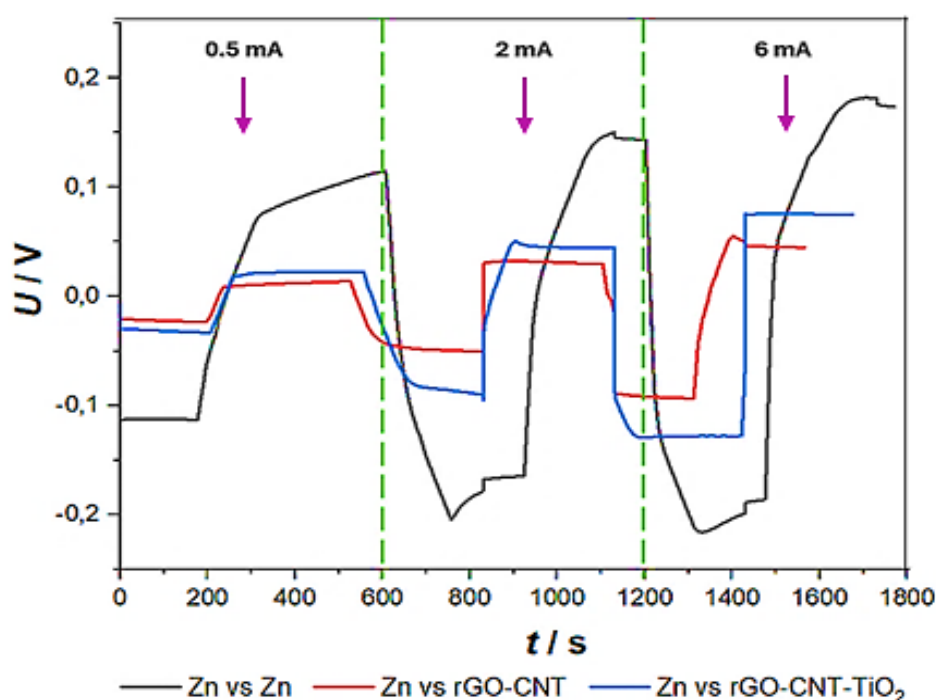
**Slika 4.7.2.** Ciklički voltamogram zabilježen za Zn||(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>),  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Iako voltamogram ne pokazuje tipične strujne vrhove, oblici anodnog i katodnog dijela krivulje ukazuju na to da se cink kontinuirano otapa i taloži u oba slučaja. Može se zaključiti kako je sustav u odabranim granicama potencijala stabilan s obzirom da nema značajnijih odstupanja u jakosti struje.



#### 4.8. ISPITIVANJE PRIREĐENIH ČELIJA $Zn||(\text{rGO-CNT})-Zn$ I $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)-Zn$ METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE

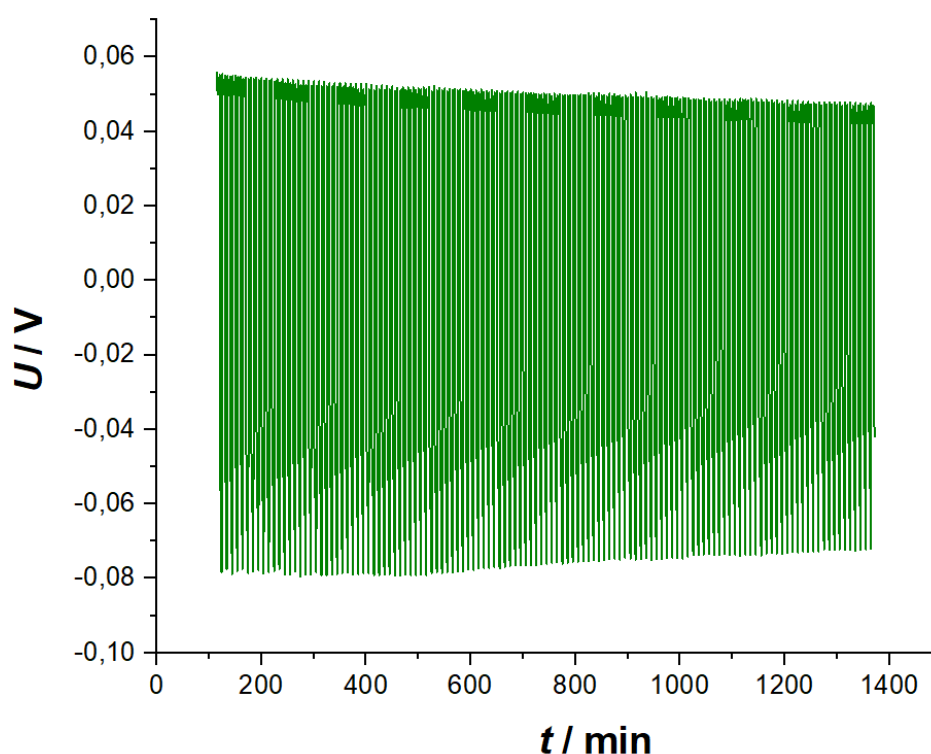
Metodom kronopotenciometrije provedeno je ispitivanje  $Zn||(\text{rGO-CNT})-Zn$  i  $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)-Zn$  ćelija pri različitim strujama, a za potrebe mjerenja sastavljena je i referentna simetrična ćelija  $Zn-Zn$ . Rezultati su prikazani grafom na slici 4.8.1. Također, ćelija  $Zn||(\text{rGO-CNT})-Zn$  ispitana je metodom kronopotenciometrije tijekom 100 ciklusa taloženja/otapanja cinka pri struji od 6 mA (graf na slici 4.8.2).



