

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aleksandra S. Popović

**SINTEZA NOVIH KOMPOZITNIH  
MATERIJALA NA BAZI UGLJENIČNE  
TKANINE-POLIPIROLA-SREBRO-HLORIDA  
KAO PUNJIVIH KATODA ZA SISTEME NA  
BAZI MAGNEZIJUMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandra S. Popović

**SYNTHESIS OF NEW COMPOSITE  
MATERIALS BASED ON CARBON FELT-  
POLYPYRROLE-SILVER-CHLORIDE AS  
RECHARGEABLE CATHODES FOR  
MAGNESIUM-BASED SYSTEMS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

## **Mentor:**

---

**Dr Branimir N. Grgur, redovni profesor,**  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

## **Članovi komisije:**

---

**Dr Jelena Bajat,**  
redovni profesor Univerziteteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

**Dr Milica Gvozdenović,**  
redovni profesor Univerziteteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

**Dr Ana Janković,**  
naučni savetnik Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta

---

**Dr Branimir Jugović,**  
naučni savetnik Institut tehničkih nauka SANU

Datum odbrane: \_\_\_\_ \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ god.

## Zahvalnica

*Kao prvo, ogromnu i iskrenu zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Branimiru N. Grguru. Hvala Vam na strpljivosti, posvećenosti i stručnosti, kao i pružanju mogućnosti da zakoračim u svet elektrohemije i korozije. Vi ste ne samo oblikovali moj akademski put, već me i inspirisali na ličnom nivou. Zahvalna sam Vam na svim savetima, kritikama, na uloženom trudu i ogromnom poverenju koje mi ukazujete iz dana u dan i naporu koji ulažete da od mene napravite kvalitetnog naučnika i nastavnika.*

*Članovima komisije, prof. dr Jeleni Bajat, prof. dr Milici Gvozdenović, dr Ani Janković i dr Branimiru Jugoviću, zahvaljujem se na korisnim sugestijama i ispravkama koje su doprinele oblikovanju ovog rada. Posebno veliku zahvalnost dugujem prof. Jeleni Bajat, šefu Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko – metalurškog fakulteta, za veliki doprinos mom akademskom razvoju. Hvala Vam na svemu što ste učinili za mene, za svaku reč stručnosti i topline koje su doprinele da se osećam prihvaćenim i ravnopravnim članom našeg malog elektrohemijskog kolektiva.*

*Dr Lazaru Rakočeviću, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, prof. dr Đorđu Janačkoviću, docentu dr Vuku Radmiloviću i višem naučnom saradniku dr Željku Radovanoviću zahvaljujem na velikodušnoj pomoći pri karakterizaciji materijala.*

*Dragom prijatelju, prof. dr Milanu Milivojeviću zahvaljujem se na izuzetno vrednim lekcijama o životu i nauci. Dugujem Vam zahvalnost za sve situacije kada sam iz trenutaka najveće nesigurnosti dobijala neopisivu snagu i veru u Boga i život. Hvala Vam za svaki prijateljski savet i što ste mi podsetnik kakav, pre svega čovek, želim da budem.*

*Dragim koleginicama Mariji Milošević, Jeleni Gojgić, Milici Stojković i kolegi Đorđu Ogrizoviću neizmerno hvala na strpljenju i ohrabivanju u veoma važnim momentima tokom realizacije ove doktorske disertacije, kao i divnom prijateljstvu koje traje još od studentskih dana.*

*Glavnom “krivcu” zbog kog sam upisala doktorske studije, prof. dr Vladimiru Pavičeviću veliko hvala na inspiraciji, mentorstvu i neizmernom doprinosu mom obrazovnom putu.*

*Želim izraziti iskrenu zahvalnost svim zaposlenima na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Vaša podrška, kolegijalnost i razumevanje su bili ključni za moj profesionalni razvoj. Posebnu zahvalnost želim uputiti koleginicama, docentu dr Mili Krstajić Pajić i Lidiji Petrov Pavić Hvala ti, draga Mila na smernicama tokom zajedničkog rada sa studentima koje su mi bile neizmerno dragocene. Draga Lidija, Vaša iskrenost, toplina i svaki zagrljaj su mi pružili osećaj majčinske topline u poslovnom okruženju.*

*Dr Nejc Hodniku, dr Milutinu Smiljaniću i svim zaposlenima na Laboratoriji za elektrokatalizu Nacionalnog Instituta za hemiju u Sloveniji hvala na izuzetno vrednom iskustvu tokom tromesečnog usavršavanja u vašoj instituciji. Vaša posvećenost i stručnost su mi omogućili ne samo sticanje novih znanja već i proširenje vidika u nauci, čineći ovo iskustvo izuzetno vrednim za moj profesionalni razvoj.*

*Svim mojim prijateljima, dragim mojim Hančanima i mom jugu, dragim studentima, želim izraziti neizmernu zahvalnost za безусловnu ljubav i ohrabrenje koje mi pružate, podstičući me da koračam hrabro napred. Posebno bih se zahvalila mojoj Kristini i Tomici, čija razumevanja i slušanja tokom svih ovih godina predstavljaju neprocenjivu podršku. Mojim najbližima, Radi, Ljubeniki, Goranu, Ljilji, Andrei, Marku, Sunčici, Milošu, Dejanu, Ljiljani, Jeleni, Jovanu, Jasmini, Nikoli i Dekiju, upućujem veliko hvala što ste u mom životu i što me podržavate. Vaša prisutnost je poput svetla koje osvetljava tamne dane, a vaši osmesi su začim retkim trenucima odmora. Ovo iskreno hvala nije samo rečenica, već odraz dubokog poštovanja i zahvalnosti prema svakom od vas. Vaša podrška čini svaki korak vrednim, i radujem se nastavku zajedničkog puta.*

*Dragi deda Zoki, reči ne mogu dovoljno izraziti zahvalnost koju osećam prema Tebi. Tvoja čuvana rakija, ta tečnost koja nosi Tvoj duh i majstorstvo, bila je ključna da upišem Tehnološko-metalurški fakultet. Iako danas nismo zajedno da proslavimo ovaj veliki trenutak, Tvoja prisutnost se oseća kroz uspomene koje čuvamo u srcima. Nakon odbrane, svaki gutljaj tvoje čuvene rakije, u kom će gosti uživati, biće kao susret s Tvojom dušom.*



*Draga mama, hvala Ti što si moja stena. Hvala Ti što si uvek mene stavljala ispred sebe i što si u trenucima svog najvećeg bola umela i znala da brišeš suze sa mog lica, da se osmehuješ iako Ti se srce cepalo i da mi budeš vetar u leđa. Hvala Ti što si me ohrabivala da ću uspeti čak i u danima kada je uspeh bio preživeti još jedan dan. Tvoja neizmerna žrtva za porodicu je neprocenjiva, i beskrajno sam Ti zahvalna na svemu.*

*Dragi tata, hvala Ti na podršci, smehu i razumevanju, hvalati što si pristao da umesto unučića, samo trenutno, u rukama držiš moju disertaciju. Hvala Ti što si uprkos tvrdom balkanskom temperamentu prihvatio i nešto drugačiju ćerku.*

*Draga sestro, moja Gago, Tvoje "ne dramati" s kauča bilo je moje uporište. Sada vidim da su Tvoje reči bile ohrabrenje koje mi je trebalo i da si mnogo bolje od mene sagledavala rešenje. Hvala Ti na strpljenju, podršci i slušanju mojih drama, koje su sada postale deo uspešne priče.*

*Na kraju, ovu disertaciju posvećujem roditeljima Suzani i Slaviši. Beskrajno sam zahvalna na svemu što ste učinili za mene. Hvala Vam za svaku reč ohrabrenja, za svaku životnu lekciju. Uvek uz mene, Vi ste ti koji čine svaki moj uspeh kompletnim!*

*I naravno, najviše od svega zahvaljujem Milostivom Bogu što me je po Njegovom nedokučivom promislu okružio baš Vama, koji činite moj život baš ovakvim kakav jeste i što mi daje da se u njemu sa svima Vama radujem.*

*U Njegovom sjajnom svetlu i s verom u srcu u daljem životu,*

*Aleksandra*

# **SINTEZA NOVIH KOMPOZITNIH MATERIJALA NA BAZI UGLJENIČNE TKANINE-POLIPIROLA-SREBRO-HLORIDA KAO PUNJIVIH KATODA ZA SISTEME NA BAZI MAGNEZIJUMA**

## **Rezime**

Predmet naučnog istraživanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti primene punjivih pozitivnih elektroda na bazi kompozita polipirola, srebro-hlorida i ugljenične tkanine u sistemima sa elektrolitom na bazi morske vode i legurom magnezijuma kao negativnom elektrodom ćelije, kao mogućih izvora električne energije elektronskih i električnih komponenti signalne opreme za spašavanje i plutajućih bova za monitoring životne sredine.

U prvoj fazi izrade disertacije ispitano je elektrohemijsko ponašanje legure magnezijuma AZ63, polipirola i srebro-hlorida sintetisanih elektrohemijskim metodama na grafitnoj, odnosno srebrnoj elektrodi, kao model sistema u cilju ispitivanja elektrohemijskih i električnih karakteristika. U cilju povećanja vrednosti specifičnih kapaciteta, energije i snage i poboljšanja ciklizacionog ponašanja polipirol je sintetisan na ugljeničnoj tkanini visoko razvijene površine. Na tako pripremljenu elektrodu nanet je sloj srebro-hlorida jednostavnom i brzom modifikovanom metodom sukcesivne jonske adsorpcije i reakcije (od eng: *Sucesive Ion Layer Adsorption and Reaction, SILAR*) u cilju povećavanja napona ćelije i specifičnog kapaciteta. Ispitana je i funkcionalizacija ugljenične tkanine jefitnim komercijalnim rastvorom natrijum-hipohlorita u cilju poboljšanja karakteristika punjive katode. Elektrodni materijali su okarakterisani klasičnim elektrohemijskim metodama u cilju određivanja potencijala, odnosno napona punjenja i pražnjenja, specifičnog kapaciteta, energije i snage, kao i ciklizacione stabilnosti, a takođe i spektroskopskim metodama: FE - SEM, XRD, XPS i FT-IR.

Na kraju je ispitano ponašanje realne ćelije u simuliranoj morskoj vodi i pokazano je da dati sistem može omogućiti pražnjenje tokom kratkih režima sa velikim strujama i snagom za slanje podataka, i kontinualno tokom dužeg vremena pri malim strujama i velikom energijom za napajanje signalnog svetla ili različitih senzora, pri čemu dolazi do redukcije rastvorenog kiseonika na pozitivnoj elektrodi.

**Ključne reči:** Polipirol, ugljenična tkanina, punjiva katoda, baterije, katoda

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemijsko inženjerstvo

# SYNTHESIS OF NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON FELT-POLYPYRROLE-SILVER-CHLORIDE AS RECHARGEABLE CATHODES FOR MAGNESIUM-BASED SYSTEMS

## ABSTRACT

The main subject of this dissertation is to examine the possibility to apply rechargeable positive electrodes based on a composite of polypyrrole, silver chloride and carbon felt in systems with an electrolyte based on seawater, and a magnesium alloy as the negative electrode of the cell as a potential source of electric energy for electronic and electrical components of signal equipment for rescue and floating buoys for environmental monitoring.

In the first part of the dissertation, the electrochemical behavior of magnesium alloy AZ63, polypyrrole, and silver chloride synthesized by electrochemical methods on a graphite and silver electrode, respectively, was examined, as a model system to test electrochemical and electrical characteristics. To increase the value of specific capacity, energy, and power and improve the cyclization behavior, polypyrrole was synthesized on a carbon felt with a high surface area. A layer of silver chloride was applied to the electrode thus prepared by a simple and fast modified method of successive ion adsorption and reaction (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction, SILAR) to increase the cell voltage and specific capacity. The functionalization of the carbon felt with an inexpensive commercial solution of sodium hypochlorite was also tested to improve the characteristics of the rechargeable cathode. Electrode materials were characterized by fundamental electrochemical methods to determine the potentials, i.e. charge and discharge voltage, specific capacity, energy, and power, as well as cycling stability. Additionally, spectroscopic methods: FE - SEM, XRD, XPS, and FT- IR were used.

Finally, the behavior of a real cell in simulated seawater was examined, showing that the given system can enable discharge in short regimes with high currents and power for sending data, and continuously for a long time applications with low currents for powering a signal light or various sensors, whereby a reduction of dissolved oxygen can occur on a positive electrodes.

**Keywords:** Polypyrrole, carbon cloth, rechargeable cathode, battery, cathode

**Scientific field:** Technological engineering

**Specific scientific field:** Chemical engineering

## Sadržaj

<b>1</b>	<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DEO .....</b>	<b>4</b>
2.1	PRINCIP FUNKCIONISANJA ELEKTROHEMIJSKIH IZVORA ENERGIJE.....	4
2.1.1	<i>Termodinamički i kinetički aspekti odigravanja elektrohemijskih reakcija u EHIE .....</i>	<i>8</i>
2.1.2	<i>Osnovne karakteristike EHIE.....</i>	<i>13</i>
2.2	ELEKTROHEMIJSKI IZVORI NA BAZI MAGNEZIJUMA .....	19
2.2.1	<i>Aktivirajući primarni elektrohemijski sistemi na bazi magnezijuma .....</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Sistemi na bazi magnezijum-vazduh .....</i>	<i>23</i>
2.2.3	<i>Punjivi magnezijumski sistemi .....</i>	<i>24</i>
2.2.4	<i>Ponašanje magnezijuma u „morskoj vodi“ .....</i>	<i>27</i>
2.3	KORIŠĆENJE I MODIFIKACIJA UGLJENIČNE TKANINE ZA IZRADU ELEKTRODA EHIE .....	30
2.4	ELEKTROPROVODNI KONJUGOVANI POLIMERI U IZRADI ELEKTRODA ZA EHIE.....	32
2.4.1	<i>Sinteza elektroprovodnih polimera .....</i>	<i>32</i>
2.4.2	<i>Uzroci provodnosti elektroprovodnih polimera.....</i>	<i>41</i>
2.4.3	<i>Funkcionalizacija ugljenične tkanine polipirolom.....</i>	<i>45</i>
2.5	ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE SREBRO-HLORIDA .....	46
2.6	PREDMET I CILJ DOKTORSKE DISERTACIJE .....	49
2.6.1	<i>Polazne hipoteze i struktura eksperimentalnog rada pri izradi disertacije .....</i>	<i>49</i>
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>51</b>
3.1	ELEKTROHEMIJSKI EKSPERIMENTI.....	51
3.1.1	<i>Elektrohemijsko ispitivanje legure magnezijuma AZ63 (EN-MAMgAl6Zn3) .....</i>	<i>51</i>
3.1.2	<i>Elektrohemijska sinteza polipirola (PPy) na grafitnoj podlozi (Gr) - model sistem korišćen radi određivanja elektrohemijskih karakteristika polipirola .....</i>	<i>51</i>
3.1.3	<i>Elektrohemijska sinteza AgCl na metalnoj podlozi kao model sistem .....</i>	<i>52</i>
3.1.4	<i>Elektrohemijska sinteza polipirola na ugljeničnoj tkanini i sinteza kompozita sa srebro hloridom.....</i>	<i>52</i>
3.1.5	<i>Unapređenje elektrohemijskog ponašanja elektrode funkcionalizacijom ugljenične tkanine (F-CF) i sinteza elektrode F-CF/PPy .....</i>	<i>54</i>
3.1.6	<i>Konstrukcija realne ćelije.....</i>	<i>54</i>
3.2	FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA MATERIJALA .....	56
3.2.1	<i>Rendgenska difraktometrija praha (eng. X-Ray Powder Diffraction, XRPD) .....</i>	<i>56</i>
3.2.2	<i>Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT – IR).....</i>	<i>56</i>
3.2.3	<i>Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom elektrona pomoću jakih polja (eng. field emission scanning electron microscopy, FE–SEM).....</i>	<i>56</i>
3.2.4	<i>Fotoelektronska spektroskopija X zraka (XPS).....</i>	<i>57</i>
3.2.5	<i>Ugao kvašenja.....</i>	<i>57</i>
<b>4</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>58</b>
4.1	ELEKTROHEMIJSKO ISPITIVANJE LEGURE MAGNEZIJUMA AZ63 .....	58

4.2	ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE PPy NA GRAFITNOJ PODLOZI (PPy/Gr).....	63
4.2.1	<i>Elektrohemijska sinteza polipirola na grafitu PPy/Gr.....</i>	63
4.2.2	<i>Klasifikacija elektrodnog materijala na osnovu mehanizma skladištenja naelektrisanja.....</i>	65
4.2.3	<i>Određivanje anodne granice radnog potencijala PPy/Gr u 3,5 % vodenom rastvoru NaCl.....</i>	66
4.2.4	<i>Elektrohemijska karakterizacija elektrode PPy/Gr.....</i>	69
4.2.5	<i>Ciklizaciono ponašanje elektrode PPy/Gr.....</i>	74
4.3	ISPITIVANJE ELEKTROHEMIJSKIH KARAKTERISTIKA ELEKTRODE AgCl Ag .....	77
4.3.1	<i>Formiranje i karakterizacija elektrode AgCl Ag .....</i>	77
4.3.2	<i>Elektrohemijske karakteristike potencijalne punjive magnezijumske ćelije.....</i>	84
4.4	SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ELEKTRODA CF/PPy I CF/PPy-AGCl .....	88
4.4.1	<i>Elektrohemijske karakteristike elektrode CF/PPy .....</i>	88
4.4.2	<i>Elektrohemijsko ponašanje ćelije AZ63 NaCl CF/PPy.....</i>	95
4.4.3	<i>Elektrohemijska karakterizacija elektrode CF/PPy-AgCl .....</i>	100
4.4.4	<i>Elektrohemijsko ponašanje ćelije AZ63 NaCl CF/PPy-AgCl.....</i>	106
4.5	UTICAJ PREFUNKCIONALIZACIJE CF NA ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE ELEKTRODE PPy .....	110
4.6	KONSTRUKCIJA I KARAKTERISTIKE REALNE ĆELIJE .....	121
4.7	POTENCIJALNA PRAKTIČNA PRIMENA SISTEMA AZ63 NaCl FCF/PPy-AGCl .....	129
5	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>131</b>
6	<b>LITERATURA .....</b>	<b>133</b>

# 1 UVOD

Elektrohemijski izvori energije (EHIE) predstavljaju sisteme kod kojih se hemijska potencijalna energija može konvertovati u električnu energiju u obliku jednosmerne struje niskog napona. Od otkrića Aleksandra Volte 1800. godine<sup>1</sup> da dva metala u kontaktu mogu u pogodnom elektrolitu dati stabilan izvor električne struje, (Slika 1.1), do danas je razvijen veliki broj EHIE.

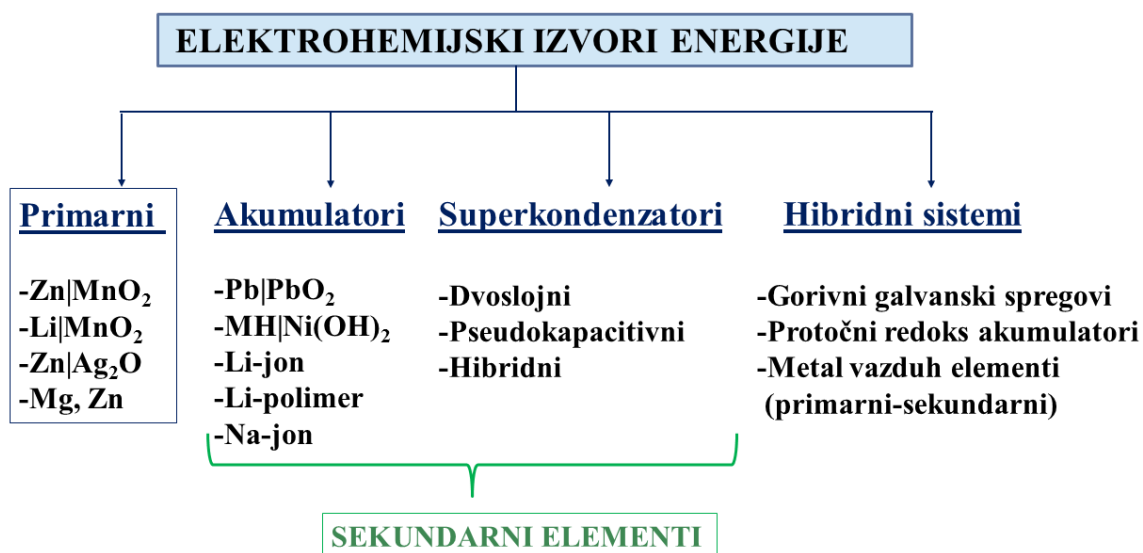


Slika 1.1. Alesandro Volta i reprodukcija Voltinog stuba (uz dozvolu i zahvalnost muzeju: *Tempio Voltiano, Komo, Italija*).

Principijelno EHIE, mogu se podeliti na primarne, sekundarne—akumulatore superkondenzatore i hibridne sisteme kod kojih se jedna ili obe aktivne mase nalaze van elektrohemijske ćelije. Podela sa tipičnim predstavnicima je data na Slici 1.2.

---

<sup>1</sup> Letter from Mr. Alexander Volta, F.R.S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P.R.S. Read June 26, 1800. Philosophical Transactions, ROYAL SOCIETY OF LONDON, 1800, p. 403



Slika 1.2. Podela elektrohemijjskih izvora energije sa tipičnim predstavnicima [1].

Svaki od sistema ima svoje prednosti i mane, a elektrohemijske i električne karakteristike su određene datim sistemom. Takođe, neki veoma stari sistemi se i dalje usavršavaju i unapređuju.

Magnezijumski sistemi zahvaljujući veoma negativnom standardnom potencijalu od  $-2,4$  V, mogućnosti razmene dva elektrona i visokim teorijskim specifičnim kapacitetom od  $2,23$  Ah  $g^{-1}$  i zapremniskim kapacitetom od  $3,8$  Ah  $cm^{-3}$ , predstavljaju veliki izazov za istraživanje. Međutim, sistemi na bazi magnezijuma u vodenim rastvorima elektrolita, obično rastvorima hlorida, pri čemu je najbitnija morska voda, se koriste kao primarni aktivirajući elementi, pošto se usled negativnog potencijala  $Mg^{2+}$  joni ne mogu taložiti iz vodenih rastvora. Kao katodni materijali se koriste različite supstance, kao što su AgCl, PbCl<sub>2</sub>, CuCl i sl. One se dobijaju različitim metodama i tokom pražnjenja se dezintegrišu i potpuno gube. Međutim, neke supstance, kao što je srebro-hlorid se mogu reverzibilno puniti i prazniti.

Predmet naučnog istraživanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti primene punjivih pozitivnih elektroda koje mogu da obezbede električnu energiju tokom dužeg vremenskog perioda, imajući u vidu da većina danas korišćenih pozitivnih materijala nije koroziono stabilna u morskoj vodi. Kombinacija polipirola koji može da se reverzibilno puni i prazni hloridnim anjonima u morskoj vodi i srebro-hlorida koji je takođe stabilan, može imati potencijalno značajne električne karakteristike.

Shodno tome, cilj naučnog ispitivanja ove disertacije je bila konstrukcija sistema sa punjivim katodnim materijalom na bazi kompozita polipirola – srebro-hlorida, elektrolita na bazi morske vode i legure magnezijuma AZ63 kao negativnog elektrodnog materijala ćelije čiji potencijal u morskoj vodi omogućava napon sistema iznad  $1,5$  V. Ovakav sistem bi bio razmatran kao mogući izvor električne energije elektronskih i električnih komponenti plutajućih bova za monitoring životne sredine i opreme za spasavanje u morskoj vodi.

U prvom delu disertacije ispitivani su model sistemi – polipirol sintetisan galvanostatskom elektrohemijjskom tehnikom iz rastvora na bazi hlorovodonične kiseline na grafitnoj elektrodi i srebro-hlorid formiran cikličnom galvanostatskom tehnikom u rastvoru na bazi natrijum-hlorida. Elektrode su okarakterisane klasičnim elektrohemijjskim tehnikama u cilju određivanja potencijala punjenja i pražnjenja, specifičnog kapaciteta, energije i snage prema magnezijumskoj kvazi-referentnoj elektrodi i spektroskopskim tehnikama da bi se potvrdio sastav dobijenih materijala.

U drugom delu disertacije je detaljno opisan postupak elektrohemijske sinteze polipirola na ugljeničnoj tkanini i određene su elektrohemijske i električne karakteristike elektrode. Zatim je na

datom elektrodnom sistemu modifikovanom metodom sukcesivne jonske adsorpcije i reakcije (eng: *Sucesive Ion Layer Adsorption and Reaction, SILAR*) nanet sloj srebro-hlorida iz rastvora srebro-nitrata kao prekursora i hlorovodonične kiseline kao reakcionog medijuma. Ovako sintetisane elektrode su okarakterisane metodama ciklične voltametrije i galvanostatskog punjenja i pražnjenja, u cilju određivanja specifičnog kapaciteta, energije i snage prema kvazi-referentnoj magnezijumskoj elektrodi. Ispitan je i uticaj aktivacije ugljenične tkanine komercijalnim natrijum-hipohloritom primenom XPS i FE-SEM tehnike i određivanjem ugla kvašenja. Takođe, ispitan je uticaj funkcionalizacije ugljenične tkanine na ponašanje elektrohemijски sintetisanog polipirola i s obzirom na dobijene zadovoljavajuće rezultate, ispitano je ponašanje realne ćelije sa punjivom pozitivnom elektrodom na bazi aktivirane ugljenične tkanine–polipirola–srebro-hlorida i negativnom elektrodom od legure magnezijuma AZ63.

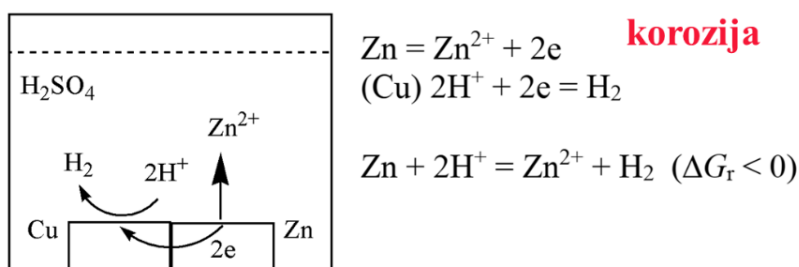
Na kraju je elektroda koja je pokazala najbolje elektrohemijско ponašanje – kompozit aktivirane ugljenične tkanine, polipirola i srebrno-hlorida, korišćena za konstrukciju realne punjive ćelije sa negativnom elektrodom na bazi legure magnezijuma AZ63 i simuliranom morskom vodom kao elektrolitom. Određene su elektrohemijске karakteristike ovakvog sistema i predložene potencijalne primene i dalji pravci usavršavanja.



## 2 TEORIJSKI DEO

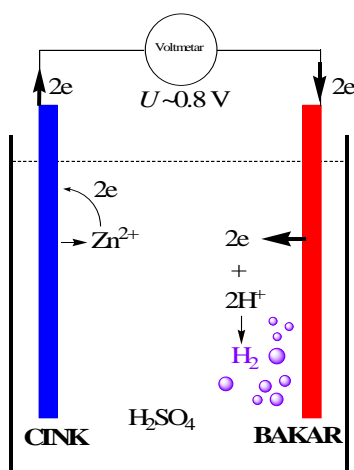
### 2.1 Princip funkcionisanja elektrohemijskih izvora energije

Elektrohemijski izvori energije predstavljaju reaktore u kojima se potencijalna hemijska energija aktivnih masa elektroda tokom elektrohemijskih reakcija direktno transformiše u električnu energiju u vidu jednosmerne struje niskog napona. Važno je, na ovom mestu, istaći činjenicu da su sve elektrohemijske reakcije redoks reakcije, ali da nisu sve redoks reakcije i elektrohemijske reakcije iz kojih se može dobiti električna energija. Da bi ovo ilustrovali, možemo posmatrati reakciju rastvaranja cinka u kontaktu sa bakrom u sumpornoj kiselini koja je šematski data na slici 2.1.



Slika 2.1. Rastvaranje Zn u kontaktu sa bakrom u sumpornoj kiselini [2].

Ukupan redoks proces sastoji se od oksidacije cinka i izdvajanja vodonika na bakru, ali usled činjenice da redoks reakcije nisu prostorno razdvojene, odnosno da su učesnici reakcije u direktnom kontaktu, dolazi do oslobađanja energije u beskorisnom obliku u vidu toplotne energije. Tek se prostornim razdvajanjem redoks reakcija, formira elektrohemijski spreg koji je šematski prikazan na slici 2.2 i između polova sprega može se izmeriti napon koji se naziva elektromotorna sila sprega.