**Slika 4.8.1.** Rezultati ispitivanja simetrične ćelije  $Zn-Zn$  te priređenih ćelija  $Zn||(\text{rGO-CNT})-Zn$  i  $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)-Zn$  metodom kronopotenciometrije uz primjenu različitih struja.

Kao posljedica primijenjene negativne struje ( $-0,5$  mA), na početku dolazi do katodne polarizacije  $(\text{rGO-CNT})-Zn$  i  $(\text{rGO-CNT-TiO}_2)-Zn$  elektroda u ćeliji, pri čemu se sustavi s  $(\text{rGO-CNT})-Zn$  i  $(\text{rGO-CNT-TiO}_2)-Zn$  elektrodom brže stabiliziraju, dok referentna  $Zn-Zn$  ćelija uslijed izraženije polarizacije pokazuje veći prenapon i ne postiže stabilan potencijal u ispitivanom periodu. Kako struja raste, sve su veće razlike u ponašanju  $Zn||(\text{rGO-CNT})-Zn$  i  $Zn||(\text{rGO-CNT-TiO}_2)-Zn$  ćelija u odnosu na  $Zn-Zn$  ćeliju. Općenito vrijedi da je uz veću struju veći prenapon te time i manja učinkovitost elektrokemijske reakcije, budući da je potrebno savladati dodatnu energetska barijeru za njezino

odvijanje. Za Zn-Zn ćeliju primjetne su izraženije oscilacije napona tijekom ispitivanja. Dodatkom  $\text{TiO}_2$ , osobito pri većim strujama, stabilnije su promjene napona što znači da sustav bolje održava kapacitet. U slučaju primjene (rGO-CNT- $\text{TiO}_2$ )-Zn elektrode, dobiveni su nešto veći prenaponi u odnosu na sustav s (rGO-CNT)-Zn elektrodom.



**Slika 4.8.2.** Rezultati ispitivanja  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT})\text{-Zn}$  ćelije metodom kronopotencijometrije tijekom 100 ciklusa taloženja/otapanja cinka pri struji od 6 mA.

Periodična oscilacija napona odgovara fazama taloženja i otapanja cinka kroz cikluse, a iz grafa je vidljivo kako su ciklusi stabilni, odnosno nema značajnih odstupanja vrijednosti napona. Može se uočiti kako dolazi do blagog pada maksimalnog napona kroz cikluse, što upućuje na djelomični gubitak kapaciteta i potencijalno ograničenu dugoročnu stabilnost ćelije ovog sastava. Radni napon ćelije  $\text{Zn}||(\text{rGO-CNT})\text{-Zn}$  pri 6 mA kreće se u rasponu od -0,080 V do 0,055 V.

## 5. RASPRAVA

Tijekom eksperimentalnog dijela rada istraženo je elektrokemijsko ponašanje kompozitnih slojeva rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> uz primjenu različitih elektrokemijskih tehnika, s ciljem potencijalne primjene ovih materijala u cink-ionskim baterijama. Na početku, slojevi su ispitani u troelektrodnom sustavu (*slika 3.2*), potom je Zn deponiran 15 minuta pri -1,2 i -1,3 V na elektrode GC, GC/(rGO-CNT) i GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) te su na kraju priređene i ispitane simetrične cinkove ćelije s navedenim materijalima.