Slika 2.2. Elektrohemijski spreg.

Sa slike 2.2 se može zaključiti da je za formiranje elektrohemijskog sprega neophodno postojanje dve elektrode sa aktivnim supstancama koje su međusobno povezane rastvorom elektrolita, pri čemu se na jednoj elektrodi odvija proces oksidacije i ona predstavlja donor elektrona, a na drugoj se odvija redukcija i ta elektroda je akceptor elektrona. U principu, na elektrodama se nalaze materijali koji predstavljaju reaktante i direktno učestvuju u elektrohemijskim reakcijama i stoga se često nazivaju aktivni materijali. Kada se elektroda uroni u rastvor elektrolita dolazi do uspostavljanja određenog elektrodnog, Galvanijevog potencijala,  $\varphi_r$ . Elektrodni potencijal je eksperimentalno nedefinisan parametar koji ima realno fizičko značenje i reflektuje realni fizički fenomen, ali se ipak ne može odrediti ni iz eksperimentalnih podataka, ni iz misaonog eksperimenta [3]. Aktivni materijal elektrode i elektrolit sadrže pokretne nosioce naelektrisanja, jone i elektrone, koji haotičnim kretanjem onemogućuju pojavu gradijenta potencijala u dubini faze. Tek kontaktom elektrode i elektrolita, dolazi do preraspodele naelektrisanja i formira se dvojni sloj suprotnih naelektrisanja - na površini elektrode i u jednom tankom sloju rastvora elektrolita u kojem su suprotno naelektrisani joni [1]. Formirani električno strukturirani sloj na granici faza elektrode|elektrolit naziva se elektrohemijski dvojni sloj i njegova struktura, odnosno vrednosti elektrohemijskih potencijala, određuje vrednost elektrodnog potencijala elektrode. Vrednost elektrodnog potencijala je nemerljiva veličina, ali se može meriti razlika potencijala date elektrode i neke druge elektrode, koju nazivamo referentnom elektrodom, i ta razlika predstavlja elektromotornu silu. Elektrodni potencijali se obično prikazuju u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SHE), za koju je konvencijom usvojeno da je potencijal na svim temperaturama 0,000 V. Elektromotorna sila sprega koji se sastoji od ispitivane elektrode i standardne vodonične elektrode naziva se relativini ravnotežni potencijal,  $E_r$ , date elektrode u odnosu na SHE. Zavisnost  $E_r$  od aktivnosti učesnika u reakciji data je Nernstonovim izrazom:

$$E_r(A^{n+}|A) = E_r^\theta(A^{n+}|A) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A)}{a(A^{n+})} \quad (2.1)$$

gde je  $E_r^\theta(A^{n+}|A)$  standardni ravnotežni potencijal reakcije i odgovara slučaju kada su reaktanti i proizvodi reakcije u standardnom stanju sa jediničnom aktivnošću ( $a = 1$ ),  $A^{n+}$  je oksidovani, A je redukovani oblik supstance.

Drugi naziv za elektrodni potencijal je oksidaciono-redukcioni potencijal date elektrohemijske reakcije na elektrodi. Što je pozitivnija vrednost elektrodnog potencijala, oksidaciona sposobnost oksidovanog oblika date supstance je jača i time raste tendencija za primanjem elektrona, odnosno oksidovani oblik date hemijske vrste je jače redukciono sredstvo, naravno važi i obrnuto.

Elektromotorna sila sprega predstavlja razliku ravnotežnih potencijala pozitivne i negativne elektrode i to je maksimalni napon koji jedan elektrohemijski spreg može da ima. Treba ukazati na razliku između elektromotorne sile ( $E_{ms}$ ) i napona otvorenog kola ( $U_0$ ), jer se često ova dva pojma poistovećuju. Elektromotorna sila se, teorijski gledano, obično meri kod jasno definisanih sistema, dok kod napona otvorenog kola jedna elektroda može imati i recimo korozioni potencijal [4]. U praksi, je njihovo izjednačavanje opravdano.

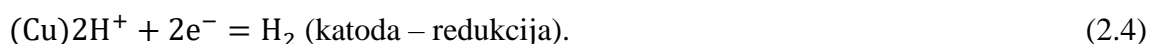
$$E_{ms} = U_0 = E_{r,+} - E_{r,-} \quad (2.2)$$

Izbor elektrodnih materijala, negativne elektrode sa što negativnijom i pozitivne elektrode sa što pozitivnijom vrednošću elektrodnog potencijala, kao što jednačina (2.2) pokazuje, omogućava da vrednost napona otvorenog kola ima višu vrednost, a treba imati na umu da se na vrednost ravnotežnog potencijala elektrode, a time i na napon otvorenog kola sprega, može uticati i promenom aktivnosti učesnika u reakciji kao što pokazuje jednačina (2.1), promenom temperature i pritiska.

Priključivanjem spoljašnjeg potrošača na polove elektrohemijuskog sprega dolazi do odigravanja elektrohemijuskih reakcija na prostorno razdvojenim elektrodama, usled čega se iz sprega oslobađa energija. Ovaj proces naziva se pražnjenje. Na negativnoj elektrodi odvija se proces oksidacije i ta elektroda se naziva anoda, dok se na pozitivnom polu odvija redukcija i ta elektroda se naziva katoda. U spregu cink – bakar koji je prikazan na slici 2.2 tokom pražnjenja odvijaju se sledeće polureakcije: na negativnoj elektrodi cink se oksiduje:



a na pozitivnoj elektrodi dolazi do redukcije vodonika:



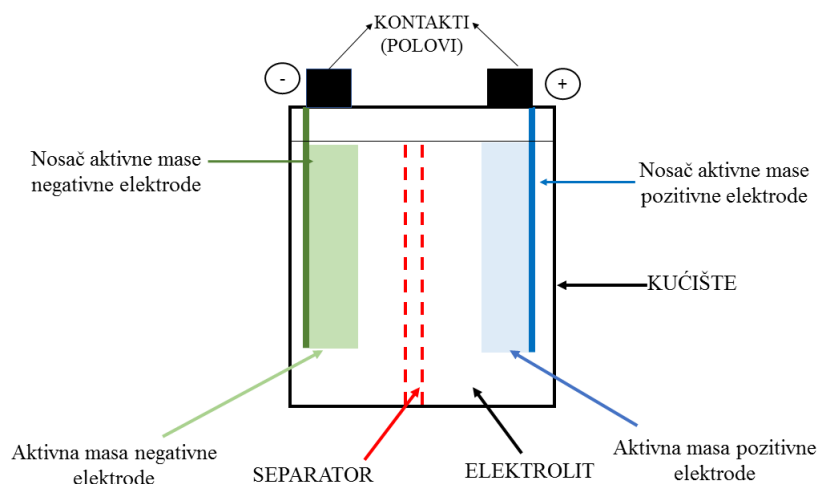
Ukupna reakcija u spregu je:



U reakcijama oksidacije i redukcije aktivno učestvuju elektroni i ove reakcije se nazivaju elektrohemijuskim reakcijama i odvijaju se istovremeno i istom brzinom. Drugim rečima, broj elektrona koji se u jedinici vremena oslobodi tokom oksidacije na jednoj elektrodi je jednak broju elektrona koji istovremeno učestvuje u reakciji redukcije na drugoj elektrodi [4]. Uopšteno, prostorno razdvajanje elektroda omogućava uređeno kretanje slobodnih elektrona u spoljašnjem kolu od anode do katode, dok se katjoni koji nastaju tokom reakcije ili koji se nalaze u elektrolitu na pozitivnoj elektrodi kreću kroz elektrolit i dolaze do negativne elektrode. Na ovakav način se formira zatvoreno strujno kolo u kom postoji jednosmerni kružni tok naelektrisanja, odnosno električne struje. Ukoliko se strujno kolo prekine, praktično dolazi do prekida i elektrohemijuskih reakcija na elektrodama, odnosno odigravaju se beskonačno sporo.

Elektroliti koji se koriste u EHIE se mogu klasifikovati u nekoliko grupa: vodeni rastvori soli, vodeni rastvori kiselina i baza, nevodeni rastvori soli, rastopi soli i čvrsti elektroliti. Usled ekološke prihvatljivosti i velike specifične provodljivosti danas se teži korišćenju vodenih rastvora elektrolita. Međutim, postoje sistemi u kojima usled velike reaktivnosti aktivnih materijala sa vodom, kao na primer u Li- sistemima, nije moguće koristiti vodene rastvore, već ulogu elektrolita imaju nevodeni rastvori soli u pogodnim, najčešće organskim, aprotonskim rastvaračima, koji se karakterišu manjom pokretljivošću jona i time manjom provodljivošću u odnosu na vodene rastvore. Rastopi soli se najčešće koriste u aktivirajućim i visokotemperaturnim izvorima, dok danas usled minijaturizacije EHIE sve veći značaj dobijaju čvrsti elektroliti. Bez obzira na vrstu korišćenog elektrolita, svaki od njih mora da ima visoku jonsku provodnost i nisku elektronsku provodnost. Takođe, elektroliti moraju da budu stabilni pri kontaktu sa reaktantima i proizvodima elektrohemijuskih reakcija i da imaju malu korozivnost prema komponentama sprega.

Pored osnovnih komponenti: aktivnih masa pozitivne i negativne elektrode i rastvora elektrolita, elektrohemijuski izvor energije sastoji se i iz dodatnih komponenti koje iako ne učestvuju direktno u odvijanju elektrohemijuskih reakcija omogućavaju funkcionisanje izvora kao celine. Na slici 2.3 su prikazani osnovni delovi elektrohemijuskog izvora energije.



Slika 2.3. Osnovni delovi elektrohemijskog izvora energije [1].

Glavna uloga separatora je da spreče kratki spoj u izvoru, odnosno da onemoguće električni kontakt između pozitivne i negativne elektrode. Uglavnom se kao separatori koriste tanke mikroporozne folije napravljene od raznih plastičnih materijala i mikrovlaknastih vlakana. Elektrode, separator i elektrolit izvora smeštaju se u kućište, posudu koja se najčešće izrađuje od plastičnih materijala u različitim oblicima. Kućište može biti zatvoreno poklopcem koji ima otvor koji omogućava dodatak elektrolita, može biti poluhermetički zatvoreno, kada je omogućen izlazak gasova, ali ne i elektrolita ili hermetički zatvoreno, što je dozvoljeno samo onda kada se pri elektrodnim reakcijama u spregu ne stvaraju gasoviti proizvodi [4]. Na kućištu se nalaze polovi različitih oblika, konstrukcija i dimenzija, koje zavise od vrste i tipa EHIE.

Elektrohemijski izvor energije u kom se odigravaju ireverzibilne elektrohemijske reakcije naziva se primarni izvor ili primarni element. Primarni izvori se jednokratno koriste i nakon pražnjenja odlažu (recikliraju). Ukoliko su elektrohemijske reakcije u spregu reverzibilne, dati izvor se naziva sekundarnim izvorom energije. Priključivanjem spoljašnjeg izvora električne energije kroz sekundarni element prolazi struja u suprotnom smeru od onog koji odgovara procesu pražnjenja i elektrohemijske reakcije imaju suprotan smer. Tako se, u spregu datom na slici 2.2, tokom punjenja, na negativnoj elektrodi odvija redukcija jona cinka, a na pozitivnoj oksidacija, rastvaranje bakra (jednačine 2.6 i 2.7). U slučaju punjenja sekundarnog elementa na negativnoj elektrodi se odvija proces redukcije i ta elektroda je katoda, dok se na pozitivnoj odvija oksidacija i ona je anoda.

U spregu prikazanom na slici 2.2, tokom punjenja se odigravaju sledeće reakcije: na negativnoj elektrodi se redukuju joni cinka



dok se na pozitivnoj elektrodi bakar oksiduje:



Ukupna reakcija u spregu je:



Analiziranjem procesa punjenja i pražnjenja, dolazimo do zaključka da se termini anoda i katoda ne odnose na jednu elektrodu, već se naziv određuje prema procesu koji se na datoj elektrodi odvija.

Tako će ona elektroda na kojoj se odvija oksidacija uvek predstavljati anodu, dok će elektroda na kojoj se odvija redukcija biti katoda. Kako bi se izbegla zabuna pri korišćenju ovih termina, mnogi autori predlažu da se termini anoda i katoda, zamene terminima pozitivna i negativna elektroda [5,6].

Elektrohemijski sistem se može predstaviti i simbolički. Po konvenciji na levoj strani se navodi znak i formula negativne elektrode, potom formula elektrolita i na desnoj strani prvo formula, a potom i znak pozitivne elektrode [4]. Ukoliko se spreg sastoji iz vodenog elektrolita, formula vode koja ulazi u njegov sastav se ne upisuje. Formule elektroda i elektrolita su međusobno odvojene punim vertikalnim linijama koje označavaju granicu faza elektrode i elektrolita. Spreg cink – bakar prikazan na slici 2.2 se simbolički može predstaviti sledećom šemom:



## 2.1.1 Termodinamički i kinetički aspekti odigravanja elektrohemijskih reakcija u EHIE

### 2.1.1.1 Termodinamika elektrohemijskog sprega

Odigravanje redoks reakcija dovodi do transformacije reaktanata u proizvode, tj. prelaska sistema iz jednog u drugo energetska stanje. Ukoliko se redoks reakcije odigravaju na istom mestu, odnosno ukoliko procesi oksidacije i redukcije nisu prostorno odvojeni, promena energetske stanja se manifestuje u vidu toplote, dok se prostornim razdvajanjem reakcija promena energetske stanja usled odigravanja elektrohemijskih reakcija manifestuje u vidu električne energije u obliku jednosmerne struje niskog napona. Energetske promene pri odvijanju reakcija u elektrohemijskom spregu definisane su osnovnim zakonima termodinamike.

Prvi princip termodinamike ističe da se od ukupne energije koja se oslobađa pri odigravanju neke reakcije samo jedan njen deo može pretvoriti u koristan rad, u slučaju elektrohemijskih reakcija u električnu energiju, i taj deo se naziva Gibsovom energijom sistema, dok se drugi deo pretvara u toplotu i naziva se vezanom energijom [4].

Gibsova energija sistema predstavlja meru afiniteta za odigravanje određene reakcije i svojom negativnom vrednošću pokazuje da je dati proces spontan, dok apsolutna vrednost ove funkcije stanja ukazuje na jačinu tendencije da se dati proces odigra.

Električna energija koja se tokom pražnjenja dobija iz elektrohemijskog izvora je rezultat odigravanja hemijskih reakcija u datom spregu. Povezivanjem elektroda sprega spoljašnjim provodnikom, u spregu se spontano odigravaju reakcije i ovo spontano odvijanje elektrohemijskog procesa praćeno je smanjenjem Gibsove energije ( $\Delta G < 0$ ). Maksimalnu električnu energiju spreg daje onda kada se redoks procesi odvijaju veoma sporo, odnosno kada se spreg prazni zanemarljivo malom strujom ( $I \rightarrow 0$ ), jer se tada Gibsova energija potpuno pretvara u električnu. Ovo znači da je u slučaju reverzibilnog procesa ( $I \rightarrow 0$ ) smanjenje Gibsove energije jednako dobijenoj električnoj energiji. Električna energija koja se dobija pri pražnjenju elektrohemijskog sprega je jednaka proizvodu naelektrisanja koje prođe od anode do katode kroz spoljašnje kolo ( $nF$ ) i razlici elektrodnih potencijala koju na tom putu naelektrisanje mora da savlada ( $E_{ms}$ ) iz čega sledi osnovna jednačina termodinamike elektrohemijskog sprega koja povezuje Gibsovu energiju i elektromotornu silu sprega:

$$\Delta G = -nFE_{ms} \tag{2.9}$$

$n$  – broj razmenjenih elektrona,  $F$  – Faradejeva konstanta.

Ukoliko se sve hemijske vrste u spregu nalaze u svojim standardnim stanjima jedinične aktivnosti jednačina (2.9) glasi:

$$\Delta G^\theta = -nFE_{\text{ms}}^\theta \quad (2.10)$$

gde je  $E_{\text{ms}}^\theta$  standardna elektromotorna sila sprega i predstavlja razliku standardnih potencijala pozitivne i negativne elektrode u spregu.

$$E_{\text{ms}}^\theta = E_{\text{r,+}}^\theta - E_{\text{r,-}}^\theta \quad (2.11)$$

Jednačina (2.10) je veoma važna jer pruža mogućnost da se na osnovu termodinamičkih podataka za ogovarajuću reakciju u spregu izračuna vrednost standardne promene Gibsove energije ukupne reakcije, a potom iz nje vrednost standardne elektromotorne sile. Kao što je već navedeno, elektromotorna sila je teorijski određena vrednost razlike elektrodnih potencijala neopterećenog izvora i za malu, u praksi zanemarljivu vrednost, se razlikuje od izmerene vrednosti napona otvorenog kola [4].

Kako su elektrodni potencijali elektrohemijских reakcija na elektrodama definisani Nernstonovim izrazom (jednačina 2.1), jasno je da će vrednost elektromotorne sile, odnosno napona otvorenog kola, zavisiti isključivo od prirode elektroda i elektrolita i aktivnosti učesnika u reakciji, ali ne i od dimenzija i konstrukcije elektrohemijского izvora energije.

### 2.1.1.2 Elektrohemijска kinetika elektrohemijского izvora energije

Elektrohemijска termodinamika opisuje ponašanje sistema u stanju ravnoteže kada se reakcije u elektrohemijском spregu odvijaju zanemarljivom brzinom. Priključivanjem potrošača elektrohemijски spreg se izvodi iz stanja ravnoteže i elektrohemijске reakcije se odigravaju nekom merljivom brzinom i ponašanje sistema se tada razlikuje od onog koje predviđa termodinamika koja razmatra idealno reverzibilne sisteme i za opisivanje sistema pri realnim procesima moraju se u obzir uzeti zakoni elektrohemijске kinetike.

Neosporno je da bi najpoželjnije bilo kada bi se tokom procesa pražnjenja sva dostupna energija sprega koja je definisana vrednošću Gibsove energije u potpunosti pretvorila u električnu. Međutim, priključivanjem potrošača na polove elektrohemijского sprega kroz sistem protiče struja, elektrohemijске reakcije se izvode iz stanja ravnoteže i počinju da se odigravaju nekom konačnom brzinom. Ukoliko bismo izmerili napon između polova sprega on bi bio manji od elektromotorne sile definisane termodinamičkim principima. Ova pojava koja se ogleda u odstupanju napona elektrohemijского izvora od elektromotorne sile sprega pri proticanju struje naziva se polarizacija ćelije i posledica je ireverzibilnosti odigravanja elektrohemijских reakcija. Uzroci polarizacije su različiti, ali su suštinski posledica ireverzibilnosti elektrohemijских procesa na elektrodama i stoga polarizacija ćelije zavisi od hemijske prirode i strukture elektroda, sastava i koncentracije elektrolita, gustine struje, temperature i konstrukcije elektrodnih materijala [4].

Polarizacija je mera odstupanja od reverzibilnosti i direktna je funkcija jačine struje, veća jačina struje sa sobom povlači i veću polarizaciju. Usled pojave polarizacije, pri pražnjenju izvora koje se dešava spontano na račun smanjenja slobodne energije sistema, izvor daje manju energiju od termodinamički definisane, dok je pri procesu punjenja koji se dešava na račun energije spoljašnjeg izvora, potrebno uložiti energiju koja je veća od Gibsove energije, kako bi se sistem vratio u prvobitno stanje. Može se zaključiti da je usled pojave polarizacije uvek potrebno, kako Metikoš-Huković kaže,

„žrtvovati određeni iznos energije kako bi se proces odigravao željenom brzinom”[3]. Stoga je imperativ da se za određenu brzinu procesa u spregu (određenu struju) smanji vrednost polarizacije na najmanju moguću meru, kako bi se posledično smanjio i neželjeni gubitak energije. Međutim, da bi se to ostvarilo neophodno je poznavati uzroke polarizacije.

### 2.1.1.3 Pojam polarizacije i struktura napona na EHIE

Polarizacija elektrohemijskog sprega (ćelije) koja je vezana za gubitak energije pri funkcionisanju izvora je zbirna veličina na koju utiče veliki broj parametara vezanih za odvijanje različitih procesa u elektrohemijском izvoru.

Elektrohemijски izvor se sastoji od dve elektrode koje su međusobno povezane provodnikom prve vrste i elektrolitom, provodnikom druge vrste, čime se strujno kolo zatvara. Na svakoj elektrodi se odigravaju elektrohemijске reakcije. Kada se sistem nalazi u stanju ravnoteže, pri otvorenom strujnom kolu, elektrohemijске reakcije na elektrodama se nalaze u stanju dinamičke ravnoteže. Ukoliko se kao primer uzme spreg dat na slici 2.2, na elektrodi od Zn uspostavlja se elektrohemijска ravnoteža:



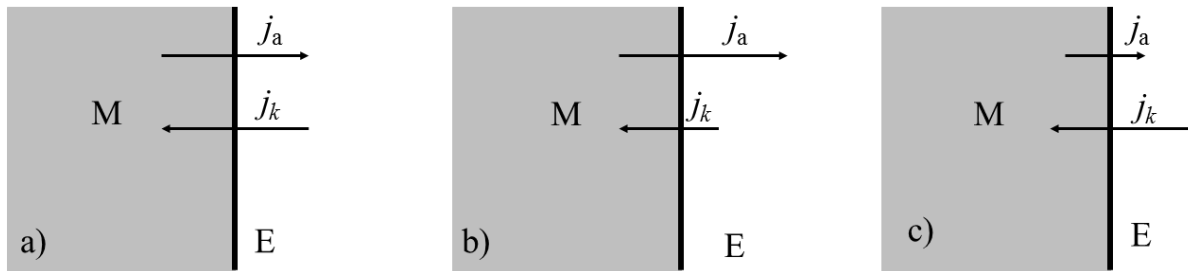
a na elektrodi od Cu:



Lepota elektrohemije se ogleda u činjenici da se brzina elektrohemijске reakcije može meriti neposredno jer je gustina struje  $j$ , odnos jačine struje i površine elektrode, direktno proporcionalna brzini reakcije prema jednačini:

$$v = \frac{j}{nF} \quad (2.14)$$

Gustina struje koja na svakoj elektrodi odgovara procesu oksidacije naziva se parcijalna anodna gustina struje i dogovorom je usvojeno da je anodna gustina struje pozitivna, dok je gustina struje koja odgovara procesu redukcije parcijalna katodna gustina struje i ona je negativna. U stanju dinamičke ravnoteže, kada elektrode nisu povezane spoljašnjim izvorom, elektrohemijске reakcije na pojedinačnim elektrodama sprega su u stanju ravnoteže i tada su parcijalna anodna i katodna gustina struje jednake i predstavljaju gustinu struje izmene ( $j_0$ ), koja je karakteristika date elektrohemijске reakcije. Ukoliko je parcijalna anodna gustina struje elektrohemijске reakcije veća od parcijalne katodne gustine struje, ukupni proces na elektrodi će biti anodni, važi i obrnuto. Na slici 2.4 je shematski prikazan odnos parcijalne anodne i katodne gustine struje u stanju ravnoteže (a), za ukupni anodni (b) i katodni (c) proces u slučaju međufazne granice metal (M) – elektrolit (E).



Slika 2.4. Odnos parcijalnih gustina struje na elektrodi: a) ravnotežno stanje, b) anodni proces, c) katodni proces.

Kada se elektrode od bakra i cinka u datom spregu kratko vežu i kada kroz spoljašnje kolo protiče struja, tj. kada spreg radi kao izvor energije, elektrohemijske reakcije na polovima sprega više nisu u ravnoteži i elektrodni potencijali pojedinačnih elektroda više nisu jednaki ravnotežnim potencijalima koji slede iz Nernstonove jednačine. U datom spregu na elektrodi od Zn, parcijalna anodna gustina struje je veća od parcijalne katodne i stoga je ukupna gustina struje anodna i zato elektroda od Zn predstavlja anodu, odnosno tokom procesa pražnjenja izvora, negativan pol sprega.

$$j = j_{a,Zn} - |j_{k,Zn}| \quad (2.15)$$

Sa druge strane na elektrodi od Cu parcijalna katodna gustina struje je veća od parcijalne anodne gustine struje, i na ovoj elektrodi je stoga ukupni proces katodni; ona predstavlja katodu, pozitivan pol sprega.

$$j = |j_{k,Cu}| - j_{a,Cu} \quad (2.16)$$

Da bi se reakcija na elektrodi odvijala kao oksidacija, potencijal te elektrode mora biti pozitivniji od ravnotežnog potencijala, a da bi proces na elektrodi tekao kao katodni, potencijal elektrode mora biti negativniji od ravnotežnog potencijala. U razmatranom spregu, to znači da potencijal negativne elektrode, odnosno anode od Zn postaje manji po apsolutnoj vrednosti ( $E_{a,j \neq 0} > E_{a,j=0}$ ), a da potencijal katode postaje manje pozitivan ( $E_{k,j \neq 0} < E_{k,j=0}$ ). Rezultat je da je pri proticanju struje napon na krajevima akumulatora ( $U_0 = E_{k,j \neq 0} - E_{a,j \neq 0}$ ) manji od vrednosti elektromotorne sile sprega ( $E_{ms} = E_{k,j=0} - E_{a,j=0}$ ), što dovodi do smanjenja količine energije koja se može dobiti iz sprega. U slučaju punjenja, polarizacija se odvija u suprotnom smeru i tada je potencijal negativne elektrode negativniji od ravnotežne vrednosti, a potencijal pozitivne veći zbog čega napona na polovima spoljašnjeg izvora mora biti veći od elektromotorne sile sprega, što povećava potrošnju električne energije pri punjenju sprega.

Na osnovu ove analize se može zaključiti da je energija koju daje elektrohemijski spreg pri nekoj jačini struje  $I$  manja od termodinamičkog iznosa za vrednost polarizacije, dok je pri punjenju neophodno potrošiti energiju koja je za isti iznos veća od termodinamičke vrednosti. Međutim, gubitak energije koji je posledica polarizacije elektroda je neophodan kako bi se procesi u elektrohemijском izvoru odvijali određenom brzinom.

Na elektrodama elektrohemijского sprega odvijaju se različiti elektrohemijски procesi za koje je neophodno uložiti određeni iznos energije kako bi se savladala energetska barijera i proces odvijao određenom brzinom. Ukoliko bismo pri protoku struje izmerili vrednost elektrodnoг potencijala,

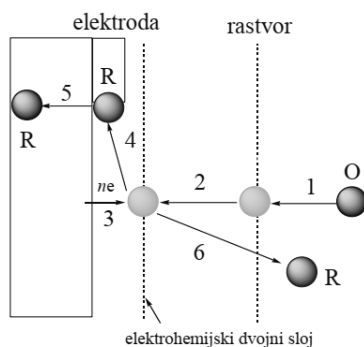


uočili bismo da se on razlikuje od stacionarnog potencijala i upravo se ta razlika naziva polarizacija elektrode ( $\Delta E$ ) i može se definisati sledećom jednačinom:

$$\Delta E = E_j - E_{st, j \neq 0} \quad (2.17)$$

Ukoliko se na elektrodi odigrava samo jedna dobro definisana reakcija, umesto pojma polarizacija koristi se termin prenapetost ( $\eta$ ). Dogovorom je usvojeno da je anodna polarizacija (ili prenapetost) pozitivna, dok je katodna polarizacija (ili prenapetost) negativna.

Elektrohemijska reakcija je složen proces koji se sastoji od niza sukcesivnih stupnjeva. Pored neizbežnog stupnja prenosa naelektrisanja, koji može biti i višeelektronski i stupnja prenosa mase, elektrohemijska reakcija se može sastojati i od niza drugih stupnjeva. Svaki stupanj u mehanizmu elektrohemijske reakcije zahteva određeni iznos energije kako bi se odigrao određenom brzinom. Stupanj sa najmanjom brzinom među njima određuje brzinu procesa i u najvećoj meri utiče na polarizaciju elektrode. Stupnjevi jedne elektrohemijske reakcije shematski su prikazani na slici 2.5.



Slika 2.5. Mogući stupnjevi elektrohemijske reakcije: 1. difuzija u rastvoru elektrolita; 2. prethodna hemijska reakcija; 3. prenos naelektrisanja; 4. ugradnja u kristalnu rešetku ili adsorpcija; 5. difuzija u čvrstoj fazi; 6. difuzija produkata u rastvor elektrolita i/ili naknadna hemijska reakcija [1].

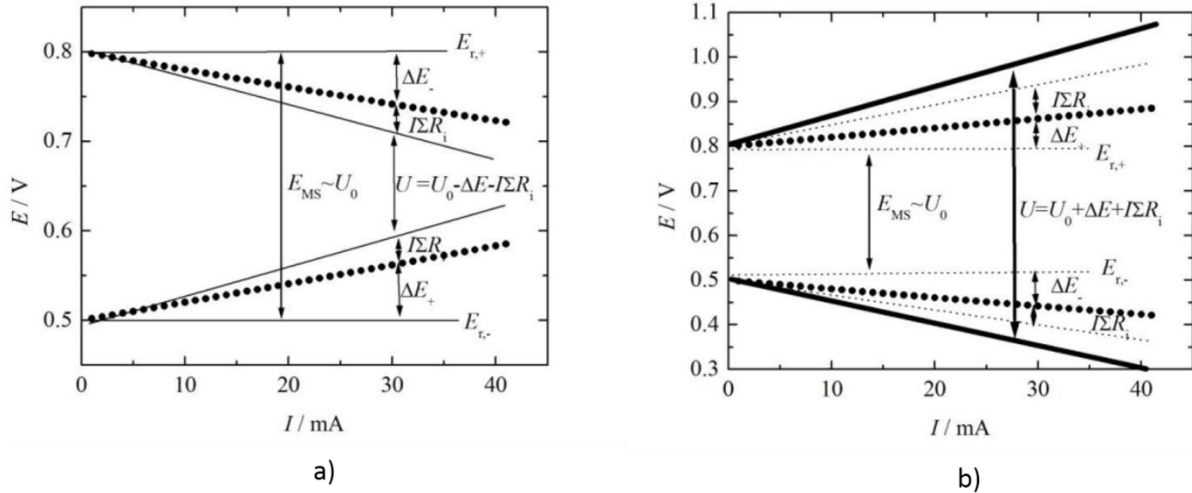
Kada je reč o reakcijama u elektrohemijskom spregu, najveći uticaj imaju aktivaciona polarizacija, koja se javlja kao posledica ograničenosti brzine prenosa naelektrisanja i koncentraciona (difuziona) polarizacija, koja se javlja kada je transport reagujućih čestica ka površini elektrode ili od nje ograničavajući stupanj elektrohemijske reakcije. Često su brzine ova dva stupnja porediva kada se elektrohemijski proces na elektrodi odvija u uslovima mešovite aktivaciono-difuzione kontrole.

Pored gubitka energije koji je povezan sa polarizacijom elektroda, na polarizaciju ćelije utiču i drugi parametri. Struja pri kretanju kroz elektrohemijski spreg nailazi na niz otpornosti (otpornost elektrolita, separatora, električnih kontakata elektroda i sl.) za čije je savladavanje potreban određeni iznos energije. Navedene otpornosti su omskog karaktera ( $U = \Sigma R_i I$ ) i stoga na ovaj vid polarizacije ćelije veliki uticaj ima jačina struje, što je ona manja i gubici energije će biti manji. Iz ovog razloga se pri radu elektrohemijskih izvora u cilju smanjenja polarizacije povećanje jačine struje ( $I = jS$ ) ne ostvaruje povećanjem gustine struje, već povećanjem površine elektroda, korišćenjem poroznih elektroda visokorazvijene površine [4].

Struktura napona na elektrohemijskom izvoru pri procesu pražnjenja (a) i punjenja (b) je data na slici 2.6 i može se prikazati jednačinom:

$$U = U_0 \pm \sum |\Delta E| \pm I \sum_{i=1}^n R_i \quad (2.18)$$

$U_0$  predstavlja napon otvorenog kola,  $I \sum R_i$  je suma svih padova napona usled postojanja omskih otpornosti, a  $\Delta E$  predstavlja ukupnu polarizaciju elektroda u spregu, gde se znak + odnosi na proces punjenja, a znak – odgovara procesu pražnjenja.



Slika 2.6. Struktura napona elektrohemijškog izvora tokom (a) pražnjenja i (b) punjenja [1].

## 2.1.2 Osnovne karakteristike EHIE

### *Elektromotorna sila sprega ( $E_{ms}$ , V) i napon otvorenog kola ( $U_0$ , V)*

Ranije je bilo navedeno da je elektromotorna sila ( $E_{ms}$ ) termodinamička veličina koja predstavlja razliku stacionarnih potencijala pozitivne i negativne elektrode neopterećenog izvora.

$$E_{ms} = E_{r,+} - E_{r,-} \quad (2.19)$$

Takođe, naglašeno je da se  $E_{ms}$  jako malo razlikuje od napona otvorenog kola ( $U_0$ ) i stoga je aproksimacija o njihovom izjednačavanju u praksi opravdana.

$$E_{ms} \approx U_0 \quad (2.20)$$

### *Napon ( $U, V$ )*

Pri izvođenju elektrohemijškog sprega iz stanja ravnoteže, tokom procesa pražnjenja napon na njegovim krajevima ( $U_d$ ) je usled polarizacije elektroda i omskih padova napona u kolu manji od  $U_0$ , dok je tokom punjenja napon na polovima sprega ( $U_c$ ) veći od  $U_0$ .

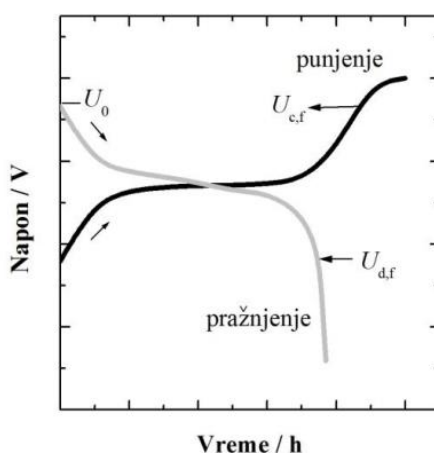
Napon EHIE tokom pražnjenja:

$$U_d = U_0 - \sum |\Delta E| - I \sum_{i=1}^n R_i \quad (2.21)$$

Napon EHIE tokom punjenja:

$$U_c = U_0 + \sum |\Delta E| + I \sum_{i=1}^n R_i \quad (2.22)$$

Naponsko – strujna karakteristika ( $U - I$  kriva) sekundarnog elektrohemijskog izvora data je na slici 2.7. Bitni parametri  $U - I$  krive su krajnji (prekidni) napon punjenja  $U_{c,f}$  i pražnjenja  $U_{d,f}$ .



Slika 2.7. Strujno – naponska karakteristika sekundarnog elektrohemijskog izvora energije [1].

Ukoliko bi se punjenje izvora nastavilo do napona većih od  $U_{c,f}$  došlo bi do nesvrishodnog gubitka energije na elektrolizu elektrolita, kao i do degradacije elektroda, dok bi pražnjenje izvora pri naponima nižim od  $U_{d,f}$  dovelo do promena u strukturi aktivnih masa elektroda, slabljenja karakteristika i na kraju do uništenja izvora.

### ***Ukupna unutrašnja otpornost ( $r, \Omega$ )***

Ukupna unutrašnja otpornost ( $r, \Omega$ ) koju izvor pruža proticanju struje se može prikazati kao zbir omske komponente  $r_0$  (suma otpornosti elektrolita, električnih kontakata, separatora i sl.) i polarizacione komponente  $r_p$  koja se javlja usled ireverzibilnosti elektrohemijških reakcija na elektrodama. Za razliku od omske komponente, polarizaciona komponenta otpornosti se ne pokorava Omovom zakonu. Unutrašnja otpornost izvora nije konstantna veličina i njena vrednost se menja usled odigravanja procesa u spregu.

$$r = r_0 + r_p \quad (2.23)$$

### *Kapacitet elektrohemijskog izvora ( $Q$ , Ah)*

Kapacitetom elektrohemijskog izvora energije podrazumevamo količinu naelektrisanja koja se iz njega može dobiti tokom pražnjenja, u određenom vremenu pri konstantnoj jačini struje, do vrednosti prekidnog napona pražnjenja i ova veličina je određena količinom aktivnih materijala.

Ukoliko se izvor prazni konstantnom strujom kapacitet se može izraziti sledećom jednačinom:

$$Q = It \quad (2.24)$$

Ukoliko tokom pražnjenja struja nema konstantnu vrednost umesto jednačine (2.24) treba primeniti:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (2.25)$$

Vrednost teorijskog kapaciteta pojedinačne elektrode se može odrediti iz Faradejevog zakona primenom formule:

$$Q = nF \frac{m}{M} \quad (2.26)$$

gde je  $n$ , je broj razmenjenih elektrona tokom reakcije na elektrodi,  $F$ , je Faradejeva konstanta ( $26,8 \text{ Ah mol}^{-1}$ ),  $m$  (g), masa aktivne supstance, i  $M$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ), molarna masa aktivne supstance.

U praksi, na elektrodi se pored aktivnih masa nalaze i različiti dodaci i pasivne komponente, što dovodi do toga da je stvarni kapacitet elektrode manji od teorijski izračunate vrednosti ( $Q_t$ ) i njihov odnos predstavlja iskorišćenje aktivne mase.

$$\eta = \frac{Q}{Q_t} < 1 \quad (2.27)$$

Radi lakšeg poređenja kapaciteta različitih elektrodnih materijala u praksi se kapacitet izražava po jedinici mase, specifični kapacitet  $q_s$ , mAh  $\text{g}^{-1}$  (ili mAh  $\text{kg}^{-1}$ ), po jedinici površine – površinski  $q_a$ , mAh  $\text{cm}^{-2}$  ili zapremine – volumetrijski  $q_v$ , mAh  $\text{cm}^{-3}$ . Ukoliko je poznata molarna masa aktivnog materijala  $M$ , broj razmenjenih elektrona tokom odigravanja elektrohemijske reakcije  $n$ , gustina aktivnog materijala  $\rho$ ,  $\text{g cm}^{-3}$ , teorijske vrednosti specifičnog, zapreminskog i površinskog kapaciteta za 1 g aktivnog materijala površine  $A$ ,  $\text{cm}^2$  i zapremine  $V$ ,  $\text{cm}^3$  se mogu izraziti sledećim formulama.

$$q_s = \frac{It}{m} = \frac{nF}{M} \quad (2.28)$$

$$q_a = \frac{It}{A} = \frac{mnF}{MA} \quad (2.29)$$

$$q_v = \frac{It}{V} = \frac{\rho nF}{M} \quad (2.30)$$

Specifični kapacitet sekundarnog izvora energije zavisi od specifičnih kapaciteta i pozitivne i negativne elektrode. Teorijska vrednost specifičnog kapaciteta ćelije može se odrediti primenom formule:

$$\frac{1}{q_{s,t,cell}} = \frac{1}{q_{s,+}} + \frac{1}{q_{s,-}} = \frac{n_+M_+ + n_-M_-}{n_+n_-F} \quad (2.31)$$

S obzirom da se stvarni i teorijski kapaciteti elektroda usled nepotpunog iskorišćenja aktivnih masa razlikuju, jasno je da će stvarni specifični kapacitet izvora biti manji od teorijski dobijenog primenom jednačine (2.31). Imperativ je dobiti što je moguće veći kapacitet iz sekundarnog izvora i stoga je poželjno imati što veće iskorišćenje aktivnih masa elektroda što se postiže korišćenjem tankih elektroda razvijene površine [2].

### ***Energija elektrohemijskog izvora (W, Wh)***

Energija koju tokom pražnjenja daje elektrohemijski izvor energije je funkcija kapaciteta ćelije i napona pražnjenja. Važno je istaći da se u naučnoj literaturi kapaciteti različitih izvora definišu u odnosu na količinu ili masu aktivnih elektrodnih materijala, što nije u potpunosti ispravno jer se elektrohemijski sistem sastoji i iz drugih komponenata (separatori, kontakti i sl) koji ne učestvuju direktno u elektrohemijским procesima, ali svojom masom smanjuju u praksi specifični kapacitet izvora.

U ravnotežnim uslovima na koje se mogu primeniti principi termodinamike, kada je napon na krajevima izvora jednak naponu otvorenog kola dobija se maksimalna – teorijska vrednost energije ( $W_{max}$ ):

$$W_{max} = Q_{max,t}U_0 \quad (2.31)$$

Međutim, usled ireverzibilnosti procesa u spregu ( $U_d < U_0$ ) i nepotpunog iskorišćenja aktivnih masa ( $\eta < 1$ ) energija koja se može dobiti tokom pražnjenja izvora je manja od teorijske vrednosti. Ukoliko se pražnjenje odvija konstantnom strujom može se koristiti jednačina:

$$W = I \int_0^t U dt \quad (2.32)$$

U cilju poređenja različitih elektrohemijskih sistema, energija koju izvor daje tokom pražnjenja se obično izražava po ukupnoj masi aktivnih materijala i naziva se specifična energija:

$$w_s = \frac{W}{m_+ + m_-} \quad (2.33)$$

### ***Snaga elektrohemijskog izvora energije (P, W)***

Za razliku od energije koju izvor daje tokom pražnjenja, koja se teorijski može izračunati, snaga EHIE se ne može dobiti teorijskim putem jer je ona direktna funkcija vremena pražnjenja. Snaga se može posmatrati kao energija koju izvor isporuči u jedinici vremena [6] i može se prikazati sledećom fomrulom:

$$P = \frac{W}{\Delta t} = \frac{I \int_0^t U dt}{\Delta t} \quad (2.34)$$

odnosno ako je cilj dobiti specifičnu snagu  $P_s$  ( $W g^{-1}$ ):

$$P_s = \frac{w_s}{\Delta t} = \frac{I \int_0^t U dt}{m \Delta t} \quad (2.35)$$

### ***Ciklus elektrohemijskog izvora, ciklizaciona sposobnost i efikasnost iskorišćenja kapaciteta (CE, eng: Columbic efficiency)***

Pojam ciklusa koristi se u slučaju sekundarnih EHIE i pod njim se podrazumeva jedno kompletno punjenje i pražnjenje ćelije. U praksi je uobičajeno da kapacitet elektrohemijskog izvora energije opada tokom kontinualnog smenjivanja ciklusa punjenja i pražnjenja i stoga je važno odrediti ciklizacionu sposobnost izvora. Pri laboratorijskim ispitivanjima, ciklizaciona sposobnost elektrohemijskog izvora se uobičajno određuje primenom uzastopnih galvanostatskih ciklusa punjenja i pražnjenja i nakon svakog ciklusa se određuje kapacitet izvora. Ciklizaciona sposobnost se obično iskazuje kao određeni procenat inicijalnog kapaciteta izvora nakon određenog broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Usled ireverzibilnosti elektrohemijskih reakcija pri odvijanju konsektivnih ciklusa punjenja/pražnjenja, ciklizaciona sposobnost akumulatora je ograničena na oko nekoliko stotina do nekoliko hiljada ciklusa, dok ciklizaciona sposobnost superkondenzatora, čiji se princip rada zasniva na nefaradejskim procesima skladištenja naelektrisanja, može da dostigne i oko milion ciklusa [7].

Efikasnost iskorišćenja kapaciteta se definiše kao odnos kapaciteta koju izvor daje pri pražnjenju ( $\Delta q_d$ ) i kapaciteta koji je pri punjenju potrošen kako bi se izvor napunio ( $\Delta q_c$ ). Drugim rečima, efikasnost iskorišćenja kapaciteta kvantifikuje efikasnost prenosa naelektirsanja na elektrodama sprega.

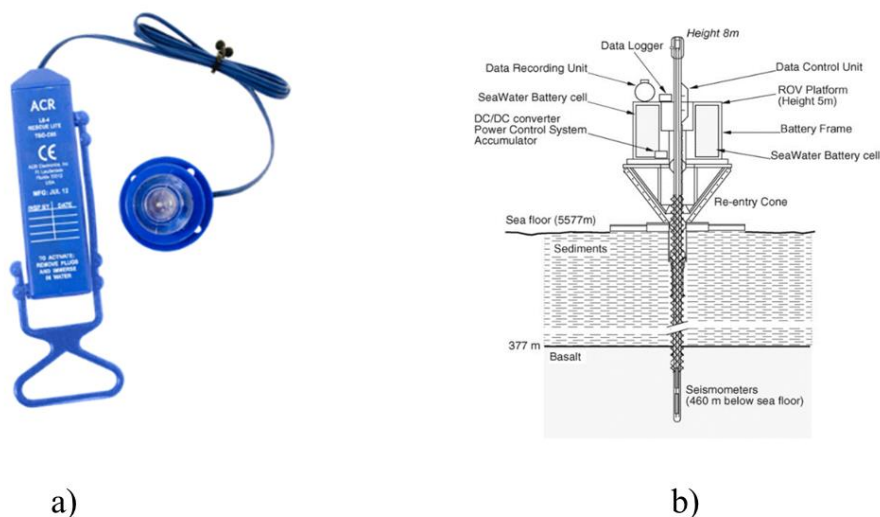
$$CE (\%) = \frac{\Delta q_d}{\Delta q_c} \times 100 \quad (2.36)$$

## 2.2 Elektrohemijski izvori na bazi magnezijuma

### 2.2.1 Aktivirajući primarni elektrohemijski sistemi na bazi magnezijuma

Aktivirajuće baterije su elektrohemijski sistemi koji su dobili naziv prema načinu korišćenja jer se proizvode i skladište u neaktivnom stanju i aktiviraju se neposredno pred upotrebu. Jedan od načina za aktivaciju ovih sistema je i uvođenje elektrolita, što je u najvećem broju slučajeva morska voda i stoga su ovi sistemi poznati i pod nazivom vodoaktivirajući elementi (*eng: seawater activated battery*) [8,9]. Baterije čija se aktivacija ostvaruje morskom vodom se mogu dugo vremena čuvati na suvom, sve dok se ne primene, što se obično postiže uranjanjem baterije u morsku vodu i aktiviranja sistema u roku od svega nekoliko sekundi [4].

Aktivirajući sistemi nemaju značajnu primenu već se uglavnom koriste u sredstvima vojne tehnike, za aktiviranje pirotehničkih uređaja, u podvodnim vozilima sa i bez posade, električnim torpedima, za napajanje specijalnih uređaja za signalizaciju, kao signalno svetlo kod pojaseva za spasavanje, GPS sistemima, kao i kod senzora za monitoring kvaliteta morske vode i praćenje klimatskih promena [8,10–14]. Primeri izgleda signalnog svetla za pojaseve za spasavanje i konstrukcija sonde za dubinska seizmička merenja koji se napajaju ovakvim sistemima su dati na slici 2.8.



Slika 2.8. a) Primena aktivirajućeg sistema na bazi  $Mg|CuCl$  u pojasevima za spasavanje b) Šematski dijagram sistema za dubinska seizmička merenja VP-2 [13].

Aktivirajuće baterije su primarni sistemi koji se jednokratno koriste i stoga je imperativ za njihovu konstrukciju koristiti jeftine materijale sa benignim uticajem na životnu sredinu. Kao negativna elektroda teorijski bi se mogli koristiti metali koji raspolažu velikim specifičnim kapacitetom i energijom i negativnim elektrodnom potencijalom poput Li, Na, Mg, Al i Zn. Alkalni metali Li i Na jako burno reaguju sa morskom vodom i kako je reakciju teško kontrolisati, oni generalno nisu prihvaćeni kao odgovarajući anodni materijali u klasičnim samoaktivirajućim baterijama [8,9], mada se danas intenzivno radi na njihovoj primeni uz korišćenje keramičkih jonoizmenjivačkih membrana tipa LiSICON i NaSICON [11], koji omogućavaju primenu organskih rastvarača sa strane metala i vodenog rastora sa strane katode. Aluminijum u reakciji sa morskom vodom formira pasivni film koji sprečava da se reakcija oksidacije anode nastavi, a takođe i radni napon baterije je relativno nizak [16]. Cink se lako obrađuje i u morskoj vodi se relativno sporo



odvijaju sporedne reakcije korozije, ipak je napon baterije u poređenju sa magnezijumom nizak, i stoga cink nije prikladan kao materijal negativne elektrode za bateriju sa morskom vodom [16].

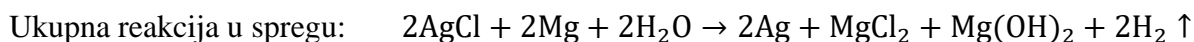
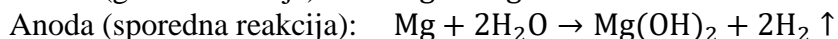
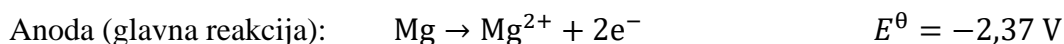
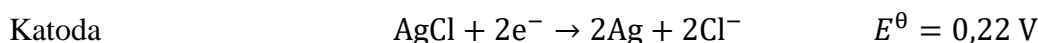
Usled izuzetno velikog teorijskog kapaciteta, specifične energije i visokog napona pražnjenja [8,11] magnezijumski aktivirajući primarni sistemi se najviše nalaze u upotrebi. Razvijeni su 1940. godine kako bi se zadovoljili specijalni zahtevi vojne industrije [4,9,17], ali su u potonjim godinama dobili značaj za napajanje različitih uređaja, u prvom redu uređaja za signalizaciju i ispitivanje kvaliteta i karakteristika morske vode, morskog dna i sl. [8,9,11,12,14].

Zbog značajne korozione nestabilnosti čistog magnezijuma u ovim sistemima se kao negativna elektroda koriste legure magnezijuma sa različitim legirajućim elementima [11,14,18,19] dok su pozitivne elektrode, uobičajeno, halogenidi srebra, olova i bakra [8,9,11,20]. Magnezijumski aktivirajući elementi se proizvode i skladište u neaktivnom stanju u kom sistem još nije formiran i stoga EHIE ne može da oda energiju spoljašnjem kolu [4]. U neaktivnom stanju ovi sistemi mogu da traju i desetak godina bez ikakvog održavanja, što je izuzetno važno za sredstva vojne tehnike, sredstva za spasavanje i signalizaciju. Aktiviranje sistema se najčešće ostvaruje potapanjem baterije u morsku vodu. Tada dolazi do oksidacije magnezijumske anode i kretanja elektrona kroz spoljašnje kolo do različitih vrsta katoda, na kojoj dolazi do redukcije, čime se uspostavlja ukupna reakcija na račun koje se spoljašnjem potrošaču isporučuje energija.

Prvi komercijalno dostupni aktivirajući sistem na bazi magnezijuma je Mg|AgCl sistem razvijen od strane Bell Telephone laboratorije 1945. godine za napajanje električnih torpeda [8,11,17]. U periodu od 1945-52, primene ove baterije u vojne i civilne svrhe su postale brojnije i danas se široko koristi u sistemima koji zahtevaju veliku snagu u kratkom vremenu, kao što je recimo signalizacija, pojasevi za spasavanje i sl.

Ovaj sistem se sastoji od anode od čistog ili legiranog magnezijuma, Ag|AgCl katode i separatora od celuloznog materijala [21]. Čelija se proizvodi u neaktivnom stanju, sklapanjem suvih delova bez dodatka elektrolita i potom se odmah pakuje u hermetički zatvoreno kućište. Kada postoji potreba za njenim korišćenjem, ćelija se potapa u morsku vodu, pri čemu se otvaraju zaptivci, čime anoda i katoda dolaze u dodir sa elektrolitom i gotovo trenutno dolazi do aktiviranja sistema koji može u vrlo kratkom periodu da isporuči veliku energiju [8,9,21].

Elektrohemijske reakcije Mg|AgCl sistema su:

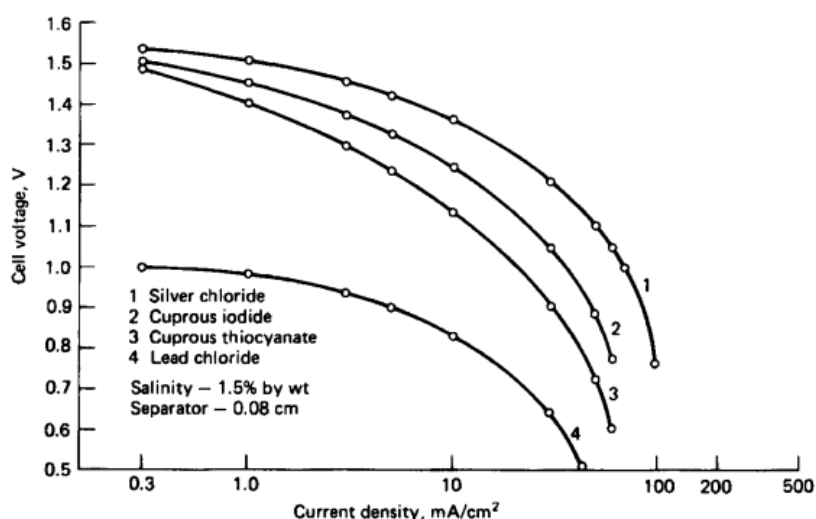


Teorijska vrednost napona Mg|AgCl od 2,59 V se usled korozije magnezijumske anode ne može ostvariti. Odigravanje sporedne reakcije, samopražnjenje magnezijumske anode, dovodi do stvaranja magnezijum-hidroksida, gasovitog vodonika i oslobađanja toplote. Samopražnjenje smanjuje efikasnost iskorišćenja i kapacitet magnezijumske anode. Nerastvorni magnezijum- hidroksid se taloži između elektroda i blokira protok elektrolita i jona, i na taj način ometa reakciju pražnjenja što dovodi do ranog pada performansi baterije [17,21]. Međutim, stvaranje vodonika dovodi do agitacije elektrolita i uklanjanja magnezijum-hidroksida sa elektrode čime se održava relativno velika aktivna površina elektrode. Reakcija pražnjenja dovodi do formiranja MgCl<sub>2</sub> na anodi koji se u morskoj vodi rastvara, dok porozni sloj srebra koji se formira na katodi sprečava porast unutrašnje otpornosti ćelije tokom pražnjenja i kao rezultat radni napon ćelije se održava na visokoj i konstantnoj vrednosti od 1,1 – 1,5 V [9].

Uprkos činjenici da je sistem Mg|AgCl prvi put komercijalizovan od strane Bell Telephone laboratorije 1945. godine, do nedavno je jedina metoda za pripremu AgCl katode bilo topljenje praha srebro-hlorida na 455°C do ignota, koji se zahvaljujući velikoj savitljivosti i duktilnosti mogu izvaljati u tanke listiće željene debljine [8,9,11]. Ovakav način sinteze katodnog materijala dovodi do raspadanja AgCl tokom pražnjenja i time do nepovratnog gubitka relativno skupog srebra. Upravo je visoka cena ovog sistema dala podstrek za razvoj drugih jeftinijih katodnih materijala aktivirajućih sistema na bazi magnezijuma, kao što su Mg|PbCl<sub>2</sub>, Mg|CuI i Mg|CuSCN i sličnih sistema, čije su tipične karakteristike sumirane u tabeli 2.1., dok je na slici 2.9. data zavisnost napona pražnjenja od gustine struje za date aktivirajuće sisteme u 1,5% NaCl, na 0°C. Iz tabele 2.1 i sa slike 2.9 se jasno vidi da se sistem Mg|AgCl odlikuje najboljim performansama.

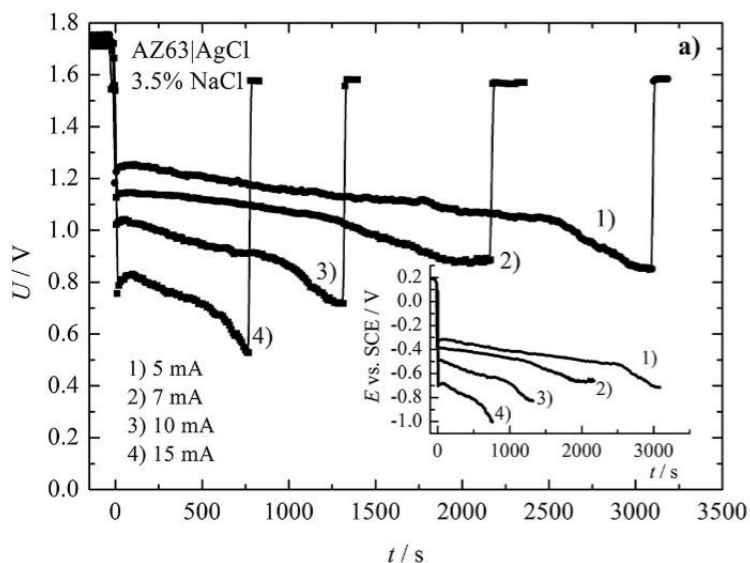
Tabela 2.1. Tipične karakteristike različitih aktivirajućih sistema na bazi magnezijuma.