U prvom dijelu eksperimenta, koji se odnosi na redukciju slojeva u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini KCl (grafovi na *slici 4.1.1* i *slici 4.3.1*), i GO-CNT sloj i GO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj pokazuju karakterističan kapacitivni efekt na početku mjerenja u vidu naglog skoka struje. Poslije toga, dobivene su struje koje odgovaraju redukciji GO-a, a sustav se u oba slučaja stabilizira pa se može zaključiti da je uspješno provedena redukcija slojeva s ciljem povećanja njihove vodljivosti. Struja se stabilizirala na  $\approx -400 \mu\text{A}$  za rGO-CNT sloj, dok je za rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj postignuta nešto niža vrijednost ( $\approx -330 \mu\text{A}$ ). Niže struje redukcije kod rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloja ukazuju na nešto slabiju vodljivost sloja s TiO<sub>2</sub>. Mogući razlog za niže struje može biti i manja količina GO-a jer dio volumena otopine zauzima TiO<sub>2</sub> pa je samim time smanjena količina GO-a. Ispitivanja cikličkom voltametrijom u otopini KCl potvrdila su kapacitivno ponašanje oba sloja jer dobiveni voltamogram ima tipičan pravokutni oblik.

Slojevi rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> dalje su ispitani cikličkom voltametrijom u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> (grafovi na *slici 4.1.2* i *slici 4.3.2*). Dobivene su veće struje u odnosu na odzive dobivene u KCl, a voltamogrami sadrže tipične anodne i katodne strujne vrhove. Veće struje u otopini ZnSO<sub>4</sub> mogu se objasniti činjenicom da Zn<sup>2+</sup> posjeduje veću gustoću naboja u odnosu na K<sup>+</sup> pa je i količina naboja uskladištena u elektrokemijskom dvosloju s Zn<sup>2+</sup> ionima veća. Dvije korištene otopine imaju različitu pH vrijednost (za 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> pH = 3,14, a za 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl pH = 6,58), a s obzirom da se strujni vrhovi najčešće pripisuju redoks reakciji funkcionalnih kisikovih skupina koja je pH ovisna, može se zaključiti da je više izražen strujni vrh u otopini ZnSO<sub>4</sub> posljedica različite pH vrijednosti dvije otopine [65].

Iz cikličkih voltamograma zabilježenih za rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> slojeve može se odrediti količina uskladištenog naboja ( $Q$ ) prema izrazu:

$$Q = \frac{A_{CV}}{2 * v}, \quad (11)$$

gdje je  $A_{CV}$  ukupna površina cikličkog voltamograma (u A\*V) koja se može očitati u programu Origin (integral krivulje) te  $v$  brzina promjene potencijala ( $V s^{-1}$ ). Iz naboja je moguće izračunati specifični kapacitet ( $C_s$ ,  $F g^{-1}$ ) koji je izražen po masi aktivnog materijala ( $m$ , g):

$$C_s = \frac{Q}{Em}. \quad (12)$$

Slojevi rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> ispitani su metodom cikličke voltametrije u 2 mol dm<sup>-3</sup> otopini ZnSO<sub>4</sub>, uz različite brzine promjene potencijala (grafovi na *slici 4.1.3* i *slici 4.3.3*). Za proračun naboja koristi se jednadžba (11) koja povezuje ukupni naboj s površinom cikličkog voltamograma i brzinom promjene potencijala, a rezultati su prikazani u tablicama 5.1 i 5.2. U istoj tablici se nalaze i vrijednosti specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) koji su izračunati prema jednadžbi 12. Masa aktivnog materijala iznosi 0,0336 mg, a  $E = 1,6 V$ .

**Tablica 5.1.** Proračun vrijednosti uskladištene količine naboja i specifičnog kapaciteta za rGO-CNT sloj u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> (prema cikličkom voltamogramu na *slici 4.1.3*).

$v, 10^{-3} V s^{-1}$	$A_{CV}, 10^{-6} (A*V)$	$Q, mC$	$C_s, F g^{-1}$
50	311,25826	3,11	57,85
20	115,56152	2,89	53,76
10	45,39946	2,27	42,22
5	19,19733	1,92	35,71

**Tablica 5.2.** Proračun vrijednosti uskladištene količine naboja i specifičnog kapaciteta za rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloj u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> (prema cikličkom voltamogramu na *slici 4.3.3*).

$v, 10^{-3} V s^{-1}$	$A_{CV}, 10^{-6} (A*V)$	$Q, mC$	$C_s, F g^{-1}$
50	372,34288	3,72	69,20
20	145,49164	3,64	67,71
10	61,91305	3,10	57,66
5	25,00170	2,50	46,50

Uz veće brzine promjene potencijala, dobivene su veće struje, što je očekivano s obzirom da je tada i brži proces nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja, a samim time je uskladištena i veća količina naboja. Krivulje pri različitim brzinama ostaju relativno simetrične, što znači da je dobra reverzibilnost elektrokemijskih reakcija. Iz tablica 5.1 i 5.2 uočava se da količina naboja, odnosno specifični kapacitet pada sa smanjenjem brzine promjene potencijala. Prema literaturi [65], kod manjih brzina promjene potencijala očekuje se veći kapacitet, a ispitivanja se najčešće provode u rasponu brzina promjene potencijala od 10 do 500 mV s<sup>-1</sup>. Očito je da kod nižih brzina (5–50 mV s<sup>-1</sup>) koje su odabrane u ovom radu ne važi trend zabilježen u literaturi.

Depozicija Zn na elektrode GC/(rGO-CNT) i GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) ispitana je metodama cikličke voltametrije (grafovi na *slici 4.2.1* i *slici 4.4.1*) i kronoamperometrije (grafovi na *slici 4.2.2* i *slici 4.4.2*) u 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> pri različitim potencijalima u rasponu od -1,0 V do -1,3 V. Uz dodatak TiO<sub>2</sub>, dobivene su veće struje u cikličkom voltamogramu, što može biti posljedica veće poroznosti rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloja. Na veću poroznost ukazuju i veće vrijednosti specifičnih kapaciteta zabilježene za ovaj sloj (tablica 5.1 i 5.2). Veća poroznost osigurava veću površinu dostupnu za depoziciju, što će rezultirati većom masom cinka. Stoga, u slučaju GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode postoji mogućnost da se Zn deponira u dubini sloja, a ne samo na površini. Kronoamperometrijska mjerenja pri različitim potencijalima također pokazuju da su struje depozicije cinka veće kod GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode. S obzirom da se tijekom kronoamperometrijske depozicije Zn postiže konstantna vrijednost struje može se zaključiti da je proces kinetički kontroliran, naime kod difuzijske kontrole dolazi do pada struje u vremenu što nije slučaj u provedenim ispitivanjima.

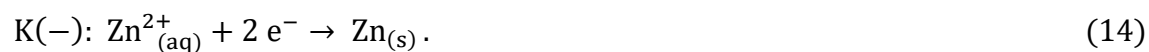
Kako bi se istaložila veća količina Zn na površini, odabrani su potencijali -1,2 V i -1,3 V pri kojima je provedena depozicija Zn na golu GC elektrode te GC/(rGO-CNT) i GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode u trajanju od 15 minuta. Depozicija na golu GC elektrode (*slika 4.6.1* i *slika 4.6.2*) rezultirala je najmanje ujednačenim slojem cinka. Proces depozicije Zn na GC/(rGO-CNT) elektrode (*slika 4.6.3* i *slika 4.6.4*) i GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode (*slika 4.6.5* i *slika 4.6.6*) ima sličan trend, no uz dodatak TiO<sub>2</sub>, sloj Zn je nešto homogeniji što se uočava već pri nižem potencijalu. Homogeni rast sloja cinka bitan je iz razloga što pri tim uvjetima neće doći do rasta dendrita. Naime, formiranje dendrita dovodi do kratkog spoja u bateriji te znatno smanjuje njezin radni vijek [48]. U dosadašnjim ispitivanjima se pokazalo da grafen može osigurati homogen

rast cinka [48, 66]. TiO<sub>2</sub> nije vodljiv pa će stoga povećati otpor grafena i usporiti rast Zn, a usporavanje brzine reakcije također dovodi do homogenog rasta Zn. Tu je bitno za napomenuti da, bez obzira što TiO<sub>2</sub> povećava otpor sloja, povećana je površina dostupna za rast cinka tako da je u konačnici ukupna struja zabilježena za rast cinka na rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> sloju veća u odnosu na struju zabilježenu za rast cinka na rGO-CNT sloju.

Anodni i katodni procesi koji se odvijaju u cink-ionskim baterijama ključni su za razumijevanje njihove učinkovitosti. Na anodi cink se oksidira,



elektroni teku prema katodi, gdje se odvija redukcija Zn<sup>2+</sup> iona pri čemu se metalni Zn taloži na katodi,



Tijekom ispitivanja simetričnih cinkovih ćelija izmjenjuje se polaritet elektroda.