KATODA	AgCl	PbCl <sub>2</sub>	CuI	CuSCN
ANODA	Magnezijum			
Elektrolit	Morska voda			
Napon otvorenog kola, V	1,6-1,7	1,1-1,2	1,5-1,6	1,5-1,6
Vreme aktivacije s, na 35 °C	< 1	<1	<1	<1
Unutrašnja otpornost, Ω	0,1-2	1-4	1-4	1-4
Raspoloživi kapacitet, % u odnosu na teorijski	60-75	60-75	60-75	60-75
Wh kg <sup>-1</sup>	100-150	50-80	50-80	50-80
Wh L <sup>-1</sup>	180-300	50-120	50-120	50-120

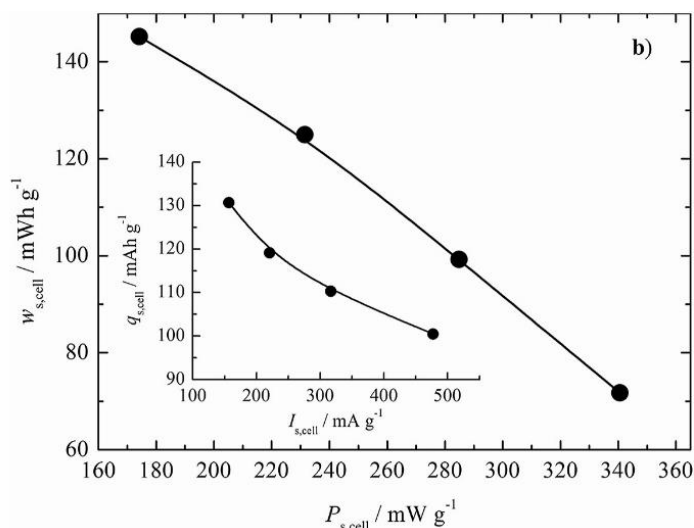


Slika 2.9. Zavisnost napona različitih primarnih aktivirajućih Mg sistema u 1,5% NaCl, na 0°C [8].

Uzimajući u obzir daleko bolje performanse AgCl u poređenju sa ostalim katodnim materijalima, kao i problemima sa izradom katoda [8,9], jasno je da je poželjno razviti efikasnije i jeftinije metode za sintezu AgCl katode. Tako su Grgur i sar. 2021. godine [11] prikazali novu metodu zasnovanu na modifikovanoj sukcesivnoj jonskoj adsorpciji i reakciji (SILAR) za pripremu katode od ugljenične tkanine CF (od eng. Carbon Felt) i srebro-hlorida i ispitivali su primarni elektrohemijski sistem sa legurom Mg AZ63 kao anodom. Ovaj sistem se pokazao zadovoljavajućim i pri pražnjenju jačinom struje  $1Q$ , dobijena je vrednost specifičnog kapaciteta od  $130 \text{ mAh g}^{-1}$ , specifične energije od  $145 \text{ mWh g}^{-1}$  i specifične snage od  $175 \text{ mWg}^{-1}$ . Na slici 2.10 su date tipične krive pražnjenja pri različitim gustinama struje, kao i Ragonov dijagram, slika 2.11.



Slika 2.10. Krive pražnjenja sistema AZ63|3.5% NaCl|CF-AgCl različitim jačinama struje. Dodatak: Krive pražnjenja CF-AgCl elektrode [11].

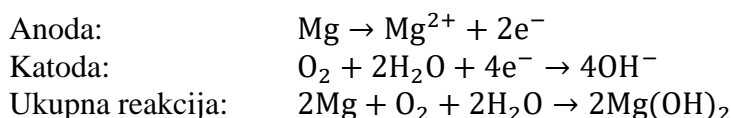


Slika 2.11. Ragonov dijagram dobijen na osnovu aktivnih elektrodnih masa. Dodatak: Zavisnost specifičnog kapaciteta ćelije od specifične struje [11].

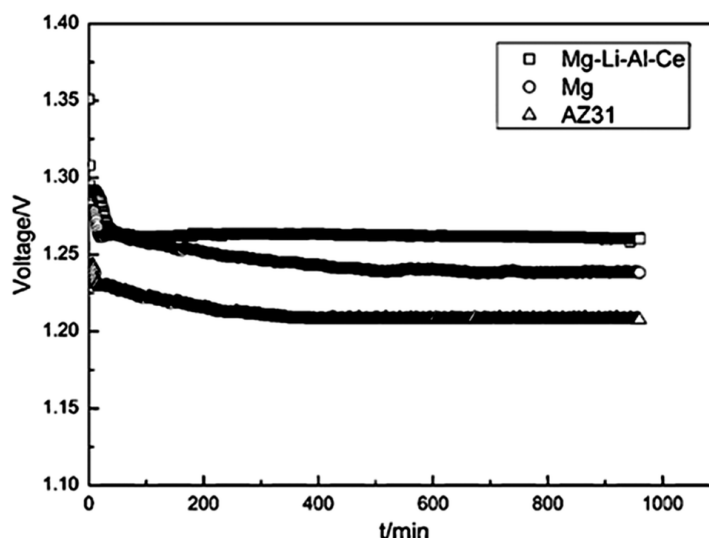
## 2.2.2 Sistemi na bazi magnezijum-vazduh

Mg|O<sub>2</sub> sistemi koriste anodu od magnezijuma i inertnu katodu, obično od ugljeničnih vlakana ili grafita sa pogodnim katalizatorom [22], na kojoj se odigrava redukcija kiseonika rastvorenog u morskoj vodi. Katoda koja se tokom pražnjenja ne troši ima dve uloge, služi i kao mesto odigravanja katodne reakcije i kao katalizator koji ubrzava redukciju kiseonika, a kapacitet ćelije je određen masom magnezijumske anode.

Elektrohemijske reakcije na kojima se zasniva funkcionisanje ovog sistema su:

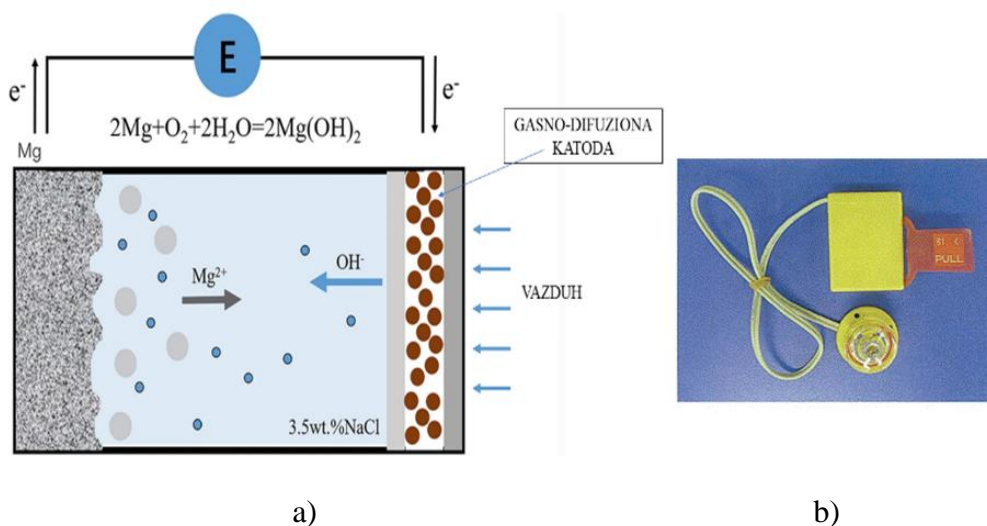


Reakcija redukcije kiseonika je izuzetno spora i dodatno je ograničena slabom rastvorljivošću kiseonika u morskoj vodi  $\sim 7 \text{ mg L}^{-1}$  [11], kao što se može videti na slici 2.12 gde je pri gustini struje od samo  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  napon ćelije oko 1,2 V. Stoga su katodne gustine struja relativno niske i baterija ne može da obezbedi visoku gustinu energije i zadovolji zahteve podvodnih uređaja velike snage (HPUD, *eng: high-power undersea devices*).



Slika 2.12. Ponašanje sistema Mg-vazduh sa različitim anodnim materijalima pri pražnjenju gustinom struje od  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  [23].

Pošto kiseonik ima malu rastvorljivost u morskoj vodi, ove baterije su pogodne za dugotrajne aplikacije koje zahtevaju niske snage kao što su plutače. Kao katodni nosač i strujni kolektor koristi se ploča i/ili mreža od bakra ili nerđajućeg čelika, koji su otporni na koroziju pri visokim potencijalima. Kiseonik rastvoren u morskoj vodi se redukuje na površini ovog katodnog materijala. Najpogodniji materijal anode je legura magnezijuma, koja se koristi u cilindričnom ili pločastom obliku. Princip rada i primer signalnog svetla za pojaseve za spasavanje Mg-O<sub>2</sub> ćelije dati su na slici 2.13.



Slika 2.13. a) Princip rada Mg-O<sub>2</sub> ćelije i b) Signalnog svetla za pojaseve za spasavanje koje koristi dve serijski vezane Mg-O<sub>2</sub> ćelije [9].

### 2.2.3 Punjivi magnezijumski sistemi

Magnezijum se odlikuje velikim zapreminskim kapacitetom od  $3833 \text{ mAh cm}^{-3}$ , značajno negativnom vrednošću standardnog elektrodnog potencijala od  $-2,37 \text{ V}$  i relativno niskom cenom usled prirodnog izobilja [24]. Činjenica da se pri reverzibilnom taloženju magnezijuma u organskim rastvaračima, koje je neophodno koristiti da bi se izbegla korozija, u principu, pri određenim uslovima ne dobijaju dendritični talozi čime je otklonjena opasnost od pojave kratkog spoja pri korišćenju magnezijuma kao anodnog materijala doprinela je da se Mg punjivi sistemi mogu smatrati adekvatnim naslednikom, danas najčešće korišćenih Li – sistema [24–26]. Međutim, iako se Mg odlikuje izvanrednim osobinama, još uvek postoje ogromne prepreke za razvoj i komercijalizaciju Mg punjivih sistema [25], a svakako su najznačajnije odsustvo komplementarnih elektrolita i katodnih materijala koji bi omogućili reverzibilno rastvaranje i taloženje Mg anode [24,25].

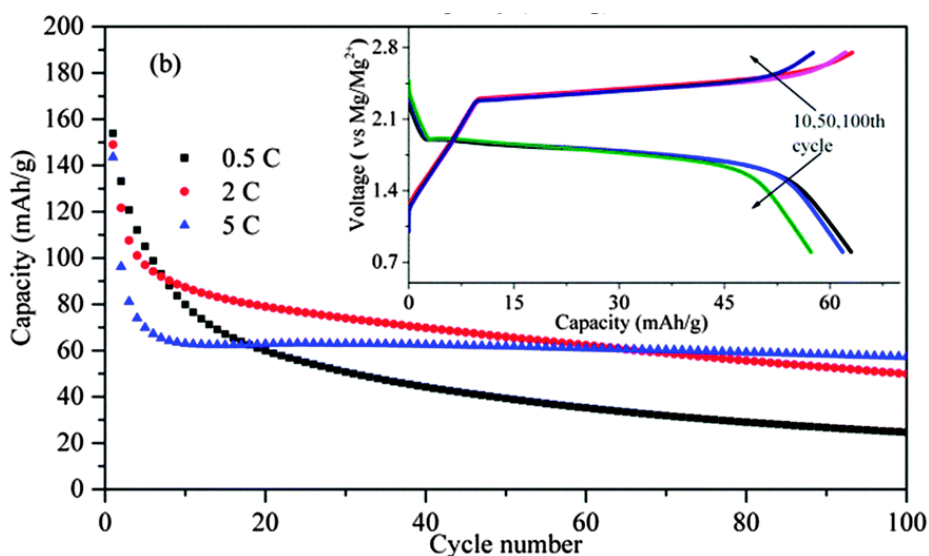
Dokazano je da pri interakciji magnezijuma s većinom konvencionalnih elektrolita i organskim rastvaračima dolazi do formiranja pasivnog sloja [24,25,27,28] na površini anode koji je elektronski izolator čime je onemogućena reverzibilna reakcija rastvaranja magnezijumske anode [25,27,28]. Zbog formiranja izolatorskog pasivnog sloja pri kontaktu metalnog magnezijuma i elektrolita, razvoj elektrolita za punjive magnezijumske baterije je za razliku od punjivih litijumskih i natrijumskih baterija bio suočen sa jasnim i neizbežnim izazovima. Uopšteno govoreći, realizacija punjivih magnezijumskih baterija (RMB) nameće nekoliko strogih zahteva za elektrolite koji pored neizbežnog odsustva formiranja pasivnog sloja moraju imati prihvatljiva sigurnosna svojstva koja uključuju visoku termičku stabilnost, nisku isparljivost, nisku zapaljivost, nisku toksičnost i nisku reaktivnost sa okolnim vazduhom [24,25,28]. Stoga, razvoj elektrolita koji poseduju gore pomenute osobine, bez sumnje, predstavlja ključni izazov. Od kada je prikazana prva punjiva magnezijumska baterija ranih devedesetih godina prošlog veka, istraživački i razvojni naponi su se prvenstveno fokusirali na stvaranje elektrolita koji će biti visoko kompatibilni sa metalim magnezijumom, što je praćeno primenom različitih inovativnih strategija čiji je glavni fokus bio povećanje njihove stabilnosti nasuprot elektrohemijske oksidacije kako bi se na kraju dobio elektrohemijski sistem visokog napona [28].

Najraniji rad o razvoju elektrolita za RBM datira iz 1990. godine, kada su Greorgy i sar. [29] predložili nekoliko različitih elektrolita koji omogućavaju reverzibilno rastvaranje i taloženje magnezijuma bez formiranja pasivnog sloja, baziranih na Grinjarovim solima

(RMX-alkil-magnezijum-halogenidi, R-alkil grupa, X -halogeni element) u etarskim rastvaračima. Nažalost, iako se ovi elektroliti karakterišu velikom elektrohemijomskom stabilnošću i visokom jonskom provodnošću od  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  [28], postoji nekoliko važnih nedostataka. Sastavni deo ovih elektrolita su hloridni joni koji dovode do značajne korozije Mg, pogotovo na potencijalima većim od  $2 \text{ V}$  vs.  $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$  [28,30], što nameće potrebu za korišćenjem skupih koroziono stabilnih strujnih kolektora. Takođe, najbolje elektrohemijske osobine se dobijaju pri korišćenju tetrahidrofurana (THF) kao rastvarača, koji je usled svoje velike isparljivosti, toksičnosti i sklonosti formiranju peroksida ekološki nepoželjan [28]. Tokom protekle dve decenije, tehnički napredak napravljen na polju razvoja elektrolita za RBM rezultirao je savremenijim sistemima koji se prvenstveno sastoje od organohalogeno-aluminatnih kompleksa koji poseduju elektrohemijomska svojstva koja su konkurentna onima u litijum-jonskim baterijama [25,28]. Ovi sistemi se odlikuju velikom provodljivošću i termodinamičkom stabilnošću, ali uprkos ovim naučnim dostignućima, imaju i značajne nedostatke koji uključuju njihova korozivna svojstva, nukleofilnost, osetljivost na vazduh i upotrebu isparljivih i toksičnih rastvarača [24,25,28]. Poslednjih godina se intenzivno radi na razvoju elektrolita u čvrstom stanju bez nukleofilnih svojstava koji su pokazali veću stabilnost u odnosu na tečne elektrolite, ali i značajno sporiju difuziju  $\text{Mg}^{2+}$  jona i lošu kompatibilnost sa Mg anodom i stoga je potreban njihov dalji razvoj [31].

Druga velika prepreka za razvoj RBM je nedostatak katodnog materijala velikog kapaciteta i elektrohemijske stabilnosti u elektrolitima kompatibilnim sa magnezijumskom anodom [25,25,26,28,31]. Divalentna priroda  $\text{Mg}^{2+}$  jona omogućava transport dva elektrona po atomu magnezijuma i time značajnu vrednost kapaciteta. Međutim, velika količina naelektrisanja dovodi do snažnih interakcija sa drugim jonima u strukturi katodnog domaćina što otežava proces insertacije / deinsertacije jona magnezijuma [24]. Mnogi oksidi i sulfidi prelaznih metala su ispitivani kao potencijalne katode za RBM, ali bez značajnijih uspeha [25,28,31] kao posledica otežane difuzije Mg unutar katodne strukture. Najranije korišćeni katodni materijal za RBM je molibden-sulfid,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , sa specifičnom strukturom koja omogućava reverzibilnu interkalaciju  $\text{Mg}^{2+}$  jona [32]. Iako  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  pokazuje dobro ciklizaciono ponašanje, ovaj katodni materijal se karakteriše relativno niskim kapacitetom od  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  i uskim opsegom potencijala od  $1,1 \text{ V}$  vs  $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$  i time ograničava energiju RBM ćelije [25,30,32,33]. Kako bi se otklonili nedostaci koje je pokazao  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  istraživački naponi na polju pronalaska katodnog kandidata za RBM su išli u dva pravca, ka razvoju katodnog materijala interkalacionog tipa sa širokim opsegom radnog potencijala i ka razvoju katode konverzionog tipa, u kojima se proces skladištenja naelektrisanja zasniva na reverzibilnom formiranju i raskidanju veza  $\text{Mg}^{2+}$  jona i komponenata katodnog materijala. Katode interkalacionog tipa koje uključuju okside i sulfide prelaznih metala i polianjonske materijale se karakterišu osrednjim vrednostima kapaciteta i lošim ciklizacionim ponašanjem koje je posledica strukturnih promena koje nastaju usled ireverzibilnosti procesa interkalacije jona magnezijuma, i spore elektrohemijske kinetike [24,25,28,33]. Sa druge strane, katodni materijali koverzionog tipa poput S,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuS}$ , se odlikuju visokim inicijalnim specifičnim kapacitetom koji daleko premašuje kapacitet interkalacionih katodnih materijala, ali je veliki nedostatak ove grupe materijala izuzetno loše ciklizaciono ponašanje i stoga još uvek nisu našli praktičnu primenu [33,34].

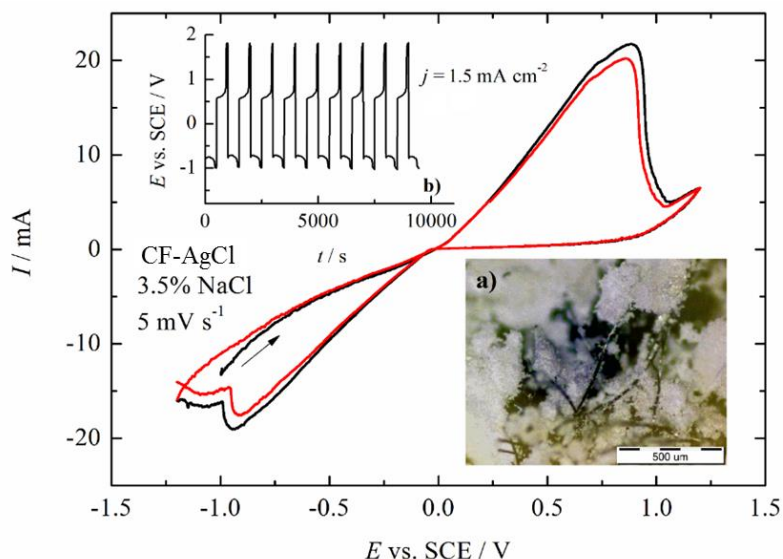
Na slici 2.14 je ilustrovano loše ciklizaciono ponašanje sekundarnog Mg sistema, sa  $\text{AgCl}$  kao katodom i elektrolitom koji čini smeša fenil-magnezijum-hlorida i aluminijum-hlorida ( $\text{PhMgCl-AlCl}_3$ ) u tetrahidrofuranu (THF), gde se vidi da i pri malim brzinama cikliziranja ( $0,5 \text{ C}$ ) dolazi nakon svega 100 ciklusa do ogromnog pada kapaciteta sa inicijalnih  $160 \text{ mAh g}^{-1}$  na  $25 \text{ mAh g}^{-1}$  [35].



Slika 2.14. Ciklizaciono ponašanje Mg|AgCl u THF rastvaraču pri brzinama cikliziranja 0,5, 2 i 5C, (1 C odgovara specifičnoj struji od  $186 \text{ mA g}^{-1}$ ). Dodatak: Galvanostatske krive punjenja i pražnjenja pri 5C [35].

Iako punjive magnezijumske baterije imaju veliki potencijal da zamene sisteme na bazi Li, još uvek postoje značajne prepreke koje se moraju otkloniti kako bi ovi sistemi bili komercijalizovani. Pronalazak odgovarajućih elektrolita koji će istovremeno biti kompatibilni i sa anodnim i katodnim materijalom, kao i razvoj ciklizaciono stabilnih katodnih materijala visokih kapaciteta su svakako ključni koraci koji bi u budućnosti mogli dati nadu za prevazilaženje postojećih prepreka i komercijalizaciju RMB.

Sistem CF – AgCl koji je se pokazao dobrim materijalom u primarnom sistemu AZ63|AgCl [11] testiran je kao punjiva katoda za Mg sekundarne sisteme i na slici 2.15 su prikazani neobjavljeni rezultati, *B.Grgur, neobjavljeni rezultati*. Kao što se može videti sa slike 2.15, punjenje se dešava u širokom opsegu potencijala od  $\sim 0$  do  $\sim 1,1 \text{ V}$  u odnosu na SCE, a pražnjenje od  $\sim 0$  do  $-1 \text{ V}$  u odnosu na SCE. Slične karakteristike se dobijaju u galvanostatskom režimu, dodatak b) na slici 2.15. Iako elektroda pokazuje dobre električne karakteristike, veliki nedostatak predstavlja ogromni pad potencijala katode, a posledično i napona potencijalne ćelije. Dobijeni loši rezultati su verovatno posledica nedovoljnog elektronskog kontakta između vlakana ugljenične tkanine i globularnih taloga AgCl (dodatak a) na slici 2.15). Može se pretpostaviti da se unapređenje kontakta između ugljeničnih vlakana i AgCl može ostvariti aktivacijom i funkcionalizacijom površine ugljenične tkanine.



Slika 2.15. Ciklični voltamogram ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) elektrode CF-AgCl u 3.5% NaCl. Dodaci: a) Optički mikrografski prikaz CF-AgCl, b) galvanostatske krive CF-AgCl elektrode. Punjenje elektrode AgCl, *B.Grgur, neobjavljeni rezultati*.

#### 2.2.4 Ponašanje magnezijuma u „morskoj vodi“

Tokom procesa pražnjenja, magnezijumska anoda se rastvara u elektrolitu do jona metala i oslobađa elektrone, koji se prenose kroz spoljašnje kolo do katode i na račun kojih se dobija energija. Stoga je jasno, da su svojstva EHIE u velikoj meri uslovljene ponašanjem metalne anode, koja ima važnu ulogu u određivanju napona ćelije, sadržaja energije i kapaciteta [18].

Dobre osobine magnezijuma čine ga idealnim anodnim materijalom za EHIE. Prvo, Mg se karakteriše jako negativnom vrednošću standardnog elektrodnog potencijala od  $-2.37 \text{ V}$  koji je negativniji u poređenju sa aluminijumom  $-2.31 \text{ V}$  i cinkom  $-0.76$  [17]. Značajna negativna vrednost standardnog elektrodnog potencijala ukazuje da Mg ima snažnu tendenciju ka otpuštanju elektrona i time teorijski dobru aktivnost pri pražnjenju. Takođe, magnezijum se karakteriše visokim specifičnim teorijskim kapacitetom od  $2,205 \text{ Ah g}^{-1}$  i malom gustinom od  $1,74 \text{ g cm}^{-3}$  [17] koja favorizuje značajno smanjenje mase ćelije i time posledično mogućnost ostvarivanja većeg sadržaja energije. Upravo su ove dobre karakteristike zaslužne za uspešnu primenu Mg kao anodnog materijala u mnogim EHIE kao što su aktivirajuće baterije, Mg -vazduh elementi, primarne i sekundarne baterije [8,9,17,36]. Većina danas komercijalno dostupnih magnezijumskih sistema koristi neutralne elektrolite koji sadrže agresivne jone poput  $\text{Cl}^-$  i  $\text{ClO}_4^-$  koji značajno utiču na ponašanje anode pri rastvaranju [17].

Pri pražnjenju magnezijum se rastvara do  $\text{Mg}^{2+}$  jona koji se pri prekoračenju proizvoda rastvorljivosti u zatvorenim sistemima talože na površini elektrode u vidu filma  $\text{Mg(OH)}_2$  koji smanjuje aktivnu površinu elektrode i sprečava kontakt sa elektrolitom, i time ometa dalji proces pražnjenja što dovodi do neželjenog pomeranja potencijala anode ka pozitivnijim vrednostima pri pražnjenju i time do smanjenja energetskeg sadržaja ćelije.

Ranije je bilo navedeno da magnezijum raspolaže velikom vrednošću teorijskog specifičnog kapaciteta od  $2,205 \text{ Ah g}^{-1}$  usled čega bi teorijski anodni materijal bio sposoban da isporuči veliku količinu naelektrisanja po jedinici mase u cilju generisanja električne energije. Međutim, magnezijumska anoda se karakteriše velikim stepenom samopražnjenja, odnosno sporednom reakcijom izdvajanja vodonika u vodenim rastvorima, korozijom, koja je posebno izražena ukoliko se na anodi nalaze nečistoće u vidu elektropozitivnijih metala u odnosu na magnezijum [17,37,38].



Ove nečistoće se ponašaju kao lokalna katodna mesta na kojima je izdvajanje vodonika olakšano, čime se smanjuje anodna efikasnost i realni kapacitet anode [17,18,39]. Proces samopražnjenja magnezijuma odlikuje i neobičan fenomen, nazvan negativni efekat razlike (od eng: *negative difference effect, NDE*) koji se ogleda u činjenici da se sa porastom anodne polarizacije ubrzava katodna reakcija izdvajanja vodonika [17,18,38–40].

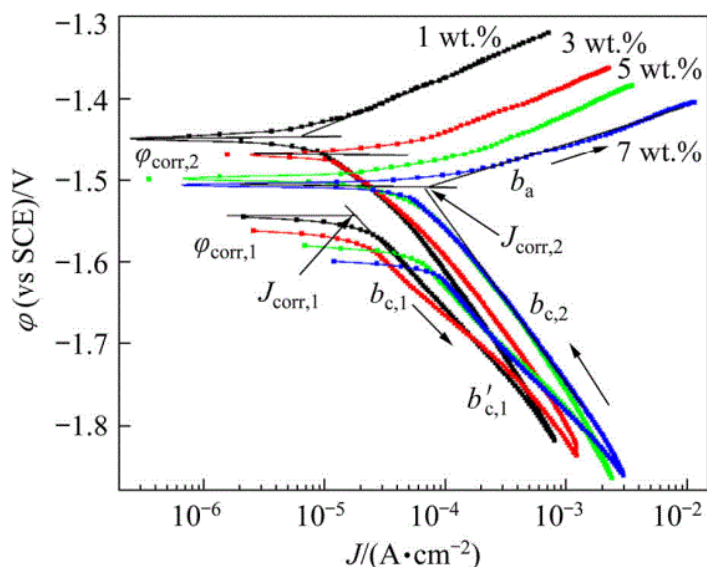
Dodatno, mnoge metalne čestice se tokom pražnjenja mogu odvojiti sa površine elektrode i budući da one ne mogu učestvovati u generisanju struje, anodna efikasnost opada [17,38,39].

Usled navedenih nedostataka, obično je efikasnost iskorišćenja magnezijumske anode ispod 60% pri gustini struje od  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  i ispod 50% pri manjim gustinama struje što vodi smanjenju eksploatacionih karakteristika magnezijumskih sistema [18].

Kako bi se unapredilo ponašanje metalnog magnezijuma pri pražnjenju, odnosno smanjio stepen samopražnjenja i omogućilo lakše uklanjanja produkata rastvaranja sa anode, danas se uglavnom primenjuju dva pristupa: legiranje magnezijuma različitim elementima i primena plastične deformacije u cilju promene mikrostrukture magnezijumske anode [17,38,39].

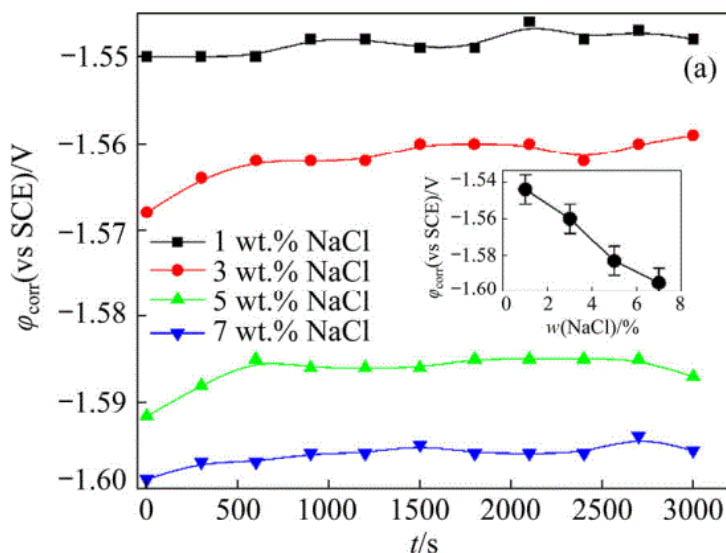
Legiranje magnezijuma je efikasan način za unapređenje ponašanja anode. Pojedini legirajući elementi ubrzavaju proces uklanjanja produkata pražnjenja sa anode, dok drugi smanjuju brzinu izdvajanja vodonika, dok neki elementi poseduju obe osobine [17,38]. U zavisnosti od tipa legirajućih elemenata magnezijumske legure se mogu podeliti u nekoliko različitih kategorija, ali su za primenu u EHIE sistemima najznačajnije legure Mg – Al – Zn: AZ31 (Mg–3%Al–1%Zn), AZ61 (Mg–6%Al–1%Zn), AZ63 (Mg–6%Al–3%Zn), i AZ91 (Mg–9%Al–1%Zn), kao i neke druge kombinacije sa različitim legirajućim komponentama.

Mnogi autori su ispitivali ponašanje različitih legura serije Mg–Al–Zn tokom pražnjenja u morskoj vodi. Tako su Balasubramanian i sar. [41] ispitivali uticaj koncentracije elektrolita, temperature i gustine struje na ponašanje sistema AZ31|AgCl u dejonizovanoj vodi i 3,3% rastvoru NaCl. Pokazali su da se napon od 2 V dostiže za 1500 i 400 ms u dejonizovanoj vodi i 3,5% rastvoru NaCl, respektivno, kao i da se potencijal legure AZ31 pomera ka negativnijim vrednostima sa porastom koncentracije NaCl pri svim gustinama struje, dok se pri povećanju gustine struje pražnjenja potencijal legure pomera ka pozitivnijim vrednostima i da je ovaj efekat inhibiran pri koncentracijama NaCl većim od  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Takođe, uočili su da sa porastom temperature dolazi do rasta napona ćelije. Hiroi [42] je ispitivao uticaj pritiska na karakteristike pražnjenja Mg|AgCl vodoaktivirajuće baterije sa morskom vodom sa legurama AZ31 i AZ61 kao anodnim materijalima i pokazao je da je napon oba sistema na visokim pritiscima oko 20–30 mV veći u poređenju sa niskim pritiscima. Takođe, anoda AZ61 se pokazala stabilnijim i boljim anodnim materijalom u pogledu niže vrednosti potencijala. Grgur i sar. [43] su elektrohemijskim tehnikama ispitivali ponašanje legure magnezijuma AZ63 u 1, 3, 5 i 7% rastvoru NaCl i njihovi rezultati su pokazali da se brzina korozije povećava usled povećanja koncentracije elektrolita, kao što se vidi sa polarizacionih krivih prikazanih na slici 2.16. Takođe, sa polarizacionih krivih se vidi da koncentracija hlorida ima veći uticaj na anodnu reakciju.



Slika 2.16. Polarizacione krive AZ63 legure pri različitim koncentracijama NaCl [43].

Na slici 2.17 prikazana je zavisnost korozionog potencijala legure AZ63 tokom vremena za različite koncentracije NaCl i kao što se sa slike vidi korozioni potencijal praktično linearno opada sa povećanjem koncentracije NaCl sa -1,55V u 1% NaCl na -1,6V u 7% NaCl. Dobijene rezultate autori su povezali sa činjenicom da se pri koncentrovanijim rastvorima NaCl magnezijumska legura AZ63 brže rastvara. Takođe, nakon 3000 s korozioni potencijal se menja za manje od 5 mV što ukazuje na odsustvo formiranja  $Mg(OH)_2$ .

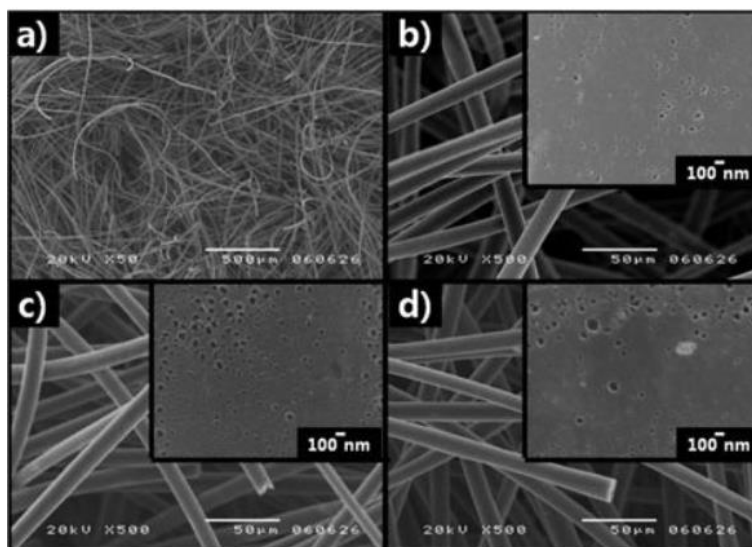


Slika 2.17. Promena korozionog potencijala magnezijumske legure AZ63 tokom vremena za različite koncentracije NaCl. Dodatak: Zavisnost napona otvorenog kola magnezijumske legure AZ63 od koncentracije NaCl [43].

### 2.3 Korišćenje i modifikacija ugljenične tkanine za izradu elektroda EHIE

Karbonizovani tekstilni materijali usled velike fleksibilnosti i niske cene poslednjih godina dobijaju sve veći značaj za izradu elektrodnih materijala [44]. Ugljenični filc ili ugljenična tkanina (od eng: *Carbon Felt*, CF) je tekstilni materijal koji se sastoji od snopova ugljeničnih vlakana dobijenih iz poliakrilonitrila ili smole [45]. Zahvaljujući dobroj elektronskoj provodnosti na makro nivou, mehaničkoj stabilnosti, velikoj poroznosti koja omogućava obilje aktivnih mesta za odigravanje reakcije i niskoj ceni danas se komercijalno dostupni CF koristi kao elektrodni materijal u protočnim – redoks akumulatorima, superkondenzatorima, baterijama i pri elektrohemijском tretmanu otpadnih voda [20,44–46]. Netretirani CF (eng: *pristine carbon felt*, P-CF) poseduje odlične osobine u pogledu elektronske provodnosti, hemijske stabilnosti i niske cene, ali sa druge strane pokazuje i lošu kvašljivost i veliku hidrofobnost koje se negativno odražavaju na elektrohemijску aktivnost, pogotovo pri primeni CF za izradu elektroda koje se koriste u vodenim rastvorima elektrolita [44–48].

Kako bi se nedostaci CF u pogledu hidrofobnosti, provodnosti i elektroaktivnosti poboljšale, u praksi se primenju različiti tretmani u cilju aktivacije i funkcionalizacije, poput termičkog tretmana [45], tretmana plazmom [49], hemijske [50] i elektrohemijske oksidacije [51], ali i hibridizacija CF sa pseudokapacitivnim materijalima [52,53], poput oksida prelaznih metala ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ) i elektroprovodnih polimera. Različitim metodama tretiranja ostvaruju se naravno i različiti uticaji na osobine CF. Tako se, termičkim tretmanom, hemijskom i elektrohemijском oksidacijom, povećava broj kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini CF koje doprinose boljoj hidrofилности i rezultiraju većim stepenom kvašljivosti [46–48,54], što zbirno daje veću elektrohemijскую aktivnost usled olakšane difuzije elektroaktivnih vrsta unutar ugljeničnih vlakana [44,45,47], ali se takođe menja i morfologija CF. Na slici 2.18 je dat SEM prikaz mikrovlaknaste strukture ne-tretiranog i hemijski aktiviranog CF [55]. Površinska struktura ugljenične tkanine je sastavljena od zatvorene trodimenzionalne mreže koja se sastoji od modifikovanih ugljeničnih vlakana malog prečnika, obično 20-30 nm. Površine ugljeničnih vlakana bez (slike 2.18 a i b) i sa površinskom modifikacijom izvedenom u rastvorima KOH (slike 2.18 c) i  $\text{HNO}_3$  (slike 2.18 d), kao što je prikazano u krupnom planu, pokazuju različitu veličinu i raspodelu pora. U poređenju sa neobrađenom ugljeničnom tkaninom, velike i visoko dispergovane pore su stvorene na KOH modifikovanoj ugljeničnoj tkanini kao što je prikazano na slici 2.18 c. S druge strane, veće i slabo dispergovane pore primećene su u  $\text{HNO}_3$  modifikovanom CF, kao što je prikazano na slici 2.18 d.



Slika 2.18. SEM prikaz, netretiranog CF (a i b), CF tretiranog KOH (c) i  $\text{HNO}_3$  (d). Uvećanja na slikama b,c i d prikazuju morfologiju pora [55].

Sa druge strane, hibridizacija CF ugljeničnim nanocevima, nanovlaknima ili grafenom se pozitivno odražava na provodnosti i povećanje poroznosti [46]. Neretko se, u cilju dobijanja optimalnih osobina, kombinuju metode tretiranja i to najčešće termički tretman sa hemijskom ili elektrohemijskom oksidacijom [44,45]. Izbor odgovarajuće metode zavisi od konkretne primene. Imperativ je svakako odabrati efikasnu, jeftinu i kratkotrajnu metodu sa benignim uticajem na životnu sredinu. Hemijski tretmani koji podrazumevaju tretiranje površine CF jakim oksidacionim sredstvima poput sumporne ili azotne kiseline i njihovih smeša, uz neretko zagrevanje i naknadnu redukciju u atmosferi amonijaka ili hidrazina, predstavljaju dugotrajne i ekološki neprihvatljive postupke [46]. Termički tretmani su energetski zahtevni i dugotrajni i stoga se najoptimalnijim izborom čini hibridizacija CF pseudokapacitivnim materijalima poput oksida prelaznih metala i provodnih polimera, koji zahvaljujući pseudokapacitivnoj komponenti skladištenja naelektrisanja značajno doprinose povećanju elektrohemijske aktivnosti [46,51].

## 2.4 Elektroprovodni konjugovani polimeri u izradi elektroda za EHIE

Za otkriće elektrodprovodnih polimera iz 1977. godine, naučnici Heegera, Shirakawe i MacDiarmida su krunisani Nobelovom nagradom 2000. godine [56]. Tokom eksperimentalnog rada uočili su da izlaganjem poliacetilena (PA) parama joda dolazi do desetostrukog povećanja provodljivosti što je podstaklo veliko interesovanje i naučne, ali i industrijske zajednice u izučavanju elektrodprovodnih konjugovanih polimera [57–59]. Elektroprovodni polimeri predstavljaju posebnu klasu organskih polimera koja se karakteriše nizom konjugovanih dvostrukih veza koji predstavlja preduslov za njihovu elektronsku provodljivost i niz specifičnih električnih, magnetnih i optičkih osobina, koje su omogućile široku primenu ove klase materijala u brojnim oblastima nauke i tehnike. Reakcijom dopovanja polimer koji ima izolatorska svojstva se transformiše u materijal sa provodnim karakteristikama metala čime se postiže jedinstvena kombinacija s jedne strane električnih osobina metala, a s druge strane karakteristika konvencionalnih polimera i zato se u literaturi često ova klasa materijala naziva sintetičkim metalima [57]. Spoj njihovih dobrih električnih, optičkih, redoks i jonoizmenjivačkih osobina čini ih pogodnim za primenu u elektrohemijским izvorima energije, elektrohromatskim uređajima, diodama, fotonaponskim sistemima, senzorima, uređajima za otpuštanje lekova, kao i za zaštitu od korozije [60–62]. Upravo ovako veliko područje njihove potencijalne primene podstaklo je veliko interesovanje u ispitivanju ove grupe materijala što je dovelo do sinteze velikog broja novih polimernih sistema i njihovih kompozita.

Zahvaljujući nizu osobina kao što su relativno laka polimerizacija usled niskog potencijala oksidacije monomera, ekološka prihvatljivost, dobro redoks ponašanje i velika provodljivost [58,59,63–65], polipirol (PPy), pored polianilina (PANI), je jedan od najčešće ispitivanih i korišćenih elektrodprovodnih polimera, pogotovo u cilju sinteze elektroda za superkondenzatore i baterije [59,63,64,66]. Hemijsku stabilnost i jedinstveno elektrohemijско ponašanje PPy duguje svom hetero-atomskom sistemu dvostrukih konjugovanih veza u polimernom lancu [58,61,67]. Postojanje  $\pi$ -konjugovanog sistema dvostrukih veza je neophodan, ali ne i dovoljan uslov za visoku električnu provodljivost. Da bi PPy dostigao provodljivost reda veličine metala neophodan je proces dopovanja. Dopovanje se može postići elektrohemijском ili hemijском oksidacijom (p – dopovanje) ili redukcijom (n–dopovanje). Rezultat dopovanja je polimerni film na kom se generiše pozitivno (p-dopovanje) ili negativno (n-dopovanje) naelektrisanje. Kako bi se postigla elektroneutralnost polimernog filma, u film se ugrađuju dopanti – kontraioni prisutni u elektrolitu. Ugradnjom male količine dopanta u polimernu strukturu neutralni polimer sa osobinama izolatorskih materijala se transformiše u materijal električne provodnosti u opsegu metala i poluprovodnika [59].

Proces dopovanja/dedopovanja je reverzibilan i odgovara procesu punjenja/praznjenja što predstavlja osnovu principa koji stoji iza primene polipirola kao elektrodnog materijala za sekundarne baterije i superkondenzatore, stoga je veliki broj elektrodnih materijala na bazi polipirola ispitivan za primenu u različitim EHIE [64,68–72].

### 2.4.1 Sinteza elektrodprovodnih polimera

Elektrodprovodni polimeri se mogu dobiti različitim postupcima kao što su enzimski katalizovana polimerizacija, foto-inicirana polimerizacija i polimerizacija plazmom, ali se najčešće koriste hemijske i elektrohemijske metode. Hemijским postupcima se mogu dobiti veće količine polimera [61,65], što je sigurno značajno sa industrijskog aspekta, međutim elektrohemijška sinteza

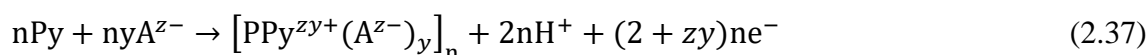
polimera je zastupljenija u praksi, prvenstveno usled činjenice da se kontrolisanjem uslova sinteze može kontrolisati debljina polimernog filma i njegova morfologija [61,63,64,66,67]. Takođe, elektrohemijska sinteza ne zahteva upotrebu oksidacionih sredstava, čime se dobijaju čistiji polimerni filmovi u poređenju sa hemijskim načinom sinteze, što u kombinaciji sa dobijanjem polimernog filma direktno na elektrodi, olakšava karakterizaciju i primenu materijala i čini elektrohemijske metode izborom broj jedan pri sintezi polimernih materijala i njihovih kompozita za primenu u elektrohemijskim izvorima [61,73].

#### 2.4.1.1 Elektrohemijska polimerizacija

Bolja kontrola debljine i morfologije dobijenog filma, a takođe i veća čistoća dobijenog polimera usled izbegnute upotrebe inicijatora reakcije su glavne prednosti elektrohemijske sinteze u poređenju sa hemijskom. Film elektroprovodnog polimera se uglavnom dobija na elektrodi anodnom oksidacijom; uz primenu pozitivnih potencijala ili struje, iz rastvora koji pored monomera i rastvarača sadrži i željene jone dopanta. Izbor rastvarača i dopanta je od velike važnosti i diktira direktno osobine i morfologiju nastalog polimera [74], a prvi zahtev koji rastvarač i dopant moraju da ispune je njihova stabilnost na potencijalu oksidacije monomera [58,61,63,65,66]. Pirol ima relativno nizak oksidacioni potencijal od  $\sim 0.8$  do  $\sim 1.1$  V vs. SHE [58,59,63,65,66] i stoga je polipirol jedan od retkih predstavnika konjugovanih elektroprovodnih polimera koji se može dobiti i iz vodenih rastvora elektrolita.

Tokom anodne oksidacije monomera dolazi do generisanja pozitivnog naelektrisanja u polimernom lancu i u cilju održanja elektroneutralnosti u lanac se ugrađuju joni – dopanti, što znači da se simultano odvijaju procesi elektrohemijske polimerizacije i dopovanja. Postojanje sistema konjugovanih dvostrukih veza u polimernom lancu omogućava da se naelektrisane vrste formirane tokom anodne oksidacije, polaroni i bipolaroni, kreću duž lanca što obezbeđuje elektronsku provodnost, dok sa druge strane kretanje jona dopanta u i iz polimernog lanca obezbeđuje jonsku provodnost. U najvećem broju slučajeva, jonski transport je sporiji od elektronskog, i predstavlja ograničavajući faktor u mnogim primenama [75,76]. Krajni rezultat elektrohemijske sinteze polimera je dobijanje dopovanog –provodnog filma polimera [57], čija se debljina i masa jednostavno mogu kontrolisati podešavanjem parametara elektrohemijske reakcije [58,59,61,63,64,67].

Bitno je naglasti da se elektrohemijska polimerizacija, ne samo pirola već i drugih provodnih polimera, razlikuje od ostalih polimerizacionih reakcija. Anodna oksidacija kojom se dobija polimer u provodnom stanju ima elektrohemijsku stehiometriju od 2,07 do 2,6 F po molu monomera [57,59,63,65,75,77]. Od ukupne količine naelektrisanja  $2\text{ F mol}^{-1}$  se utroši na proces polimerizacije, odnosno dobijanje filma, a dodatno naelektrisanje se utroši na proces dopovanja. Potencijal neophodan za oksidaciju monomera je uvek malo pozitivniji od potencijala oksidacije oligomernih intermedijara i to je razlog zašto se procesi formiranja polimera i njegove oksidacije (dopovanja) dešavaju istovremeno [57,59,63,67,75,77]. Uzimajući u obzir elektrohemijsku stehiometriju, reakcija polimerizacije monomera Py se može predstaviti sledećom jednačinom:



Pri čemu se  $2\text{F mol}^{-1}$  elektrona utroši za proces polimerizacije [59], dok proces dopovanja zahteva  $ny$  elektrona. Vrednosti  $y$  se obično kreću između 0,25 i 0,4 i predstavlja stepen dopovanja polimera, odnosno broj anjona po jednoj polimernoj jedinici, pri čemu je vrednost stepena dopovanja u velikoj meri određena vrstom dopanta [59,74,75]. Tako, na primer, vrednost stepena dopovanja od 0,25 govori da je naelektrisanje delokalizovano na svake četiri monomerne jedinice.

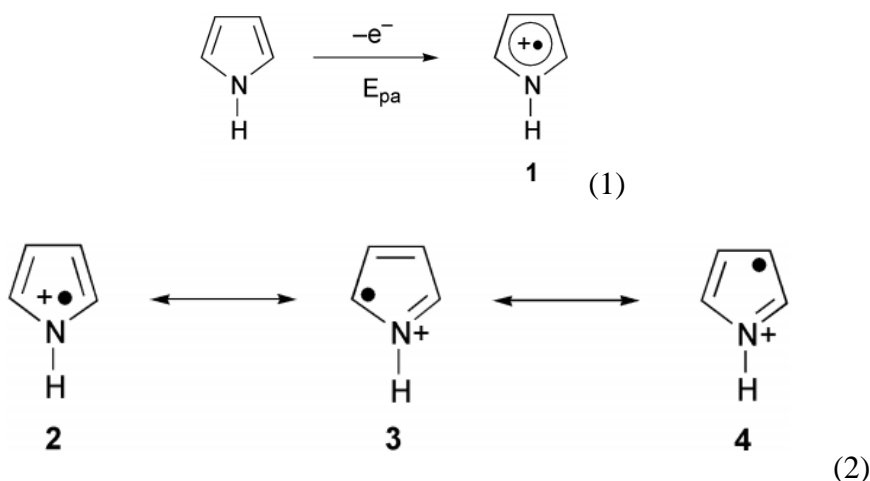
Mehaničke osobine elektrosintetisanog polimernog filma, njegova morfologija i elektrohemijsko ponašanje su u velikoj meri posledica uslova sinteze, uključujući vrstu rastvarača i dopanta, pH vrednost rastvora, temperaturu i izbor elektrohemijske metode [57,59,66,69,73,75,77–82].

### *Mehanizam elektrohemijske polimerizacije pirola*

Eru elektrohemijske sinteze polipirola otpočeli su 1968. Dall'Olio i saradnici, koji su anodnom oksidacijom iz rastvora razblažene sumporne kiseline na Pt elektrodi sintetisali film polipirola sa izmerenom provodnošću od  $8 \text{ S cm}^{-1}$  [59,83]. Tada poznate hemijske metode uglavnom su dovodile do sinteze praha polipirola niske provodnosti [84]. Do preokreta je došlo 1979, kada su Diaz i saradnici anodnom oksidacijom iz acetonitrila na Pt elektrodi sintetisali fleksibilni film polipirola visoke provodljivosti od  $100 \text{ S cm}^{-1}$  [78]. Rad Diaza i saradnika bio je prekretnica i doveo je do sve intenzivnijeg korišćenja elektrohemijskog postupka u cilju sinteze elektroprovodnih polimera.

Od prve elektrohemijske sinteze polipirola od strane Dall'Olio i saradnika 1968. godine [83] do današnjeg dana prošlo je mnogo vremena, ali uprkos tome mehanizam elektrohemijske polimerizacije pirola i dalje nije u potpunosti razjašnjen. Velika brzina kojom se odigrava reakcija polimerizacije jedna je od najvećih prepreka u pogledu utvrđivanja pojedinih stupnjeva reakcije, a takođe nerastvorljivost pirola i njegova amorfnost otežavaju karakterizaciju i ispitivanje fizičkih osobina. Kao rezultat navedenih prepreka još uvek ne postoji jednoznačno slaganje naučne zajednice o mehanizmu polimerizacije [63]. Najveću nepoznanicu predstavlja stupanj inicijacije i različiti mehanizmi predlažu različite načine za početak reakcije: prenos elektrona, vodoničnog jona i direktno formiranje radikal katjona [63]. Takođe, pored stupnja inicijacije i drugi faktori kao što su sastav elektrolita, rastvarač, temperatura i pH vrednost rastvora mogu uticati na mehanizam reakcije tokom elektrohemijske polimerizacije, a time i na osobine nastalog polimernog filma.

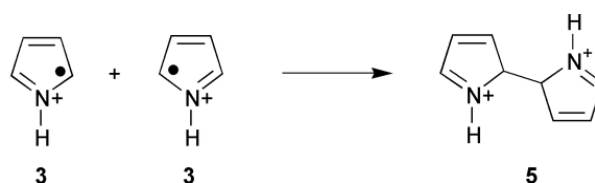
Mehanizam koji su predložili Diaz i saradnici [85] je najčešće pominjan u literaturi. Teorijska ispitivanja Valtmana i Bargaona [80,86], utvrdila su povezanost nesporene elektronske gustine radikal-katjona i njegove reaktivnosti, što je u saglasnosti sa Diazovim mehanizmom. Prema Diazovom mehanizmu [78,85] u prvom stupnju oksidacijom monomera u blizini elektrode dolazi do formiranja radikal-katjona  $R^{+\bullet}$  (slika 2.19, shema 1) u kom postoji delokalizacija nesporenog elektrona i pozitivnog naelektrisanja koja se može prikazati kroz nekoliko rezonantnih struktura (slika 2.19, shema 2).



Slika 2.19. Formiranje radikal katjona i delokalizacija nesporenog elektrona i pozitivnog naelektrisanja.

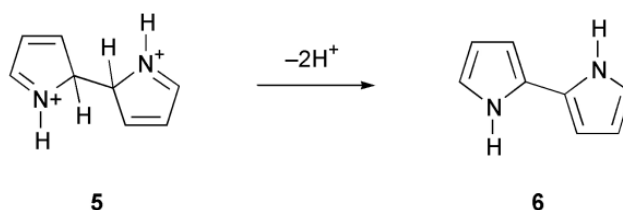
Oksidacija monomera do radikal-katjona usled prenosa elektrona je mnogo brža reakcija u poređenju sa difuzijom monomera R ka elektrodi i kao rezultat razlike u brzini dva procesa, monomeri prisutni u blizini elektrode će se gotovo trenutno oksidovati do  $R^{\bullet+}$ . Na taj način se difuzijom iz dubine rastvora u blizini elektrode održava visoka koncentracija radikal-katjona, čija reaktivnost određuje dalji tok polimerizacije. U slučaju velike stabilnosti nastalog radikal-katjona dolazi do njegove difuzije u dubinu rastvora i formiranja rastvornih proizvoda male molekulske mase. Sa druge strane, jako reaktivan, a time i nestabilan radikal-katjon može vrlo brzo reagovati u blizini elektrode sa molekulima rastvarača ili dopanta. Između ove dve krajnosti, nalazi se reaktivnost  $R^{\bullet+}$  pri kojoj je dominantan proces dimerizacije i dalji nastavak reakcije polimerizacije [57,63,78].

Kvantno mehanički proračuni su pokazali da je najveća gustina spina radikal-katjona u  $\alpha$ -položaju [57,59,63,75,85] i stoga do kuplovanja dva radikal-katjona dolazi upravo u tim položajima (slika 2.20).



Slika 2.20. Kuplovanje dva katjon-radikala.

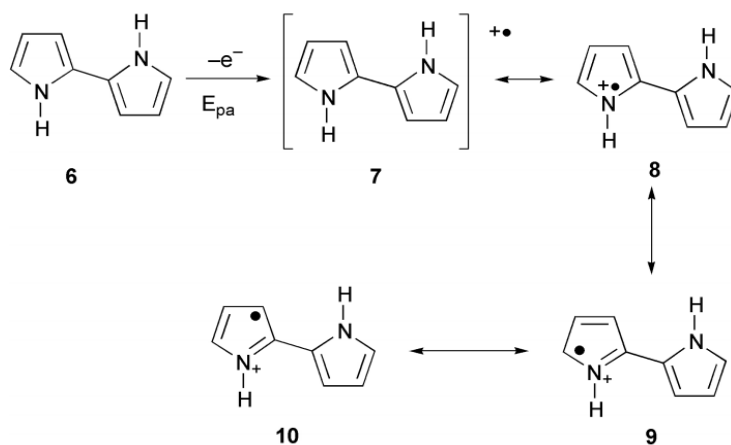
Gubitkom dva protona obnavlja se narušena konjugacija i formira se neutralni dimer (slika 2.21):



Slika 2.21. Deprotonovanje i obnavljanje aromatske strukture.

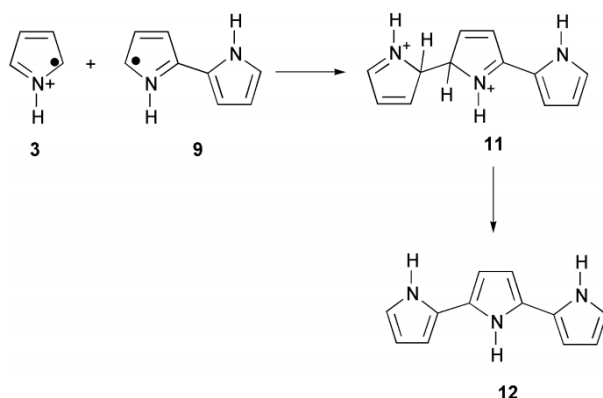
Reakcija polimerizacije se nastavlja oksidacijom formiranog dimera 6 (slika 2.21) u novi radikal-katjon označen brojem 7 (slika 2.22). Delokalizacija nesporenog elektrona u dužem konjugovanom sistemu dimera 6 u odnosu na monomer je razlog za njegovu lakšu oksidaciju u poređenju sa monomerom, dok je sa druge strane posledica ovakve stabilizacije i manja reaktivnost formiranog dimernog radikal-katjona u odnosu na monomerni radikal-katjon.





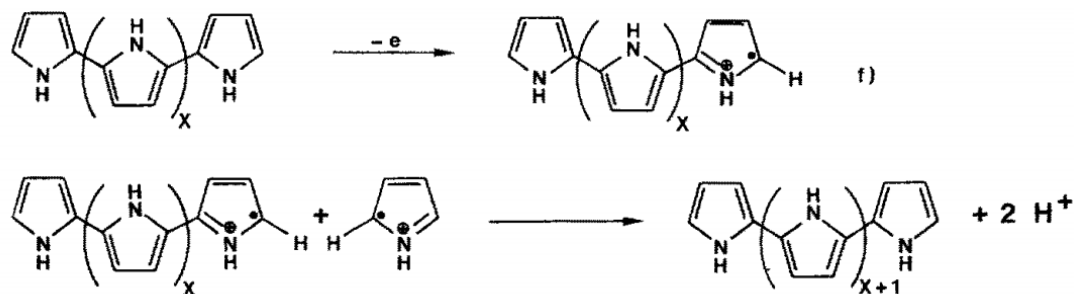
Slika 2.22. Oksidacija dimera i naknadna delokalizacija naelektrisanja.