Sastavljene ćelije Zn||(rGO-CNT) i Zn||(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) najprije su polarizirane metodom kronoamperometrije pri -0,3 V tijekom 15 minuta kako bi se na rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> slojevima istaložio cink (*slika 4.7.1*). Integracijom dobivenih (*I* – *t*) krivulja određena je količina naboja, odnosno preko Faradayevog zakona masa istaloženog Zn. Na rGO-CNT elektrodi istaložilo se 0,0206 g cinka, dok se na rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> elektrodi istaložilo 0,0158 g. Dodatak TiO<sub>2</sub> pri ovim uvjetima smanjuje količinu istaloženog Zn, dok je kod ispitivanja u troelektrodnom sustavu dodatak TiO<sub>2</sub> povećao količinu Zn. U dvoelektrodnom sustavu Zn se taloži na grafenski papir, dok se u troelektrodnom sustavu taloži na grafenski sloj formiran na GC elektrodi. Debljina papira je veća u odnosu na debljinu sloja pa je razlika u njihovim otporima utjecala na količinu istaloženog cinka. U slučaju grafenskog papira, naneseći volumen je 6 mL na 7,07 cm<sup>2</sup> dok je u slučaju GC elektrode naneseći 10 μL na 0,07 cm<sup>2</sup>. Iz navedenog proizlazi da je debljina papira oko 6 puta veća od debljine sloja na GC elektrodi.

Priredene simetrične ćelije Zn||(rGO-CNT)-Zn i Zn||(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>)-Zn su ispitane uz različite struje i uspoređene s referentnom Zn-Zn ćelijom (*slika 4.8.1*). Rezultati ukazuju na to kako sustavi s (rGO-CNT)-Zn i (rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>)-Zn elektrodama pokazuju manje prenapone pri različitim opterećenjima u odnosu na referentnu ćeliju s dvije Zn elektrode. Zbog većeg otpora (rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>)-Zn elektrode, dobiveni su nešto veći prenaponi kod ove elektrode u odnosu na sustav s (rGO-CNT)-Zn elektrodom.

Ćelija Zn||rGO-CNT-Zn ispitana je tijekom 100 ciklusa taloženja/otapanja cinka pri struji od 6 mA (*slika 4.8.2*), a rezultati pokazuju kako su ciklusi stabilni te da s vremenom dolazi do blagog pada prenapona. Pad prenapona je vjerojatno posljedica toga što materijal rGO-CNT elektrode tijekom otapanja/taloženja cinka postaje sve porozniji uslijed čega raste stvarna površina elektrode. S obzirom da nije došlo do kratkog spoja može se zaključiti da nije došlo do formiranja dendrita [67].

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom eksperimentalnom radu razvijena je i ispitana kompozitna anoda bazirana na reduciranom grafenovom oksidu (rGO) i metalnom cinku (Zn), s ciljem unaprjeđenja osnovnih karakteristika sustava za pohranu energije.

U troelektrodnom sustavu uspješno je provedena redukcija slojeva GO-CNT i GO-CNT-TiO<sub>2</sub> na GC elektrodi, pri čemu je grafenov oksid (GO) preveden u rGO te su dobiveni slojevi rGO-CNT i rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> koji pokazuju dobro kapacitivno ponašanje. U otopini 2 mol dm<sup>-3</sup> ZnSO<sub>4</sub> dobivene su veće struje u odnosu na struje zabilježene u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> KCl, a dobiveni voltamogrami sadrže tipične strujne vrhove koji su rezultat redoks reakcije funkcionalnih skupina na grafenu. Depozicija cinka na GC/(rGO-CNT) i GC/(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) elektrode u troelektrodnom sustavu pokazala je kako dodatak TiO<sub>2</sub> doprinosi većoj količini istaloženog cinka, i to vjerojatno zbog veće poroznosti sloja. Depozicija cinka u oba slučaja je kinetički kontrolirana s obzirom da se tijekom kronoamperometrijske depozicije Zn postiže konstantna vrijednost struje.

U dvoelektrodnom sustavu uspješno je istaložen cink na površinu rGO-CNT, odnosno rGO-CNT-TiO<sub>2</sub> grafenskog papira. U sustavu Zn||(rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>) istaložila se nešto manja količina cinka u odnosu na Zn||(rGO-CNT), što je suprotno rezultatima dobivenim u troelektrodnom sustavu. Naime, cink se taloži na grafenskom papiru koji je deblji u odnosu na sloj na GC elektrodi u troelektrodnom sustavu, a razlika u otporu papira i sloja rezultira različitim brzinom taloženja cinka. Sastavljene simetrične ćelije s (rGO-CNT)-Zn i (rGO-CNT-TiO<sub>2</sub>)-Zn elektrodama pokazale su niže prenapone u odnosu na referentnu Zn-Zn ćeliju. Ćelija Zn||(rGO-CNT)-Zn pokazala je stabilnost tijekom 100 ciklusa otapanja/taloženja cinka pri čemu nije došlo do formiranja dendrita. Blagi pad prenapona može se povezati s promjenama u strukturi grafena.



## 7. LITERATURA

- [1] Shahzad, U. (2012). The Need for Renewable Energy Sources. *ITEE Journal, International Journal of Information Technology and Electrical Engineering*, Vol. 4, 16-19.
- [2] Jakovac, P. (2010). Važnost električne energije i osvrt na reformu elektroenergetskog sektora u Europskoj uniji i Republici Hrvatskoj. Ekonomski fakultet Sveučilišta u Rijeci.
- [3] Grgur, B. N. (2015). Alternativni izvori energije: Principi konverzije i skladištenja. Inženjersko društvo za koroziju, Beograd, str. 104-110.
- [4] Badwal, S. P. S., Giddey, S. S., Munnings, C., Bhatt, A. I., Hollenkamp, A. F. (2014). Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry*, Vol. 2.
- [5] Tong, Y. (2023). Feasibility analysis of replacing lithium-ion battery with aqueous zinc-ion battery. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, Vol. 32, 108-114.
- [6] Ljubek, G., Kraljić Roković, M. (2019). Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, Vol. 68, 507-520.
- [7] Zhou, X., Ruan, T., Xu, J., Li, C., Huang, S., Zhou, J., Lu, S., Song, R., Li, R. (2024). Host-design strategies of zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries. *RSC Advances*, Vol. 14, 23023-23036.
- [8] Hooch Antink, W., Choi, Y., Seong, K.-d., Kim, J. M., Piao, Y. (2018). Recent Progress in Porous Graphene and Reduced Graphene Oxide-Based Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices. *Adv. Mater. Interfaces*, Vol. 5, 1701212.
- [9] <https://www.renhotecev.com/blog/what-is-electrical-energy-storage.html>, pristup 11. kolovoza 2024.
- [10] Behabtu, H., Messagie, M., Coosemans, T., Berecibar, M., Fante, K., Alem, A., Van Mierlo, J. (2020). A Review of Energy Storage Technologies' Application Potentials in Renewable Energy Sources Grid Integration. *Sustainability*, Vol. 12, 10511.

- [11] Riaz, A., Sarker, M., Md Saad, M. H., Mohamed, R. (2021). Review on Comparison of Different Energy Storage Technologies Used in Micro-Energy Harvesting, WSNs, Low-Cost Microelectronic Devices: Challenges and Recommendations. *Sensors*, Vol. 21, 5041.
- [12] Linden, D., Reddy, T. B. (2002). *Handbook of batteries (3rd ed.)*. McGraw-Hill, SAD, Chapter 1.
- [13] Moura, S. (2011). *Techniques for Battery Health Conscious Power Management via Electrochemical Modeling and Optimal Control*. University of California, Berkeley, SAD.
- [14] Romić J. (2022). Karakterizacija hibridnog superkondenzatora s rGO/cink anodom. Diplomski rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, str. 10-11.
- [15] <https://neutrinomobile.hr/blog/alkalne-baterije>, pristup 14. kolovoza 2024.
- [16] Winter, M., Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, Vol. 104, 4245-4269.
- [17] <https://testbook.com/physics/supercapacitor>, pristup 16. kolovoza 2024.
- [18] Ozkan, S., Dedeoglu, A., Karadas Bakirhan, N., Özkan, Y. (2019). Nanocarriers Used Most in Drug Delivery and Drug Release: Nanohydrogel, Chitosan, Graphene, and Solid Lipid. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 16, 481-492.
- [19] <https://www.pixelsquid.com/png/graphene-structure>, pristup 17. kolovoza 2024.
- [20] <https://www.appliedgraphenematerials.com/who-are-agm/what-is-graphene/>, pristup 18. kolovoza 2024.
- [21] Li, M., Yin, B., Gao, C., Guo, J., Zhao, C. (2023). Graphene: Preparation, tailoring, and modification. *Exploration*, Vol. 3, 20210233.
- [22] Alwan, S. H., Omran, A. A., Naser, D. K., Ramadan, M. F. (2023). A Mini-Review on Graphene: Exploration of Synthesis Methods and Multifaceted Properties. *Eng. Proc.*, Vol. 59, 226.
- [23] Abbas, Q., Shinde, P., Abdelkareem, M., Alami, A. H., Mirzaeian, M., Yadav, A., Olabi, A. G. (2022). Graphene Synthesis Techniques and Environmental Applications. *Materials*, Vol. 15, 7804.