Pozicije 5-5' (2-2') su najreaktivnije i rezonantna struktura 9 je najstabilnija [63]. Stoga rezonantni oblik 9 reaguje u poziciji 5 ili 5' sa monomernim radikal-katjonom dajući trimerni dikatjon (11) koji nakon deprotonovanja obrazuje neutralni trimer (12), kao što je prikazano na slici 2.23.



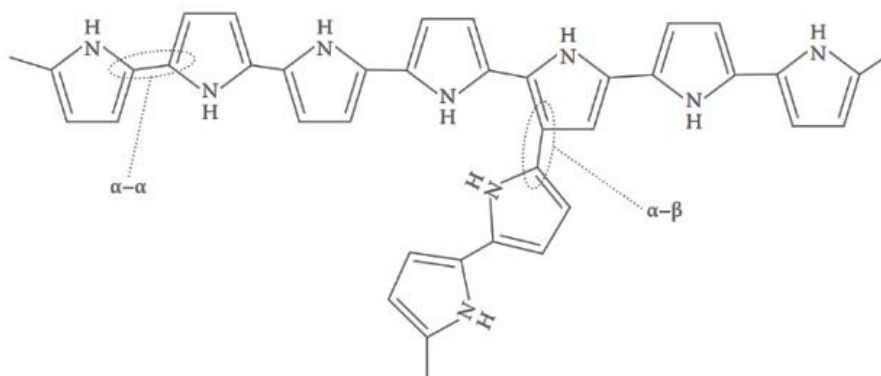
Slika 2.23. Kuplovanje monomernog i dimernog radikal katjona.

Reakcija polimerizacije se nastavlja kroz ponavljanje stupnjeva oksidacije, za kojom sledi kuplovanje monomernih i oligomernih radikal-katjona i obnavljanja aromatske strukture uz gubitak protona, kao što je prikazano na slici 2.24.



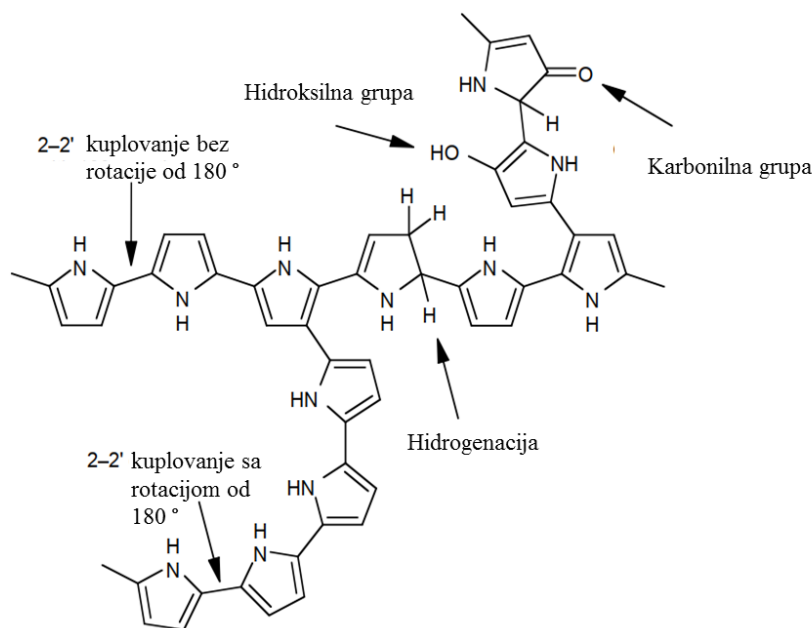
Slika 2.24. Propagacija reakcije polimerizacije.

Međutim, sa porastom dužine oligomernih lanaca i usled porasta stepena delokalizacije nesparenog elektrona, pored dominantnog kuplovanja u  $\alpha$ -položajima javlja se i kuplovanje u drugim položajima, koje dovodi do grananja i narušavanja linearne strukture polimernog lanca [57,59,63,80]. Sa povećanjem dužine lanca povećava se broj  $\alpha$ - $\beta$  formiranih veza. Strit je [79] fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka pokazao da se na svakoj trećoj jedinici pirola javlja deformacija strukture usled  $\alpha$ - $\beta$  kuplovanja [5].



Slika 2.25 Struktura polipirolnog lanca sa prikazom  $\alpha$ - $\alpha$  i  $\alpha$ - $\beta$  kuplovanja koje dovodi do grananja lanca i narušavanja linearne strukture.

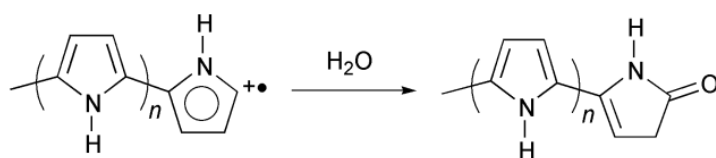
Pored  $\alpha$ - $\beta$  kuplovanja, mogu se javiti i drugi defekti koji dovode do narušene konjugacije kao što su prisustvo karbonilnih i hidroksilnih grupa, hidrogenacija i postojanje susednih prstenova u kojima su vodonici u cis-položaju. Strukturni defekti koji se mogu javiti u lancu polipirola, a koji su odgovorni za mali stepen kristaliničnosti polipirola [63] prikazani su na slici 2.26.



Slika 2.26. Hemijski i konformacioni defekti u lancu PPy.

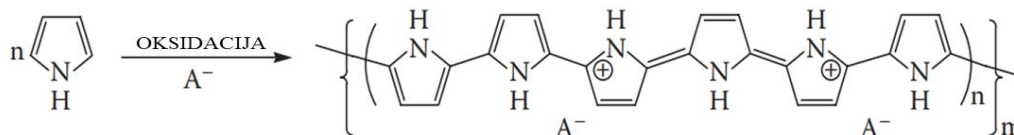
U ranim fazama ispitivanja polimerizacije PPy verovalo se da pre oksidacije monomera dolazi do njegove adsorpcije na površini elektrode i potom do polimerizacije [59,77,85]. Međutim, kasnijim ispitivanjima primenom diferencijalne elipsometrije i rotirajuće disk elektrode je pokazano da pri elektrohemskoj sintezi elektroprovodnih polimera prvo dolazi do reakcije polimerizacije u unutrašnjosti rastvora i da se nukleacija i dalji rast polimernog filma na elektrodi dešava tek kada oligomerni lanac dostigne određenu dužinu pri kojoj postaje nerastvoran [59,77,87–89]. Identifikacija rastvornih intermedijara kao što su bipirolne čestice tokom elektrohemjske sinteze je potvrda da prvo dolazi do polimerizacije u unutrašnjosti rastvora [90]. Pretpostavlja se da jednom kada dužina oligomernog lanca dostigne kritičnu vrednost dolazi do elektroprecipitacije oligomera na određenim mestima na površini elektrode. Dužina prvih deponovanih lanaca je uslovljena interakcijom površine elektrode i reagensa [91]. Nakon inicijalne polimerizacije u rastvoru dolazi do taloženja oligomera na površinu elektrode. Taloženje oligomera uključuje procese nukleacije, rasta i dodatne hemijske reakcije koja se dešava u čvrstoj fazi [77] i ona dovodi do formiranja dugih lanaca i umreženog polimernog filma. U literaturi je predložen veliki broj modela koji opisuju mehanizam elektrohemjskog taloženja provodnih polimera i svi modeli se u velikoj meri oslanjaju na proces elektrohemjskog taloženja metala. Međutim, treba imati u vidu da postoji veliki broj razlika između dva procesa, a najbitniju predstavlja činjenica da se taloženje metala sastoji od samo jednog elektrohemjskog stupnja dok svaki korak formiranja novih veza pri elektrohemjskoj polimerizaciji polimera ima svoju elektrohemjsku aktivacionu barijeru [77]. Taloženje polipirola najčešće se opisuje primarnom (2D ili 3D) nukleacijom i 3D rastom [77].

Stupanj terminacije kojim se završava polimerizacija pirola još uvek nije razjašnjen i predloženo je nekoliko mogućih reakcija. Dijaz predlaže da bi reakcija sa vodom, prikazana na slici 2.27 mogla da bude potencijalni stupanj terminacije, dok sa druge strane Strit [63] veruje da se rast lanca zaustavlja ili usled smanjenja reaktivnosti radikal-katjona usled produžene konjugacije ili usled pojave sternog efekta na krajevima reaktivnog lanca.



Slika 2.27. Mogući stupanj terminacije pri elektrohemskoj sintezi polipirola.

Elektrohemijomskom polimerizacijom pirola nastaje polimer koji je u oksidovanom (provodnom) stanju u kom je pozitivno naelektrisanje delokalizovano na svakih 3 do 4 monomernih jedinica i stabilisano anjonima prisutnim u elektrolitu. Struktura dobijenog dopovanog polipirola se može prikazati šemom datom na slici 2.28, u kojoj je  $A^-$  anjon koji je neophodan da bi se stabilisalo naelektrisanje generisano u polimernom filmu. Anjoni se ugrađuju u prostoru između polipirolnih lanaca u kojima su monomerne jedinice dominantno  $\alpha$ - $\alpha$  vezane i sadržaj anjona može iznositi i do 50% w/w [74].



Slika 2.28. Struktura polipirola u dopovanom stanju,  $A^-$  anjon prisutan u elektrolitu.

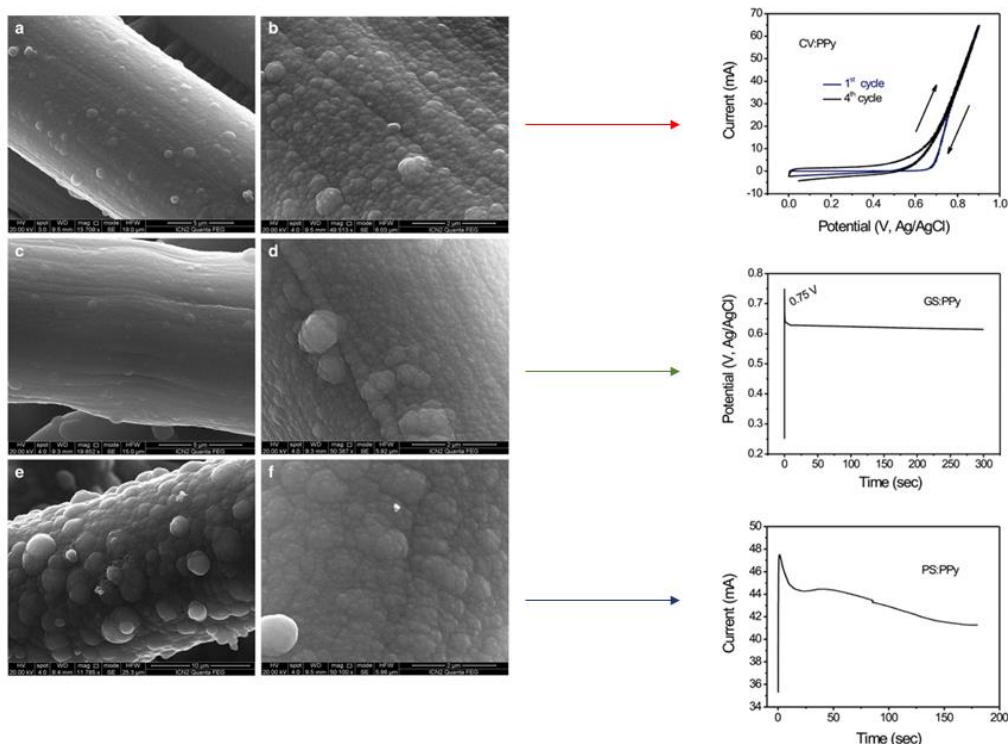
U ranoj fazi istraživanja elektroprovodnih polimera, mehanizam koji se zasniva na kuplovanju radikal katjona je osporavan argumentom da je usled jakih odbojnih Kulonovih sila između malih radikal-katjona odigravanje polimerizacije ovim putem malo verovatno [77]. Predložen je mehanizam po kom se polimerizacija odvija elektrofilnim napadom radikal-katjona na neutralni monomer ili oligomer uz formiranje intermedijarnog proizvoda u kom se eliminacija protona i rearomatizacija postiže tek nakon dodatnog prenosa naelektrisanja [77,80]. Međutim, iako je reakcija kuplovanja radikal-katjona osporavana, Debye-Smoluchovski teorija [92] je pokazala da i mali istoimeno naelektrisani molekuli podležu dimerizaciji pod difuzionom kontrolom reakcije. Teorijske analize i kinetička ispitivanja reakcije kuplovanja oligomera pirola i tiofena su potvrdila mehanizam u kom se polimerizacija dešava putem kuplovanja radikal-katjona [93].

Diazov mehanizam koji započinje prenosom elektrona uz kasniju propagaciju lanca, odnosno koji se odvija kroz kaskadu  $E(CE)_n$  stupnjeva ( $E$ -elektronski stupanj,  $CE$ -hemijski stupanj) je uz male modifikacije najčešće korišćen u literaturi [57,63,77]. Međutim, eksperimentalna ispitivanja poslednjih godina ukazuju da je model po kom se polimerizacija odvija po modelu propagacije lanca isuviše jednostavan [77]. Studije su pokazale da stupanj koji ograničava brzinu reakcije nije kako se prvobitno smatralo kuplovanje radikal-katjona, već eliminacija protona intermedijarnih  $\sigma$ -dimera [94]. Kiselost intermedijarnih  $\sigma$  dimera se smanjuje sa porastom dužine njihovog lanca usled efekta rezonantne stabilizacije u dugom konjugovanom sistemu [95]. Brzina stupnja eliminacije protona od strane intermedijarnih vrsta formiranih kuplovanjem drastično opada, tako da se naelektrisani  $\sigma$ -dimeri sa više od 4 jedinice u konjugovanom sistemu karakterišu velikom stabilnošću i eliminacija protona iz ovakvih vrsta se dešava tek kada se oksidišu do većeg stepena jer se time povećava njihova reaktivnost [77]. Veća dužina lanca obezbeđuje veću stabilnost i time manju tendenciju ka eliminaciji protona što dovodi do toga da se rast oligomernih lanaca srednje dužine ne može odigravati preko mehanizma kuplovanja monomernih radikal-katjona i oligomernih – radikal-katjona, jer oni usled

veće stabilnosti nemaju tendenciju ka eliminaciji protona. Ovakvo ponašanje objašnjava više puta eksperimentalno uočenu činjenicu da se veća brzina polimerizacije pirola u acetonitrilu i bolja morfologija dobijenog filma dobija samo uz dodatak 1 wt % H<sub>2</sub>O [59,63,77,96], zato što je voda jaka baza koja može da dovede do eliminacije protona izrazito slabe kiseline kakvi su  $\sigma$ -intermedijari pirolnih oligomera [81].

Elektrohemijska polimerizacija polipirola se može izvesti različitim metodama: potenciostatski, galvanostatski, potenciodinamički i primenom pulsne tehnike [62]. Mehaničke osobine, morfologija filma i elektrohemijsko ponašanje su uslovljeni metodom sinteze, ali i uslovima u kojima se ona odvija, kao što su pH vrednost rastvora, priroda rastvarača, koncentracija monomera i koncentracija elektrolita.

Na slici 2.29 je dat SEM prikaz tankih filmova PPy na ugljeničnoj tkanini sintetisanih različitim postupcima elektrohemijske polimerizacije: metodom ciklične voltametrije (slika a i b), galvanostatski (slike c i d) i potenciostatskom tehnikom (e i f). Kao što se sa slike 2.29 vidi svi uzorci imaju tipičnu globularnu mikrostrukturu s nekim manjim modifikacijama. Polipirolni film je gotovo ravnomerno raspoređen na površini ugljenične tkanine čime je sačuvana njena 3D vlaknasta struktura. SEM slike malog uvećanja pokazuju da uzorci dobijeni potenciostatskom tehnikom (slika 2.29 a) i galvanostatskom (slika 2.29 c) imaju organizovaniju mikrostrukturu s tipičnim rastom sloj po sloj dok uzorak dobijen potenciostatskom tehnikom pokazuje relativno ujednačen 3D rast (slika 2.29 e).



Slika 2.29. SEM prikaz tankih filmova PPy na ugljeničnoj tkanini dobijenih različitim metodama elektrohemijske sinteze: potenciodinamički (a i b), galvanostatski (c i d) i potenciostatski (e i f) [62].

## 2.4.2 Uzroci provodnosti elektroprovodnih polimera

Elektroprovodni konjugovani polimeri su polikonjugovani sistemi koji su u osnovnom stanju izolatori, ali koji se, kao što je pokazalo revolucionarno otkriće Heeger, Shirakawe i Macdiarmid [97], dejstvom oksidacionog ili redukcionog agensa mogu prevesti u polimernu so, čija provodnost dostiže rang metala. Najbitnija strukturna karakteristika elektroprovodnih polimera je niz konjugovanih, jednostrukih  $\sigma$  i dvostrukih  $\pi$  veza, koje se naizmenično ponavljaju duž polimernog lanca i koja određuje jedinstvene optičke, elektrohemijske i električne osobine ove klase materijala [76,98].

### 2.4.2.1 Proces dopovanja kao neophodan uslov za postizanje provodnosti konjugovanih polimera

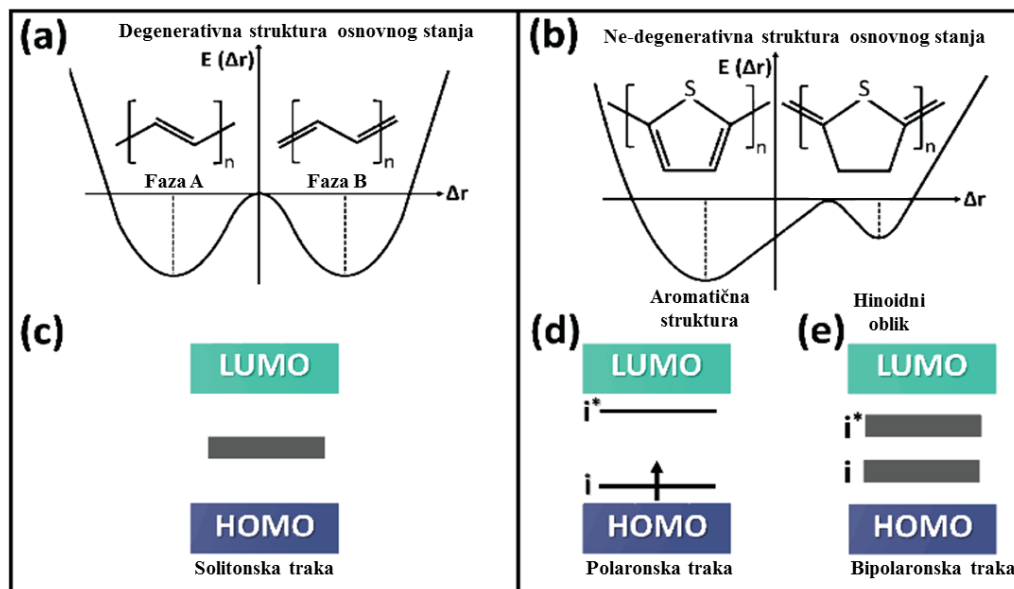
Dopovanje predstavlja značajan put kojim se može menjati provodnost polimera. Dedopovani polimer je izolator ili poluprovodnik, ali se primenom dopovanja njegova provodnost menja i može dostići provodljivost reda metala [66,70,76,77,99]. Iako je termin preuzet iz analogije neorganskih poluprovodnika, dopovanje provodnih polimera se fundamentalno razlikuje od dopovanja neorganskih poluprovodničkih materijala. Ključne razlike u dopovanju dve klase materijala su:

1. Dopovanje elektroprovodnih polimera suštinski predstavlja redoks reakciju; oksidaciju (p-dopovanje) ili redukciju (n-dopovanje), dok se kod neorganskih poluprovodnika proces ostvaruje ugradnjom atoma dopanta u kristalnu rešetku poluprovodnika;
2. Dopovanje elektroprovodnih polimera podrazumeva i umetanje kontrajona iz elektrolita u cilju održavanja elektroneutralnosti; anjona u slučaju p-dopovanja i katjona u slučaju n-dopovanja, što nije slučaj sa neorganskim poluprovodnicima;
3. Proces dopovanja elektroprovodnih polimera je reverzibilan, sa malom degradacijom originalnog lanca;
4. Step en dopovanja elektroprovodnih polimera je značajno veći u odnosu na neorganske poluprovodnike i može dostići čak i 50 % [100].

Suštinu procesa dopovanja elektroprovodnih polimera predstavlja redoks reakcija koja je praćena formiranjem jonskog kompleksa, koji u slučaju p-dopovanja čine pozitivno naelektrisan lanac polimera i anjonski dopant, dok je u slučaju n-dopovanja jonski kompleks sastavljen iz negativno naelektrisanog lanca polimera i katjonskog-dopanta. Najjednostavniji model p-dopovanje tretira kao proces u kom dopant oduzima elektron iz najviše popunjene molekulske orbitale valentne zone (HOMO) polimera, dok se n-dopovanje može posmatrati kao proces u kom elektron sa dopanta prelazi na najvišu nepopunjenu molekulsku orbitalu provodne zone (LUMO) polimera. Rezultat ovakvog prenosa elektrona je formiranje lokalizovanih nosioca naelektrisanja: solitona, polarona i bipolarona [76,101].

Na osnovu energetske strukture osnovnog stanja konjugovani polimeri mogu biti sa degenerativnom i ne-degenerativnom strukturom osnovnog stanja [102]. Shematska ilustracija promene potencijalne energije dva tipa polimera prikazana je na slici 2.30. Kao što se vidi, polimer sa degenerisanom strukturom osnovnog stanja, kao što je *trans*-poliacetilen, je okarakterisan krivom ukupne energije koja ima dva minimuma i ukazuje da postoje dve energetske ekvivalentne strukture osnovnog stanja. Većina konjugovanih polimera, uključujući i polipirrol, se karakteriše ne-degenerativnim osnovnim stanjem odnosno različitim vrednostima energije aromatske

(benzoidne) i hinodine strukture, kao što je prikazano na slici 2.30. Osnovni nosioci naelektrisanja polimera sa degenerisanom strukturom osnovnog stanja su solitoni, dok su kod polimera sa ne-degenerativnom strukturom osnovnog stanja to polaroni i bipolaroni.



Slika 2.30. Kriva ukupne potencijalne energije polimera sa (a) degenerativnom i (b) ne-degenerativnom strukturom osnovnog stanja; (a) ne postoji razlika potencijalnih energija dva oblika A i B (b) dolazi do promene potencijalne energije pri promeni aromatske u hinodinu strukturu [102].

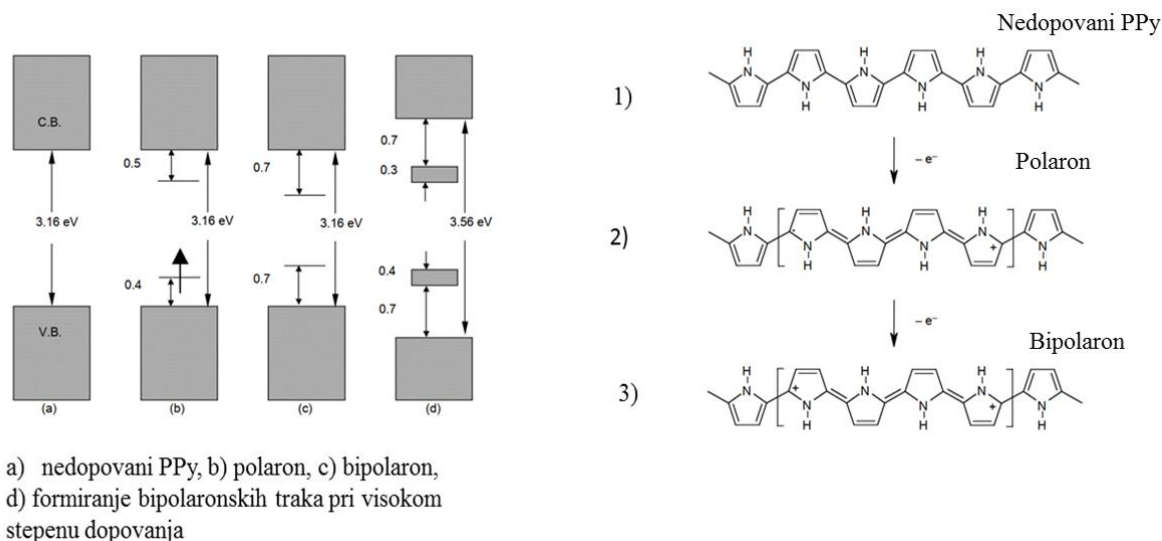
#### 2.4.2.2 Dopovanje polipirola i objašnjenje njegove provodnosti

Usled velike električne provodnosti i ekološke prihvatljivosti polipirol se ističe u klasi elektroprovodnih polimera kao ozbiljan kandidat za praktičnu upotrebu u akumulatorima i superkondenzatorima. Kao što je više puta istaknuto konjugovani sistem delokalizovanih  $\pi$ -orbitala nije dovoljan kako bi se postigla provodljivost reda veličine metala, već se ona ostvaruje procesom dopovanja. Iako se proces dopovanja može ostvariti oksidacijom i redukcijom polimernog lanca, usled nestabilnosti n-dopovanih polimera na atmosferskim uslovima, proces dopovanja se kod najvećeg broja polimera ostvaruje oksidacijom [57,101,103].

Elektronska struktura polipirola se značajno menja tokom dopovanja [58,99]. Polipirol pripada klasi polimera sa ne-degenerativnom strukturom jer se u osnovnom stanju nalazi u jednoj stabilnoj aromatskoj strukturi. Iako je moguće postojanje i hinodinog oblika strukture, kao što pokazuje slika 2.30 on ima veći iznos energije i time manju stabilnost. Međutim, Bredas i saradnici su pokazali da hinodina struktura zahteva manju vrednost energije jonizacije i poseduje veći elektronski afinitet u poređenju sa aromatskom strukturom, što objašnjava zašto se tokom dopovanja geometrijska struktura oko generisanog naelektrisanja relaksira ka hinodinom obliku [104].



Neutralni PPy poseduje benzoidnu strukturu prikazanu na slici 2.31 1) i predstavlja izolator. Energetski dijagram PPy prikazan je na slici 2.31 a). Širina zabranje zone nedopovanog oblika polipirola je 3,16 eV [57,58,98,99]. Ovako velika širina zabranjene zone znači da na sobnoj temperaturi većina elektrona nema dovoljno energije za prelazak iz provodne u valentnu zonu.



Slika 2.31 Shematski prikaz energetskih nivoa i struktura nedopovanog PPy (a i 1), polarona (b i 2), bipolarona (c i 3) i formiranje bipolaronskih traka pri visokom stepenu dopovanja (d) [101].

Oksidativno dopovanje polipirola se dešava na sledeći način. Uklanjanjem elektrona iz delokalizovanog  $\pi$ -elektronskog sistema formiraju se radikal i pozitivno naelektrisanje koji su rezonancijom međusobno povezani u deformisanom području polimernog lanca. Usled niže jonizacione energije deformisani deo polipirolnog lanca ima hinodinu strukturu [99]. Distorzija strukture polimernog lanca usled formiranja defekta u vidu radikala i pozitivnog naelektrisanja zahteva određeni iznos energije što ograničava broj hinoidnih prstenova koji putem rezonancije mogu povezivati pozitivno naelektrisanje i radikal [101]. U slučaju polipirola, distorzija se prostire preko četiri pirolna prstena [98,99,101,104]. Formacija koju čine pozitivno naelektrisanje i radikal spojeni rezonancijom u okviru hinodine strukture naziva se polaron (Slika 2.31 - 2). Kao što se na slici 2.31 vidi, formiranje polarona dovodi do kreiranja dva nova energetska stanja u okviru zabranjene zone, vezujućeg i razvezujućeg, koja su simetrično pozicionirana u okviru zabranjene zone na udaljenosti od oko 0,5 eV od ivica zona [98,99,101]. Elektron je smešten u okviru vezujućeg nivoa niže energije i stoga je polaron čestica sa spinskim brojem  $\frac{1}{2}$ . Nastavkom oksidacije, iz polaronske strukture se uklanja još jedan elektron i formira bipolaron (slika 2.31 - 2)), jer je termodinamički povoljnije formiranje bipolarona u poređenju sa formiranjem dva polarona [99]. Bipolaronska energetska stanja, kao što se vidi sa slike 2.31 c se nalaze dalje od ivica zone. Niže energetska stanja je prazno, stoga je bipolaron čestica bez spina. Porastom stepena oksidacije, bipolaronska energetska stanja se preklapaju i formira se bipolaronska traka u okviru zabranjene zone. Energetski dijagram prikazan na slici 2.31 d) odgovara stepenu dopovanja polipirola od 33% što je bliska vrednost maksimalnom stepenu dopovanja za elektrohemijski sintetisan PPy [58,76]. Stepenu dopovanja PPy je obično 20 do 40% i na visokim vrednostima stepena dopovanja bipolaroni dominiraju nad polaronima, stoga su glavni nosioci naelektrisanja dopovanog PPy čestice bez spina.