- [24] Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R., Ullah Khan, A. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, Vol. 3, 100163.
- [25] Dasari, B. L., Nouri, J. M., Brabazon, D., Naher, S. (2017). Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, Vol. 140, 766-778.
- [26] <https://infinitalab.medium.com/the-wonders-and-limitations-of-graphene-40bb947856de>, pristup 18. Kolovoza 2024.
- [27] <https://www.toppr.com/guides/chemistry/carbon-and-its-compounds/graphite/>, pristup 19. kolovoza 2024.
- [28] Park, S., Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology*, Vol. 4, 217–224.
- [29] <https://geek.hr/znanost/clanak/zasto-je-grafen-donio-znanstvenicima-nobelovu-nagradu/>, pristup 19. kolovoza 2024.
- [30] <https://graphenstone-ecopaints.store/what-is-graphene-technology/>, pristup 19. kolovoza 2024.
- [31] Gurzęda, B., Boulanger, N., Jørgensen, M. R. V., Kantor, I., Talyzin, A. V. (2024). Graphite oxide by “chlorate route” oxidation without HNO<sub>3</sub>: Does acid matter? *Carbon*, Vol. 221, 118899.
- [32] <https://www.etsn.eu/node/292>, pristup 19. kolovoza 2024.
- [33] Chua, C. K., Pumera, M. (2013). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 43, 291-312.
- [34] Songfeng P., Hui-Ming C. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, Vol. 50, 3210-3228.
- [35] Sun, L. (2019). Structure and Synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, 2251-2260.
- [36] Wei, J., Vo, T., Inam, F. (2015). Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. *RSC Adv*, Vol. 5, 73510-73524.

- [37] Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X., Papadakis, R., Jafri, S. H. M., Li, H. (2022). Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide- Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*, Vol. 15, 1012.
- [38] Dreyer, D., Park, S., Bielawski, C., Ruoff, R. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev*, Vol. 39, 228-240.
- [39] Mombeshora, E. T., Muchuweni, E. (2023). Dynamics of reduced graphene oxide: synthesis and structural models. *RSC Advances*, Vol. 13, 17633–17655.
- [40] Tarcan, R., Todor-Boer, O., Petrovai, I., Leordean, C., Astilean, S., Botiz, I. (2020). Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 8, 1198.
- [41] <https://graphene.ltd/the-difference-between-graphene-oxide-and-graphene/>, pristup 20. kolovoza 2024.
- [42] Shalaby, A. S. A., Nihtianova, D., Markov, P., Dimitriev, Y. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*, Vol. 47, 291-295.
- [43] Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, Vol. 1, 31-47.
- [44] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/30#section=Description>, pristup 22. kolovoza 2024.
- [45] <https://www.xometry.com/resources/materials/what-is-zinc/>, pristup 22. kolovoza 2024.
- [46] Changgang L., Xudong Z., Wen H., Guogang X., Rong S. (2020). Cathode materials for rechargeable zinc-ion batteries: From synthesis to mechanism and applications. *Journal of Power Sources*, Vol. 449, 227596.
- [47] Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang W., Alshareef H. N. (2019). Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 135, 58-84.

- [48] Thieu, N. A., Li, W., Chen, X., Hu, S., Tian, H., Tran, H. N. N., Li, W., Reed, D. M., Li, X., Liu, X. (2023). An Overview of Challenges and Strategies for Stabilizing Zinc Anodes in Aqueous Rechargeable Zn-Ion Batteries, *Batteries*, Vol. 9, pt. 41
- [49] Pam, M. E., Yan, D., Yu, J., Fang, D., Guo, L., Li, X. L., Li, T. C., Lu, X., Ang, L. K., Amal, R., Han, Z. (2021). Microstructural Engineering of Cathode Materials for Advanced Zinc-Ion Aqueous Batteries. *Advanced Science*, Vol. 8, 2002722.
- [50] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ti/index.html>, pristup 21. kolovoza 2024.
- [51] <https://www.metalsupermarkets.com/what-is-titanium/>, pristup 21. kolovoza 2024
- [52] Nasir A., Khalid S., Yasin T., Mazare A. (2022). A Review on the Progress and Future of TiO<sub>2</sub>/Graphene Photocatalysts. *Energies*, Vol. 15, 6248.
- [53] Kurc, B., Siwińska-Stefańska, K., Jakóbczyk, P., Jesionowski, T. (2016). Titanium dioxide/graphene oxide composite and its application as an anode material in non-flammable electrolyte based on ionic liquid and sulfolane. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 20, 1971–1981.
- [54] Aqel, A., El-Nour, K. M. A., Ammar, R. A., Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 5, 1-23.
- [55] <https://testbook.com/chemistry/carbon-nanotubes>, pristup 22. kolovoza 2024
- [56] Yammine, P., El-Nakat, H., Kassab, R., Mansour, A., Khoury, B. E., Koumeir, D., Matar, Z., Chmayssem, A. (2024). Recent Advances in Applied Electrochemistry: A Review. *Chemistry*, Vol. 6, 407-434.
- [57] Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [58] Rezaei, B., Irannejad, N. (2019). Electrochemical detection techniques in biosensor applications. *Electrochemical biosensors*, Vol. 1, 11-43.
- [59] Educator's Reference Guide for Electrochemistry (2000). Pine Instrument Company, Grove City.
- [60] Kraljić Roković, M. *Elektrokemijsko inženjerstvo*, interni materijali, FKIT, Zagreb.

- [61] Metikoš-Huković, M. (2000). *Elektrokemija*. FKIT, Sveučilište u Zagrebu, str. 315-336.
- [62] <https://www.gamry.com/electrochemistry-applications/cv-cyclic-voltammetry/>, pristup 24. kolovoz 2024.
- [63] Zoski, C. G. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam. str. 843-844.
- [64] <https://ocw.snu.ac.kr/sites/default/files/NOTE/2%20week.pdf>, pristup 26. kolovoza 2024.
- [65] Sačer, D. (2018). Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb
- [66] Mu, Y., Li, Z., Wu, B., Huang, H., Wu, F., Chu, Y., Zou, L., Yang, M., He, J., Ye, L., Han, M., Zhao, T., Zeng, L. (2023). 3D hierarchical graphene matrices enable stable Zn anodes for aqueous Zn batteries. *Nature Communications*, Vol. 14, 4205.
- [67] Zuo, Y., Wang, K., Pei, P., Wei, M., Liu, X., Xiao, Y., & Zhang, P. (2021). Zinc dendrite growth and inhibition strategies. *Materials Today Energy*, Vol. 20, 100692.

## 8. PRILOZI

### 8.1. POPIS SIMBOLA

- $A$  – površina elektrode,  $m^2$
- $A_{CV}$  – površina cikličkog voltamograma,  $A \cdot V$
- $C$  – kapacitet, F
- $C_{dl}$  – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F
- $C_s$  – specifični kapacitet  $F g^{-1}$
- $c, c_{ox}, c_{red}$  – množinska koncentracija (elektroaktivne vrste),  $mol dm^{-3}$
- $D$  – difuzijski koeficijent,  $m^2 s^{-1}$
- $E$  – potencijal, V
- $E^0$  – standardni elektrodni potencijal, V
- $E_{kon}$  – konačni potencijal, V
- $E_{poč}$  – početni potencijal, V
- $E_{p,a}$  – potencijal anodnog strujnog vrha, V
- $E_{p,k}$  – potencijal katodnog strujnog vrha, V
- $F$  – Faradayeva konstanta,  $96\,485 C mol^{-1}$
- $I$  – jakost struje, A
- $j$  – gustoća struje,  $A m^{-2}$
- $j_0$  – gustoća struje izmjene,  $A m^{-2}$
- $M$  – molarna masa,  $g mol^{-1}$
- $m$  – masa, g
- $n$  – broj elektrona uključenih u elektrokemijsku reakciju
- $Q$  – naboj, C
- $R$  – opća plinska konstanta,  $8,314 J K^{-1} mol^{-1}$

- $R$  – otpor,  $\Omega$
- $R_s$  – otpor elektrolita,  $\Omega$
- $T$  – termodinamička temperatura, K
- $t$  – vrijeme, s
- $U$  – napon, V
- $V$  – volumen otopine, L
- $v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{mV s}^{-1}$
- $\alpha$  – koeficijent prijenosa
- $\gamma$  – masena koncentracija,  $\text{g L}^{-1}$
- $\eta$  – prenapon, V
- $\tau$  – prijelazno vrijeme, s

## 8.2. POPIS SKRAĆENICA

- CNT – ugljikove nanocijevi (eng. *carbon nanotubes*)
- CVD – kemijska depozicija iz parne faze (eng. *chemical vapor deposition*)
- GC – staklasti ugljik (eng. *glassy carbon*)
- GO – grafenov oksid
- IR – infracrveno zračenje
- LIB – litij-ionske baterije
- NiMH – nikal-metal-hidrid baterije
- rGO – reducirani grafenov oksid
- ZKE – zasićena kalomel elektroda



## 9. ŽIVOTOPIS

Mario Žderić [REDACTED] Nakon završene opće gimnazije u Srednjoj školi fra Andrije Kačića Miošića u Pločama, 2018. godine upisuje studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručni praktični dio nastave odradio je 2022. godine u Centralnom ispitnom laboratoriju u INA d.d. U rujnu iste godine, obranio je završni rad na temu „Numeričke metode za rješavanje nelinearnih jednadžbi“ pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Erne Begović Kovač te time stekao akademski naziv „sveučilišni prvostupnik kemijskog inženjerstva“. Studij nastavlja na diplomskom studiju Kemijskog inženjerstva (2022.-2024.), a opredjeljuje se za modul Kemijske tehnologije i proizvodi.