Polaroni i bipolaroni kao glavni nosioci naelektrisanja PPy su kao što je naglašeno lokalizovani duž lanca, a takva lokalizacija nosioca naelektrisanja ima za posledicu formiranje izolovanih energetskih stanja u okviru zabranjene zone, odnosno vodi diskontinualnosti energetskih nivoa. Pri visokim nivoima dopovanja ( $\geq 33\%$ ) [102] talasne funkcije polarona i bipolarona jednog



istog lanca se preklapaju i time dolazi do 1D polaron/bipolaron kuplovanja u okviru istog lanca. Takođe, ukoliko je rastojanje između susednih lanaca malo, postoji velika verovatnoća da dođe do kuplovanja polarona/bipolarona susednih lanaca usled preklapanja  $\pi$ - $\pi$  oblaka naelektrisanja [105]. Kuplovanje u okviru jednog lanca omogućava kretanje nosilaca naelektrisanja duž polimernog kostura, dok kuplovanje susednih lanaca omogućava prenos naelektrisanja mehanizmom preskakanja između susednih lanaca ili čak i u okviru jednog presavijenog lanca [102]. Važno je napomenuti da je intralančano kuplovanje nosilaca naelektrisanja jače od međulančane sprege i da dopušta veću pokretljivost nosioca naelektrisanja duž polimernog lanca. Međutim, međulančano kuplovanje je izuzetno bitno kako bi se izbegla lokalizacija, a time i sprečio prenos naelektrisanja usled prisustva defekta i amorfnih regiona unutar polimernog lanca. Velika električna provodnost polimera visokog stepena dopovanja je rezultat snažnog i intra- i interlančanog kuplovanja koji omogućavaju formiranje kontinualnog energetskog nivoa u okviru LUMO i HOMO orbitale, što dovodi do smanjivanja energije zabranjene zone. Kada se na ovaj način postigne zanemarljiva širina zabranjene zone polimeri ispoljavaju provodničke osobine metala [102]. Takođe, kod visoko dopovanih polimera sa smanjenjem parametara rešetke dolazi do smanjenja razdaljine na kojoj se javlja  $\pi$ - $\pi$  interakcija čime se elektronska stanja šire trodimenzionalno, što omogućava da nosioci naelektrisanja difunduju na susedni lanac pre nego što kretanjem duž lanca naiđu na defekt i tim procesom polimer takođe može dobiti električne osobine metala [102].

Polimerni materijali se sastoje iz mešavine kristalnih i amorfni delova, odnosno mogu se posmatrati kao skup kristalnih regiona rasutih po amorfnoj matrici. Podešavanjem parametara polimerizacije i naknadnom obradom polimera povećava se stepen kristaliničnosti, veličina i orijentacija kristalita i time se poboljšava transport naelektrisanja između kristalnih oblasti. Međutim, najbitniji parametar koji određuje brzinu prenosa naelektrisanja jeste jačina kuplovanja susednih lanaca kroz  $\pi$ - $\pi$  interakcije [102,105]. Brzina prenosa naelektrisanja presudno zavisi od udaljenosti između preklapljenih  $\pi$  orbitala i povećava se sa smanjenjem rastojanja, tako da se povećanje stepena  $\pi$ - $\pi$  interakcija kroz smanjenje rastojanja na kojima se interakcija javlja može smatrati obećavajućim pristupom za povećanje električne provodnosti konjugovanih polimera poput polipirola [102].

Na osnovu navedenog se može zaključiti da se mobilnost nosioca naelektrisanja, kao glavni parametar kojim je definisana provodnost, može poboljšati podešavanjem morfologije i mikrostrukture polimera, odnosno sintezom polimera veće uređenosti i veće kristaliničnosti. S druge strane, povećanje nivoa dopovanja povećava koncentraciju nosioca naelektrisanja. Provodnost polimera raste sa porastom stepena dopovanja i pri visokim stepenima dopovanja dolazi do zasićenja, gde dalji rast stepena dopovanja ne dovodi do porasta provodnosti [76].

Pored koncentracije nosilaca naelektrisanja i njihove mobilnosti i drugi faktori utiču na provodnost polipirola. Provodnost PPy je u velikoj meri zavisna od uslova sinteze kao što je vrsta i koncentracija elektrolita i kontraiona [74], gustina struje [106], temperatura sinteze [106,107] i vrsta rastvarača [108]. Takođe, izbor elektrohemijske metode sinteze u velikoj meri diktira osobine dobijenog filma, i pokazano je da se primenom pulsne potenciostatske tehnike dobija polipirolni film veće provodnosti u poređenju sa filmom dobijenim potenciostatskim načinom sinteze [101]. Polipirol sintetisan na niskoj temperaturi ispoljava veći stepen konjugacije lanaca i poseduje manji broj defekata i time veću provodnost [109]. Munstedt i saradnici [110], su pokazali da se tretiranjem PPy natrijum-hidroksidom smanjuje provodnost polimernog filma. Dok kod metala provodnost raste sa smanjenjem temperature, provodnost dopovanih konjugovanih polimera opada sa smanjenjem temperature [76,102]. Istraživanja su pokazala da povećanjem stepena dopovanja, provodnost konjugovanih polimera pokazuje manju temperaturnu zavisnost [111], što navodi na zaključak da je provodnost ograničena preskokom naelektrisanja između lokalizovanih oblasti putem fonona usled nesavršenosti strukture materijala ili mehanizmom tuneliranja naelektrisanja između oblasti koje ispoljavaju provodne osobine metala [76].

### 2.4.3 Funkcionalizacija ugljenične tkanine polipirolom

Niska cena, ekološka prihvatljivost i jednostavni način sinteze, omogućili su veliku ekspanziju elektroprovodnih polimera na polju EHIE [68,69,112–114]. Najveću primenu pri izradi elektroda za EHIE danas imaju polianilin (PANI) i polipirrol (PPy) [115]. Zahvaljući velikom teorijskom kapacitetu, velikoj provodljivosti, netoksičnosti i jednostavnoj sintezi [114], ali i činjenici da za razliku od ostalih polimera pokazuje elektrohemijsku aktivnost i u neutralnim rastvorima, PPy se nameće kao odličan izbor za funkcionalizaciju ugljeničnih tkanina i izradu elektroda u EHIE na bazi vodenih rastvora elektrolita [12,68]. Tako su, Miao i sar., [116], u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> galvanostatski sintetisali PPy na CF. Masa sintetisanog PPy je bila 4,7 mg. Elektroda je ispitivana u 1,5 M rastvoru KI i pri porastu gustine struje sa 1 mA cm<sup>-2</sup> na 25 mA cm<sup>-2</sup> specifični kapacitet je pao sa ~65 na 10 mAh g<sup>-1</sup>. Takođe, pri ciklizaciji nakon svega nekoliko ciklusa kapacitet elektrode je opao na 80% inicijalnog kapaciteta i nakon 1000 ciklusa se stabilizovao na 65% inicijalne vrednosti. Sung i sar., [117], su ispitivali uticaj jačine struje i vremena na elektrohemijsku sintezu PPy na CF u rastvoru 1,0 M pirola i 0,3 M NaClO<sub>4</sub>. Njihovi rezultati su pokazali da je elektroda sintetisana 20 min pri jačini struje od 40 mA, ispoljila najbolje elektrohemijske karakteristike, ali nažalost, autori nisu dali površinu elektrode. Tako sintetisana elektroda je elektrohemijski ispitivana u 3 M KCl i pri specifičnoj struji od 1 A g<sup>-1</sup> dobijena je specifična kapacitivnost od 60 F g<sup>-1</sup>. Simetrični superkondenzator na bazi ove elektrode i PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elektrolitom zadržao je 70% inicijalne kapacitivnosti nakon 3000 ciklusa punjenja/praznjenja.

Kao što se iz pomenutih radova vidi elektrode dobijene sintezom PPy na CF se karakterišu relativno malom vrednošću specifičnog kapaciteta u poređenju sa teorijskom. Napori da se unapredi elektrohemijska aktivnost elektroda na bazi PPy najčešće se kreću u dva pravca.

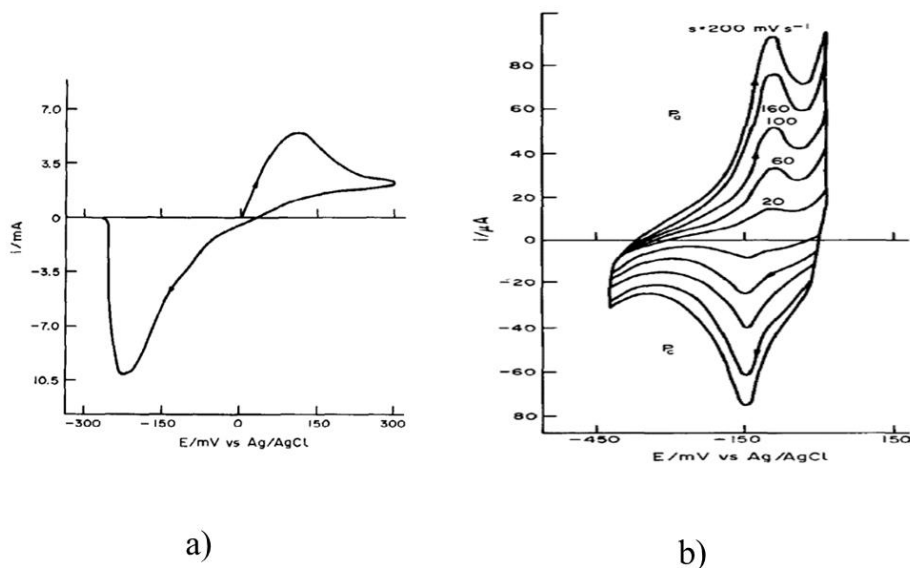
S jedne strane funkcionalizacija CF kroz uvođenje kiseoničnih funkcionalnih grupa može da doprinese boljoj kvašljivosti i time boljem kontaktu PPy i ugljeničnih vlakana [115,118], i stoga je funkcionalizacija CF pre taloženja PPy jedan od načina da se osobine elektrode poboljšaju. Na primer Devi i sar. [119], su hemijski sintetisali PPy na ugljeničnoj tkanini koja je tretirana u 6 M azotnoj kiselini na 80°C tokom 6 h pod refluksom. Ovako sintetisana elektroda je korišćena u simetričnom superkondenzatoru sa PVA / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitom i pri specifičnoj struji od 1 A g<sup>-1</sup> dobijena je specifična energija od 62 Wh kg<sup>-1</sup> i specifična snaga od 400 W kg<sup>-1</sup>. Ciklizacijom pri gustini struje od 20 A g<sup>-1</sup> specifična kapacitivnost je opala na 58,3% nakon 5000 ciklusa punjenja / praznjenja. Feng i sar., [120], su galvanostatskom sintezom na elektrohemijski funkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini značajno unapredili ciklizaciono ponašanje elektrode, koja je nakon 10000 galvanostatskih ciklusa punjenja/praznjenja zadržala čak 96% inicijalnog kapaciteta.

Drugi način za poboljšanje elektrohemijskog ponašanja polipirola je i sinteza različitih kompozita [72,121]. Na primer, Li i sar. [122], su pripremili kompozit elektrohemijskim taloženjem amorfnih nanočestica NiP na PPy nanocevima. Dobijeni kompozit je pokazao veliku elektrohemijsku aktivnost i pri specifičnoj struji od 3 A g<sup>-1</sup> dobijena je vrednost specifičnog kapaciteta od 364 mAh g<sup>-1</sup>. Takođe, PPy – NiP elektroda je ispoljila odlične ciklizacione osobine, sa padom kapaciteta na 91% inicijalne vrednosti nakon 5000 ciklusa pri specifičnoj struji od 10 A g<sup>-1</sup>. Wu i sar., [114], su kombinacijom hidrotermalne metode i elektrohemijskom polimerizacijom sintetisali Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> – PPy kompozit na ugljeničnoj tkanini. Ciklizacijom u 2 M KOH pri gustini struje od 4 mA cm<sup>-2</sup> sintetisani kompozit je nakon 2500 ciklusa zadržao 83,5% inicijalnog kapaciteta.

## 2.5 Elektrohemijsko ponašanje srebro-hlorida

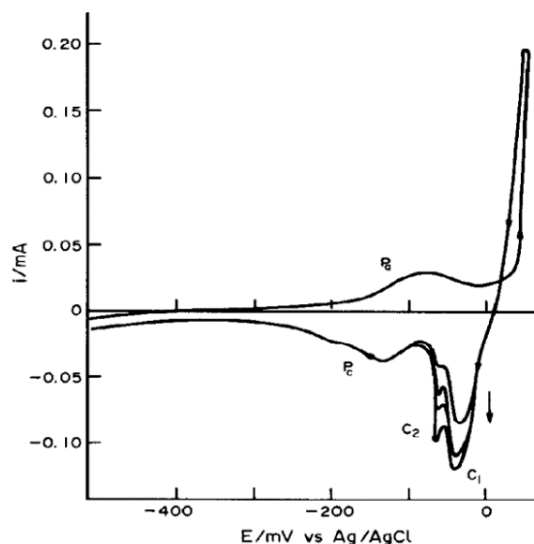
U literaturi postoji vrlo mali broj radova koji se bave elektrohemijskim ponašanjem srebro hlorida i uglavnom je većina posvećena ispitivanjima sistema Ag|AgCl kao referentnih elektroda [123–125].

Tako su na primer Birss i Smith [126] ispitivali početnu fazu rasta i naknadne redukcije AgCl filmova na srebrnoj elektrodi u vodenim rastvorima hlorida, korišćenjem potenciodinamičke i potenciostatske metode. Na slici 2.32 a je prikazan ciklični voltamogram Ag foilije nakon uzastopnog cikliziranja u 0,1 M NaCl + 1 M NClO<sub>4</sub>;  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , dok je na slici 2.32 b, prikazan uticaj brzine promene potencijala na elektrohemijsko ponašanje srebrne žice u 1 M NaCl. Slika 2.32 b pokazuje da se pikovi P<sub>a</sub> i P<sub>c</sub> javljaju pri podpotencijalu od oko -100 mV za P<sub>a</sub> i -150 mV za P<sub>c</sub>, u odnosu na reverzibilni potencijal za formiranje i redukciju AgCl filma. Ovo je jedna od očekivanih karakteristika za taloženje dvodimenzionalnog sloja tankoslojnog filma, što se često uočava u prvoj fazi elektrohemijskog taloženja mnogih metala. Prema tome, ovo ukazuje da su pikovi P<sub>a</sub> i P<sub>c</sub> verovatno posledica formiranja i redukcije dvodimenzionalnog sloja AgCl, pre taloženja debljih slojeva AgCl pri višim potencijalima.



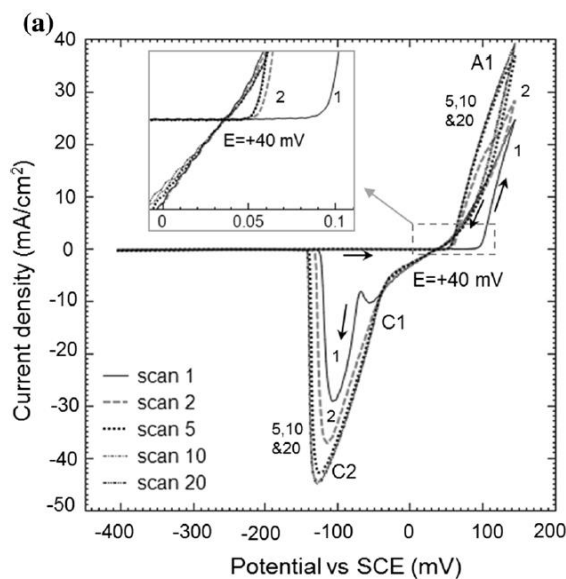
Slika 2.32. a) Ciklični voltamogram Ag folije nakon uzastopnog cikliziranja u 0.1 M NaCl + 1 M NClO<sub>4</sub>;  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Uticaj brzine promene potencijala srebrne žice u 1 M NaCl [126].

Autori su zaključili da prvi korak u procesu rasta AgCl uključuje dvodimenzionalno taloženje ili formiranje nepotpunog monosloja ( $50\text{--}75 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) filma AgCl ili adsorpciju hloridnih jona koja uključuje delimični prenos naelektrisanja. Nakon toga, pri prenapetostima od tipično 20–40 mV, počinje nukleacija i rast trodimenzionalnih AgCl filmova. Redukciju ovog tipa AgCl filma karakterišu dva katodna pika, C<sub>1</sub> i C<sub>2</sub>, koji verovatno oslikavaju redukciju AgCl nukleusa formiranih preko dva mehanizma nukleacije, kao što se može videti sa slike 2.33.



Slika. 2.33. Ciklična voltometrija Ag folije u 0.1 M NaCl + 1M NaClO<sub>4</sub>,  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$  [126].

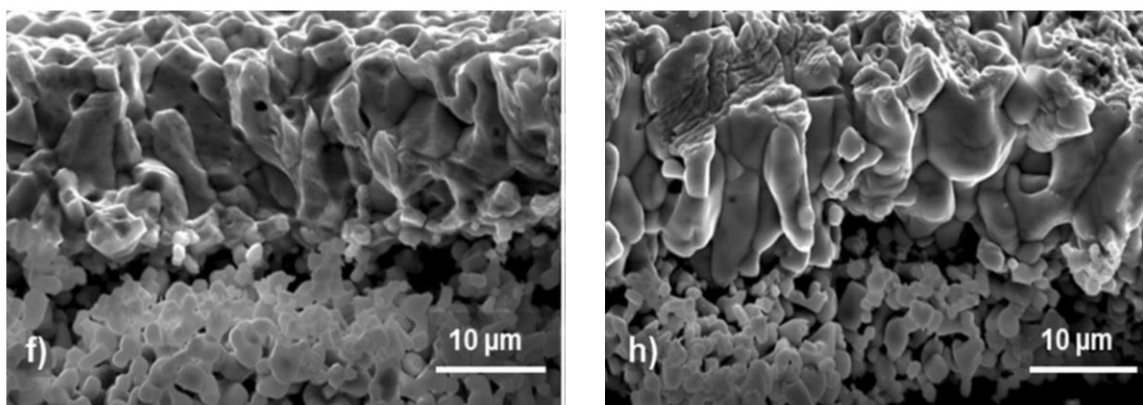
Parger i saradnici [127], su ispitivali nukleaciju, rast i redukciju AgCl u HCl. Na slici 2.34 je dat izgled cikličnog voltamograma tokom rasta AgCl u 0,1 M HCl.



Slika 2.34. Ciklični voltamogrami rasta AgCl na Ag tokom 1., 2., 5., 10. i 20. ciklusa u 0,1 M HCl [127].

Kada se odigrava faza nukleacije na metalnoj površini (kao AgCl na Ag), kriva cikličnog voltamograma, slika 2.34, odražava niz karakterističnih oblika: (1) veće razdvajanje anodne i katodne struje, (2) primećuje se karakteristični histerezis (dodatak na slici 2.34, tačka na  $E = 40 \text{ mV}$ ); zajedno sa (3) prisustvom strujnih maksimuma u katodnom delu voltamograma (pik C2 na slici 2.34), uzrokovanih faznom nukleacijom u anodnom smeru. Pri galvanostatskom taloženju se jasno uočava da se AgCl formira u dva sloja, prvi bliže metalnom supstratu koji je okarakterisan malom poroznošću

i sitnijim kristalitima i drugi na površini prvog koji je porozniji i krupno kristaliničan, kao što se vidi sa slike 2.35 na kojoj su dati SEM prikazi poprečnog preseka AgCl dobijenih galvanostatski pri gustini struje od  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  tokom 2500 s (slika 2.35 f) i 3600 s (slika 2.35 h).



Slika 2.35. SEM slike poprečnog preseka AgCl dobijenih galvanostatski iz 0,1 M HCl pri gustini struje od  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  tokom 2500 s i 3600 s [127].

Iz priloženog se može videti da je proces nukleacije i naknadne redukcije AgCl veoma kompleksan.

## 2.6 Predmet i cilj doktorske disertacije

Pregledom literature može se izvesti zaključak da primarni elektrohemijski izvori energije na bazi magnezijuma koji kao elektrolit koriste morsku vodu mogu da obezbede značajnu energiju tokom kraćeg vremenskog perioda [127]. Značajan aspekt u očuvanju životne sredine danas predstavlja i monitoring kvaliteta priobalnih morskih voda za koji se koriste različite plutajuće bove koje su opremljene većim brojem senzora u zavisnosti od toga koji se parametri prate. Tako mogu biti instalirani senzori za praćenje temperature, koncentracije rastvorenih gasova, teških metala i drugih zagađujućih organskih i neorganskih materija. Takođe, elektrohemijski izvori energije, uobičajeno primarni elementi na bazi magnezijuma, se koriste kod pojaseva i čamaca za spasavanje, pri čemu se kao katodni materijal uglavnom koristi srebro-hlorid, zbog visokog napona, kapaciteta i energije. Međutim usled dezintegracije srebro-hlorida tokom pražnjenja ovakve sisteme nije moguće puniti i oni se jednokratno koriste [128].

Predmet naučnog istraživanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti primene punjivih pozitivnih elektroda koje bi mogle da obezbede električnu energiju tokom dužeg vremenskog perioda, sa akcentom na to da većina pozitivnih elektrodnih materijala nije koroziono stabilna u agresivnoj morskoj vodi. Kombinacija polipirola koji može da se reverzibilno puni i prazni hloridnim anjonima u morskoj vodi [121] i srebro-hlorida koji je takođe stabilan na pogodnom nosaču [11], mogu imati potencijalno značajne električne karakteristike.

Shodno tome predmet naučnog ispitivanja ove disertacije je ispitivanje sistema sa punjivim katodnim materijalom na bazi kompozita polipirola i srebro-hlorida i elektrolita na bazi morske vode, i legurom magnezijuma kao negativnim elektrodnim materijalom ćelije [129,130], čiji potencijal u morskoj vodi omogućava napon veći od 1,5 V. Takođe, cilj disertacije je i razmatranje potencijalne primene ovog sistema kao mogućeg izvora električne energije elektronskih i električnih komponenti plutajućih bova za monitoring životne sredine i opreme za spašavanje u morskoj vodi [131,132].

### 2.6.1 Polazne hipoteze i struktura eksperimentalnog rada pri izradi disertacije

Da bi se neki materijal mogao koristiti u sekundarnim elektrohemijskim izvorima energije u morskoj vodi, on mora da zadovolji nekoliko osnovnih uslova [128]:

- materijali pozitivne elektrode se moraju lako sintetisati i reverzibilno puniti i prazniti,
- pozitivna elektroda mora biti koroziono stabilna,
- potrebno je da poseduje visok napon, značajan specifični kapacitet, snagu i energiju.

Polazne hipoteze ove disertacije su proverene najpre ispitivanjem reakcija elektrohemijskog ponašanja polipirola i srebro-hlorida sintetisanih elektrohemijskom galvanostatskom metodom na grafitnoj odnosno srebrnoj elektrodi, kao model sistema u cilju ispitivanja optimalnih uslova eksploatacije. Takođe, ispitano je i elektrohemijsko ponašanje legure magnezijuma AZ63.

Dalja istraživanja su potom bila usmerena ka povećanju površine elektrode. Ispitana je elektrohemijska sinteza polipirola na ugljeničnoj-tkanini visoko razvijene površine u cilju povećanja specifičnog kapaciteta, energije i snage, kao i elektrohemijskog ponašanja tokom cikliziranja. Na tako pripremljenu elektrodu nanet je sloj srebro-hlorida jednostavnom i brzom metodom modifikovane sukcesivne jonske slojevite adsorpcije i reakcije (SILAR) u cilju povećanja napona ćelije i specifičnog kapaciteta [11].

Dalje ispitivanje je bilo usmereno na funkcionalizaciju ugljenične tkanine primenom ekološki prihvatljivog oksidansa i ispitivanja uticaja funkcionalizacije na elektrohemijsko ponašanje kompozita, za razliku od do sada korišćenih [45], na primer refluksna oksidacija u smeši azotne i/ili sumporne kiseline [133], plazma tretman [134], ozonizacija [135] i različiti termički tretmani [136], koji su veliki potrošači energije, ekološki neprihvatljivi i pogodni samo za manje uzorke.

Kao rezultat ispitivanja prikazanih u okviru disertacije punjiva katoda koja je pokazala najbolje elektrohemijske karakteristike je korišćena za konstrukciju realnog sistema čije su elektrohemijske karakteristike takođe ispitane.

## 3 EKSPERIMENTALNI DEO

### 3.1 Elektrohemijski eksperimenti

#### 3.1.1 Elektrohemijsko ispitivanje legure magnezijuma AZ63 (EN-MAMgAl6Zn3)

Legura magnezijuma AZ63 (EN-MAMgAl6Zn3) ispitana je elektrohemijskim metodama kako bi se utvrdilo da li je korišćenje ove legure kao anodnog materijala punjivih sistema na bazi magnezijuma i morske vode opravdano.

Pre elektrohemijskih merenja uzorci dimenzija  $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  su mehanički polirani brusnim papirima 2/0, 3/0 i 4/0 i potom odmašćeni u etanolu na ultrazvučnom kupatilu. Nakon toga su uzorci ispirani destilovanom vodom i prebačeni u trodelnu ćeliju sa 3,5% rastvorom NaCl. Platina je korišćena kao kontra, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda (eng: Saturated Calomel Electrode -SCE).

Da bi se utvrdila mogućnost korišćenja datog materijala kao kvazi referentne elektrode praćena je promena korozionog potencijala tokom 7200 s.

Kako bi se odredila mogućnost korišćenja legure AZ63 kao negativne elektrode uzorci su ciklizirani tokom 150 ciklusa, zadavanjem anodnih i katodnih pulseva u trajanju od 300 s, gustinom struje od  $2\text{ mA cm}^{-2}$ . Nakon ciklizacije snimljena je polarizaciona galvanodinamička kriva ( $v = 20\text{ }\mu\text{A s}^{-1}$ ) u opsegu jačina struja od  $1\text{ }\mu\text{A}$  do  $100\text{ mA}$  kako bi se ispitala moguća pasivacija legure.

S ciljem da se simuliraju realni uslovi koji odgovaraju radu ćelije u morskoj vodi, izveden je poseban eksperiment u otvorenom sudu zapremine 3 L sa simuliranom morskom vodom. Uzorci dimenzija  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  su polarisani tokom 72 h konstantnom strujom od  $8\text{ mA}$  ( $j = 2\text{ mA cm}^{-2}$ ). Mikrofotografije su snimljene pre i posle polarizacije.

#### 3.1.2 Elektrohemijska sinteza polipirola (PPy) na grafitnoj podlozi (Gr) - model sistem korišćen radi određivanja elektrohemijskih karakteristika polipirola

Polipirol je elektrohemijski sintetisan na cilindričnoj elektrodi od grafita umetnutoj u tflonski nosač površine  $0,385\text{ cm}^2$ . Pre izvođenja elektrohemijske sinteze radna elektroda je prvo mehanički polirana brusnim papirima 2/0, 3/0 i 4/0, a potom je izvršeno odmašćivanje u ultrazvučnom kupatilu u 30 % rastvoru etanola u trajanju od 30 min. Polimerizacija je vršena u galvanostatskim uslovima primenom gustine struje od  $2\text{ mA cm}^{-2}$ , iz vodenog rastvora  $2,0\text{ M HCl}$  (p.a., Merck) uz dodatak  $0,15\text{ M}$  monomera pirola - Py (Aldrich p.a), koji je prethodno destilisan u atmosferi argona. Ukupno vreme polimerizacije je bilo  $1080\text{ s}$  ( $q = 1\text{ mAh cm}^{-2}$ ). Ćelija za sintezu je bila od pleksiglasa zapremine  $100\text{ cm}^3$ . Lim od nerđajućeg čelika (316 L) je imao ulogu kontra elektrode tokom sinteze, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda (SCE).

Nakon elektrohemijske polimerizacije, radna elektroda je isprana destilovanom vodom i prebačena u trodelnu ćeliju radi elektrohemijske karakterizacije. Elektrohemijsko ponašanje elektrode ispitivano je u 3,5% rastvoru NaCl. Kao kontra elektroda korišćeno je Pb, umetnuto u mikroporoznu polipropilensku kesicu, da bi se izbeglo formiranje hipohlorita na kontra elektrodi i promena pH rastvora, dok je referentna elektroda bila zasićena kalomelova elektroda. Pre elektrohemijske karakterizacije elektroda je ispražnjena u rastvoru za karakterizaciju gustinom struje od  $1\text{ mA cm}^{-2}$ , kako bi se izvršilo dedopovanje elektrode od polipirola nakon elektrohemijske sinteze. Sa jedne elektrode je skinut prah polipirola i uspešnost polimerizacije potvrđena snimanjem FT-IR spektra.

Metode ciklične voltametrije, galvanodinamička i galvanostatska tehnika su korišćene u cilju ispitivanja elektrohemijskog ponašanja elektrode. Određeni su optimalni parametri eksploatacije



elektrodnog materijala: anodna granica radnog potencijala, ciklizaciona sposobnost i efikasnost iskorišćenja kapaciteta kao i kinetički parametri reakcija dopovanja/dedopovanja polipirola.

### 3.1.3 Elektrohemijaska sinteza AgCl na metalnoj podlozi kao model sistem

Kao radna elektroda za sintezu AgCl elektrode korišćena je srebrna traka 50 mm × 3 mm, izložene površine 1 cm<sup>2</sup> (Koch-Light Laboratories, LDT, England). Pre izvođenja eksperimenata elektroda je polirana i potom uronjena u rastvor 8 M HNO<sub>3</sub> tokom 30 s u cilju uklanjanja površinskih oksida.

Ekperimenti su izvedeni u trodelnoj ćeliji zapremine 100 cm<sup>3</sup>. Olovna elektroda, umetnuta u mikroporoznu polipropilensku kesicu, korišćena je kao kontra elektroda kako bi se izbeglo formiranje hipohlorita i promena pH vrednosti rastvora do koje bi došlo ukoliko bi se kao kontra elektroda koristila platinska žica ili grafitna elektroda. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (SCE) koja je Luginovom kapilalom odvojena od odeljka radne elektrode.

Srebro-hloridna elektroda je formirana tokom 20 ciklusa punjenja-pražnjenja gustinom struje od 10 mA cm<sup>-2</sup> u opsegu potencijala od -0,6 V do 0,6 V sve do stabilizacije kapaciteta.

Elektrohemijske karakteristike elektrode ispitivane su u 3,5% vodenom rastvoru NaCl (p.a. Merck). Ponašanje elektrode tokom punjenja/pražnjenja ispitivano je u opsegu gustina struja od 2 mA cm<sup>-2</sup> do 15 mA cm<sup>-2</sup>. Pre svakog punjenja elektroda je kondicionirana 300 s na potencijalu od -0,6 V vs SCE kako bi se AgCl redukovao do metalnog srebra. Primenom Faradejevog zakona procenjena je aktivna masa AgCl od 5,2 mg cm<sup>-2</sup>.

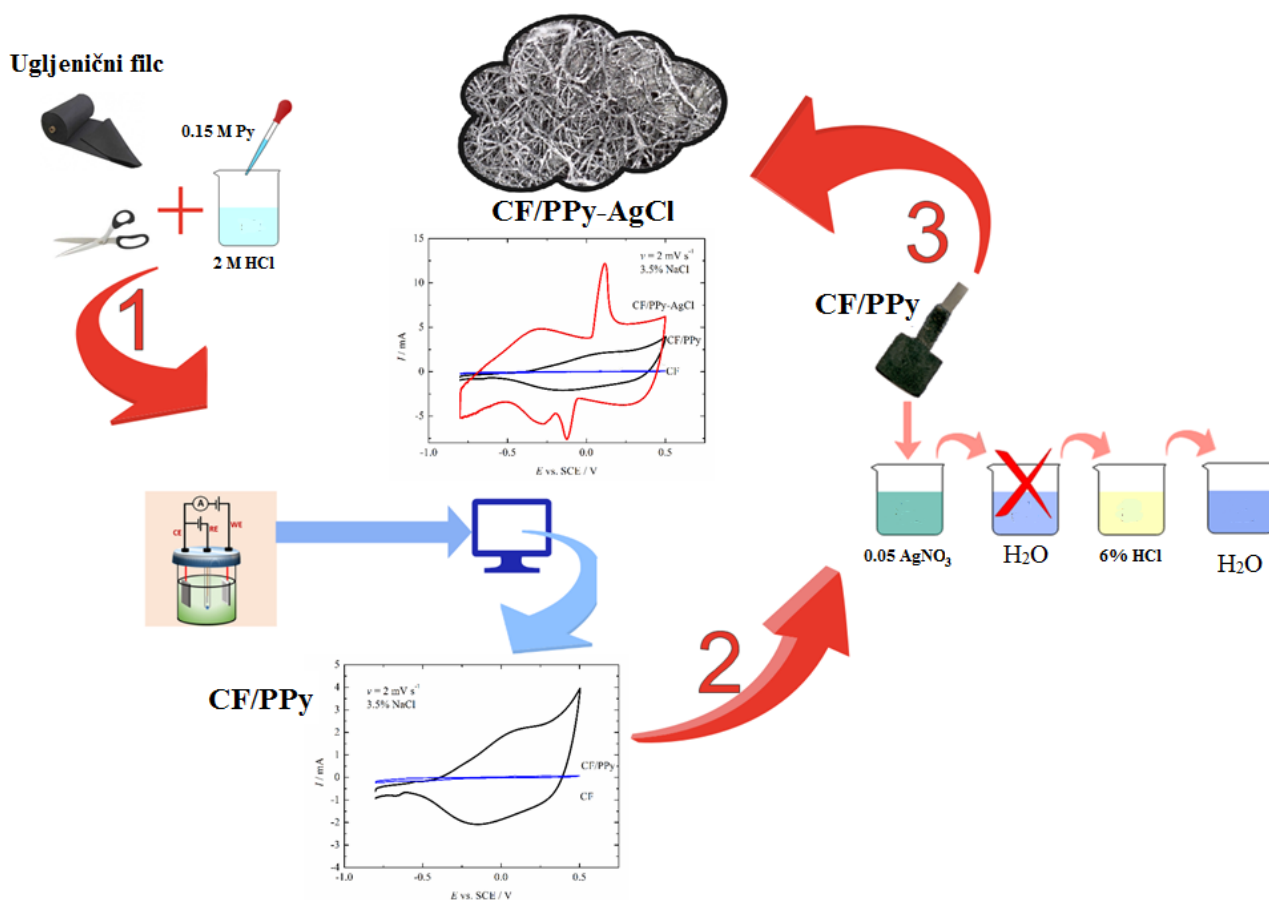
Pri ispitivanju elektrohemijaskog ponašanja AgCl elektrode potencijal je određen u odnosu na SCE, dok je napon ćelije AZ63|NaCl|AgCl|Ag meren korišćenjem digitalnog voltmetra ISO-Tech IDM 73 povezanim sa računarom preko RS-232 interfejsa korišćenjem legure magnezijuma AZ63 (EN-MAMgAl6Zn3) kao kvazi referentne elektrode ( $E = -1,54$  V vs. SCE), što je urađeno kako bi se izbeglo formiranje Mg(OH)<sub>2</sub> i promena pH vrednosti rastvora kada bi se legura AZ63 koristila kao negativna elektroda.

### 3.1.4 Elektrohemijaska sinteza polipirola na ugljeničnoj tkanini i sinteza kompozita sa srebrom hloridom

Dve identične elektrode na bazi polipirola (PPy) formirane su elektrohemijski na nosaču od ugljenične tkanine (*carbon felt*, CF), Alfa Aesar, No: 43199, debljine 3,18 mm, specifične površine 0,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 2 cm × 2 cm, geometrijske površine 4 cm<sup>2</sup> koji je zalepljen na polipropilensku osnovu, dok je kao kontakt korišćena titanska pločica (2 x 30 mm). Elektrohemijaska polimerizacija PPy na CF je izvedena galvanostatski primenom struje od 10 mA ( $j = 2,5$  mA cm<sup>-2</sup>) u 75 cm<sup>3</sup> vodenog rastvora 2 M HCl (p.a., Merck) i 0,15 M pirola (Acros, USA), prethodno destilisanog u atmosferi argona. Ukupno vreme polimerizacije bilo je 45 min (2700 s), što odgovara kapacitetu polimerizacije od 7,5 mAh. Tokom sinteze rastvor je mešan magnetnom mešalicom pri brzini 200 ob/min. Merenjema masa elektroda pre i nakon elektrohemijske polimerizacije utvrđena je masa sintetisanog polipirola od 10 mg.

Jedna elektroda CF/PPy je iskorišćena u cilju dobijanja kompozita PPy/CF-AgCl primenom modifikovanog postupka naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR). Kako bi se izbeglo formiranje velikih globularnih struktura i loš kontakt između elektrode i AgCl umesto 0,2 M AgNO<sub>3</sub> [11] kao prekursor jona srebra korišćen je 0,05 M AgNO<sub>3</sub>, dok je kao prekursor hloridnih jona korišćen je 6% vodeni rastvor HCl. Elektroda CF/PPy-AgCl je formirana kroz tri modifikovana SILAR ciklusa, izlaganjem rastvoru katjona u trajanju od 3 min i potom bez ispiranja rastvoru anjona u trajanju od 10 s. Izostavljanje koraka ispiranja elektrode nakon adsorpcije katjona metala omogućava taloženje veće količine AgCl u poređenju sa klasičnim SILAR postupkom. Nakon

modifikovanog SILAR postupka elektroda je ostavljena da se suši na sobnoj temperaturi, a merenjem njene mase pre i nakon modifikacije SILAR postupkom utvrđena je masa AgCl od 5 mg, odnosno ukupna aktivna masa elektrode na CF, PPy-AgCl od 15 mg. Na slici 3.1 je dat shematski prikaz sinteze elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl.



Slika 3.1 Shematski prikaz sinteze elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl.

Elektrohemijsko ponašanje elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl je ispitivano u 3,5 % vodenom rastvoru NaCl (p.a. Merck). Svi eksperimenti su izvedeni u standardnoj trodelnoj ćeliji zapremine  $100 \text{ cm}^3$  u kojoj je olovna elektroda, umetnuta u mikroporoznu polipropilensku kesicu, korišćena kao kontra elektroda. Kao referentna elektroda, u većini eksperimenata, korišćena je zasićena kalomelova elektroda (SCE) koja je Luginovom kapilaram odvojena od odeljka radne elektrode. U eksperimentima u kojima su ispitivana ponašanja ćelija potencijali elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl su mereni prema SCE dok je napon ćelija meren korišćenjem digitalnog voltmetra ISO-Tech IDM 73 povezanim sa računarem preko RS-232, i korišćenjem legure magnezijuma AZ63 (EN-MAMgAl6Zn3) kao kvazi referentne elektrode ( $E = -1,54 \text{ V vs. SCE}$ ), što je urađeno kako bi se izbeglo formiranje  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i promena pH vrednosti rastvora kada bi se legura AZ63 koristila kao negativna elektroda.

Pre elektrohemijskog ispitivanja elektroda metodom ciklične voltametrije i galvanostatskom metodom elektrode su kondicionirane na potencijalu od  $-0,8 \text{ V vs. SCE}$ , kako bi bile potpuno ispražnjene.

Zavisnost realnog dela impedanse ( $Z'$ ) i kapacitivnost elektroda ( $C$ ) od potencijala su određene iz Mott-Schottky eksperimenta na frekvenciji od  $1 \text{ Hz}$  uz korišćenje jednostavnog R|C kola sa korakom od  $10 \text{ mV}$ . Pre eksperimenta elektrode su kondicionirane na  $0,5 \text{ V vs SCE}$  tokom  $300 \text{ s}$ .

### 3.1.5 Unapređenje elektrohemijskog ponašanja elektrode funkcionalizacijom ugljenične tkanine (F-CF) i sinteza elektrode F-CF/PPy

Ugljenična tkanina (CF), Alfa Aesar, No: 43199, debljine 3,18 mm, specifične površine  $0,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , <https://www.alfa.com/en/catalog/043199/>) geometrijske površine  $4 \text{ cm}^2$  zalepljena je na polipropilensku osnovu i potopljena je 48 h u komercijalni rastvor 6% natrijum-hipohlorita radi funkcionalizacije ugljeničnih vlakana i uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa. Elektroda F-CF je potom isprana destilovanom vodom i prebačena u trodelnu elektrodnu ćeliju radi elektrohemijske karakterizacije. Elektrohemijsko ponašanje elektroda na bazi funkcionalizovane (F-CF) i nefunkcionalizovane (P-CF) ugljenične tkanine je ispitivano u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.a., Merck) kao definisanom sistemu kako bi se izbegao uticaj katjona.

Na funkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini je elektrohemijski sintetisan polipirol (F-CF/PPy) pod identičnim uslovima kao i na nefunkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini ( $j=2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , 2 M HCl (p.a., Merck) i 0,15 M Pirola (Acros, USA), radi poređenja. Takođe, elektrohemijsko ponašanje elektrode F-CF/PPy je ispitivano pod identičnim uslovima pod kojim je ispitivana elektroda CF/PPy (Eksperimentalni deo 3.4)

### 3.1.6 Konstrukcija realne ćelije

Za konstrukciju realne ćelije korišćene su dve planparalelno postavljene pločice legure magnezijuma AZ63 dimenzija  $5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$  između kojih je postavljena pozitivna elektroda F-CF/PPy -AgCl površine  $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ , sa ukupnom izloženom površinom od  $32 \text{ cm}^2$ .

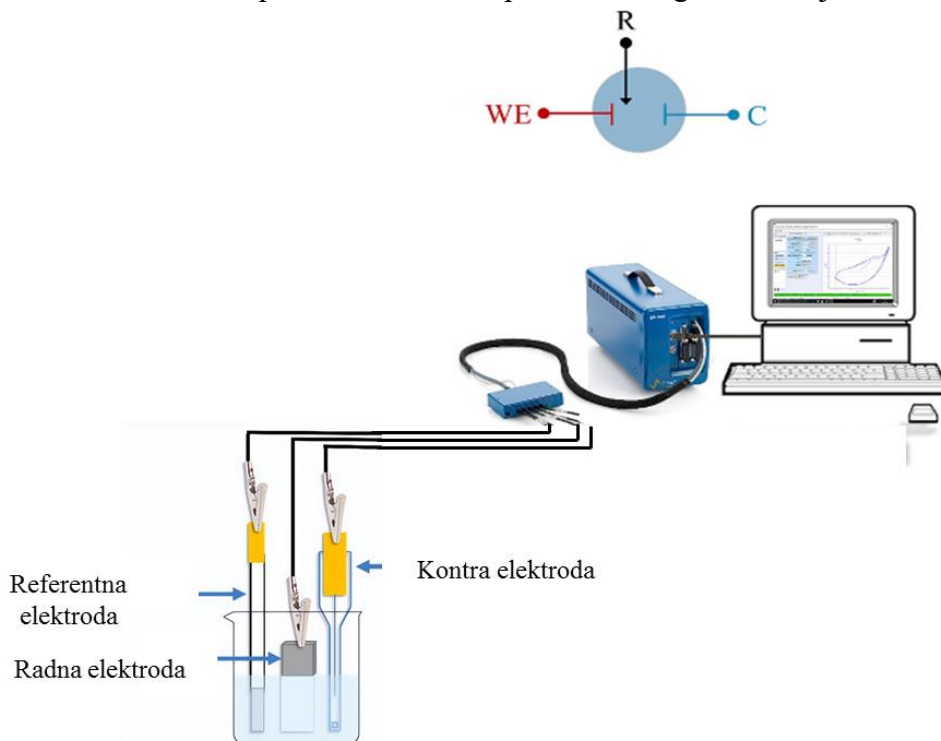
Ugljenična tkanina je zalepljena na polipropilenski ram i funkcionalizovana potapanjem tokom 48 h u komercijalnom 6% rastvoru natrijum-hipohlorita. Nakon funkcionalizacije elektroda je isprana destilovanom vodom i na njoj je elektrohemijski sintetisan polipirol. Elektrohemijska sinteza polipirola na funkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini je izvedena galvanostatski primenom struje  $j=2 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $I=64 \text{ mA}$ ) u  $900 \text{ cm}^3$  vodenog rastvora 2 M HCl (p.a., Merck) i 0,15 M pirola (Acros, USA), prethodno destilisanog u atmosferi argona. Ukupno vreme polimerizacije bilo je 2 h. Merenjem masa elektroda pre i nakon elektrohemijske polimerizacije, ispiranja i sušenja tokom 48 h, utvrđena je masa sintetisanog polipirola od 160 mg. Nakon toga izvršena je modifikacija AgCl primenom modifikovanog postupka sukcesivnom jonskom slojevitom adsorpcijom i reakcijom (SILAR). Elektroda je uronjena 120 s u vodeni rastvor 0,05 M  $\text{AgNO}_3$  i potom bez ispiranja potopljena 60 s u 6% vodeni rastvor HCl. Posle svakog SILAR ciklusa elektroda je isprana destilovanom vodom i nakon 5 SILAR ciklusa je ostavljena da se suši 48 h. Merenjem mase elektrode pre i nakon SILAR modifikacije određena je masa AgCl od 70 mg. Uzimajući u obzir masu polipirola i AgCl ukupna aktivna masa elektrode F-CF/PPy-AgCl iznosi 230 mg. Na slici 3.2 je dat prikaz elektroda F-CF/PPy-AgCl i dve anode AZ63 korišćene za konstrukciju ćelije.



Slika. 3.2. Izgled elektroda korišćenih za konstrukciju realne ćelije.

Ćelija je potopljena u simuliranu morsku vodu zapremine 3 L i nakon uspostavljanja otvorenog kola snimljena je galvanodinamička polarizaciona kriva,  $v = 50 \mu\text{A s}^{-1}$ , u opsegu struja od  $1 \mu\text{A}$  do  $100 \text{ mA}$ . Elektrohemijsko ponašanje sistema ispitano je metodama ciklične voltometrije i galvanostatskog punjenja i pražnjenja. Ciklizacija elektrode izvedena je brzinom  $\sim 1 \text{ C}$  tokom 200 ciklusa punjenja/pražnjenja.

Sva elektrohemijska merenja tokom izrade teze su sprovedena na potenciostatu/galvanostatu Gamry 1010E. Shema korišćene aparature tokom eksperimentalnog rada data je na slici 3.3.



Slika 3.3. Shema korišćene aparature tokom eksperimentalnog rada.

## 3.2 Fizičko-hemijska karakterizacija materijala

Sintetisani elektrodni materijali tokom izrade ove teze su analizirani neelektrohemijskim metodama kako bi se dobili bolji uvidi u njihovo elektrohemijsko ponašanje i aktivnost. Metode neelektrohemijske karakterizacije korišćene u tezi uključuju: rendgensku difraktometriju praha, infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom, fotoelektronsku spektroskopiju X – zraka, merenje ugla kvašenja i skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM).

### 3.2.1 Rendgenska difraktometrija praha (*eng. X-Ray Powder Diffraction, XRPD*)

Polikristalni elektrodni materijal AgCl|Ag ispitan je nedestruktivnom metodom rendgenske difraktometrije praha u cilju identifikacije prisutnih kristalnih faza i određivanja njihovog udela u uzorku.

Difrakcioni podaci su snimljeni na difraktometru za prah proizvođača Philipis model PW 1050. Za snimanje je korišćeno  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  zračenje koje je monohromatizovano Ni filterom postavljenim ispred detektora. Merenje je izvršeno u uslovima Brang – Brentanove geometrije pri istovremenom pomeranju izvora X zračenja i detektora u opsegu difrakcionih uglova  $2\theta$  10 – 70 ° sa korakom 0,05 ° i ukupnom ekspozicijom od 6 s po koraku. Za dobijanje grafičkog prikaza difraktograma korišćen je softver EVA 9.0, dok je veličina kristalita određena programom XFIT (X ray Line Profile Fitting Program).

### 3.2.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT – IR)

Uspešna sinteza polipirola na grafitnoj podlozi potvrđena je primenom metode infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom koja obezbeđuje informacije o funkcionalnim grupama prisutnim u jedinjenju i time identifikaciju ispitivanog materijala. Za karakterizaciju sintetisane PPy/Gr elektrode korišćena je tehnika oslabljene totalne refleksije (Attenuated total reflection, ATR) koja se danas najčešće koristi za ispitivanje polimernih materijala usled činjenice da je jako brza i da gotovo ne zahteva nikakvu pripremu uzorka.

FT – IR spektar elektrode snimljen je na FT – IR spektrofotometru Nicolet<sup>TM</sup> iS10 proizvođača Thermo Fisher Scientific<sup>TM</sup> u oblasti talasnih brojeva 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Rezolucija pri snimanju je iznosila 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom elektrona pomoću jakih polja (*eng. field emission scanning electron microscopy, FE–SEM*)

Morfologija sintetisanih elektrodnih materijala ispitivana je skenirajućim elektronskim mikroskopom. Analizom signala koji nastaju pri interakciji upadnog elektronskog snopa visoke energije i ispitivanog uzorka dobijaju se različiti podaci o ispitivanom materijalu kao što su morfologija, topografija, hemijski sastav i kristalna struktura ispitivanog uzorka. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom elektrona pomoću jakih polja (FE–SEM) u kojoj se emisija elektrona postiže upotrebom izuzetno jakog električnog polja se odlikuje boljom prostornom rezolucijom u poređenju sa konvencionalnim SEM mikroskopom.

Elektrodni materijali sintetisani pri izradi ove doktorske disertacije ispitivani su na FE-SEM\_MIRA3 XM Tescan mikroskopu. Ispitivani materijali su adhezivnom trakom fiksirani na nosač uzorka i potom su, kako bi se sprečilo naelektrisanje uzoraka pri interakciji sa upadnim elektronskim snopom, jonski naparavani zlatom.

### 3.2.4 Fotoelektronska spektroskopija X zraka (XPS)

Fotoelektronska spektroskopija X – zraka predstavlja specifičnu tehniku za određivanje hemijskog stanja površine. Princip rada XPS tehnike bazira se na fotoelektričnom efektu. Interakcijom monohromatskog X zračenja visoke energije i površine uzorka dolazi do izbijanja elektrona koji potiču sa dubine od oko 0,4 do 5 nm. Energija emitovanih fotoelektrona je karakteristična za svaki element i vezu koju on ostvaruje sa drugim elementima i stoga se XPS tehnika može koristiti za određivanje hemijskog sastava površine.

Elementarni sastav i udeo kiseoničnih grupa na funkcionalizovanoj i nefunkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini su ispitani metodom fotoelektronske spektroskopije X zraka korišćenjem „SPECS” uređaja sa jonskim topom XP50M i „PHOIBOS 100/150” spektrometar za analizu energija. Pregledni XPS spektar je dobijen korišćenjem AgK $\alpha$  linije (1486,74 eV) u FAT 40 modu sa rezolucijom 0,5 eV i vremenom akvizicije 0,2 s, dok je spektar C 1s visoke rezolucije snimljen u FAT 20 modu sa rezolucijom od 0,1 eV i vremenom akvizicije od 2 s. Pri snimanju spektara pritisak u komori je iznosio  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Pozicije pikova su pozicionirane u odnosu na pik C 1s 284,8 eV. „XPS CASA” softverski paket je korišćen za analizu dobijenih podataka.

### 3.2.5 Ugao kvašenja

Uticaj funkcionalizacije ugljenične tkanine na promenu hidrofилnosti ispitano je merenjem kontaktnog ugla (ugla kvašenja).

Merenje je izvršeno na atmosferskim uslovima analizatorom kontaktnog ugla Krüss DSA100. Na funkcionalizovanu (F – CF) i nefunkcionalizovanu (P – CF) površinu ugljenične tkanine naneta je kap vode zapremine 10  $\mu$ L i za svaki uzorak merenje je sprovedeno tri puta, a kontaktni ugao je određen korišćenjem softvera za analizu slika Delta Optical Smart Analysis PRO software.

## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

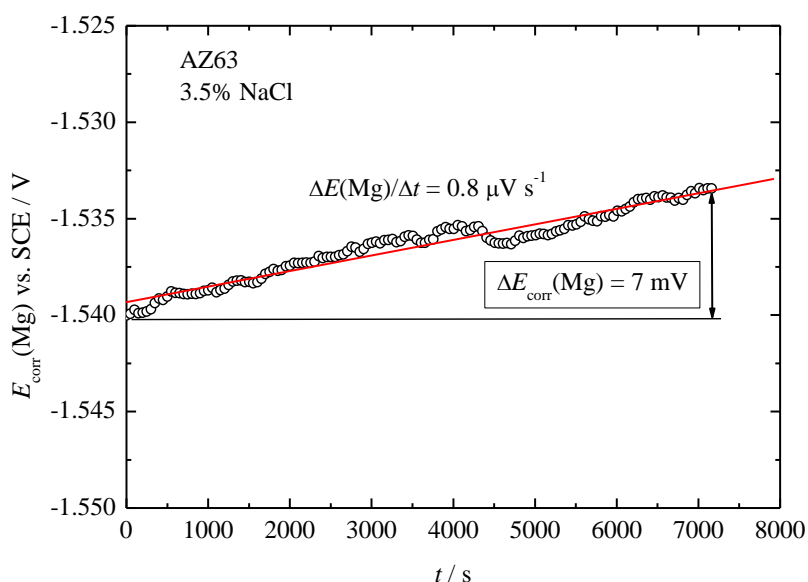
### 4.1 Elektrohemijsko ispitivanje legure magnezijuma AZ63

Kako bi se ispitala mogućnost korišćenja legure magnezijuma AZ63 kao anodnog materijala za punjive magnezijumske baterije sa elektrolitom na bazi morske vode ispitano je elektrohemijsko ponašanje legure AZ63 čiji je hemijski sastav dat u tabeli 4.1 [11].

Tabela 4.1. Sastav legure AZ63

Element	Mg	Al	Zn	Fe	Si	Mn	Cu	Ni
wt.%	91,12	5,950	2,540	0,0014	0,025	0,300	0,002	0,001

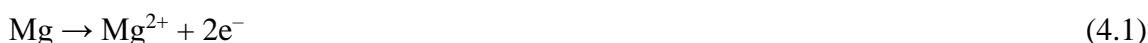
Najpre je praćena promena korozionog potencijala elektrode AZ63 tokom vremena u rastvoru 3,5% NaCl i rezultati merenja su dati na slici 4.1. Kao što data slika pokazuje potencijal elektrode se malo menja tokom vremena  $\sim 0.8 \mu\text{V s}^{-1}$ , odnosno oko  $\sim 7 \text{ mV}$  tokom 7200 s. Uzimajući u obzir napon od oko 1,5 V, koliko bi teorijski mogla da da ćelija sa anodom AZ63 i katodom na bazi PPy i AgCl, data promena potencijala legure magnezijuma je zanemarljiva i usled ovako male promene ona se može koristiti kao kvazi-referentna elektroda, dok se izmereni potencijali katodnih materijala mogu poistovetiti sa naponom ćelije.



Slika 4.1. Ispitivanje stabilnosti potencijala kvazi-referentne elektrode tokom vremena.

Tokom pražnjenja, dolazi do rastvaranja Mg, pri čemu se izdvajaju dva elektrona (jednačina 4.1) koja se prenose kroz spoljašnje električno kolo do katode na kojoj se troše tokom reakcije redukcije. Poznato je da su Mg i njegove legure nestabilne u vodenim rastvorima i da usled formiranja lokalnih anodnih i katodnih mesta na površini materijala dolazi do redukcije vode [137] i do ubrzavanja korozije, a usled prisustva kiseonika u 3,5% NaCl moguća je i reakcija redukcije kiseonika (jednačina 4.2). Takođe, u praksi je uočeno neobično ponašanje Mg i njegovih legura, kada se pri anodnoj polarizaciji materijala ubrzava reakcija izdvajanja vodonika što je u literaturi poznato kao negativni efekat razlike (eng: *Negative difference effect* - NDE) ili “anodno” izdvajanje vodonika [40,138]. Rastvoreni joni magnezijuma i hidroksidni joni OH<sup>-</sup> nastali usled redukcije vode mogu pri porastu pH vrednosti [137] obrazovati na površini magnezijum - hidroksid Mg(OH)<sub>2</sub> (jednačina 4.4) čije taloženje na površini anode može dovesti do pasivacije i time pozitiviranja materijala pri pražnjenju.

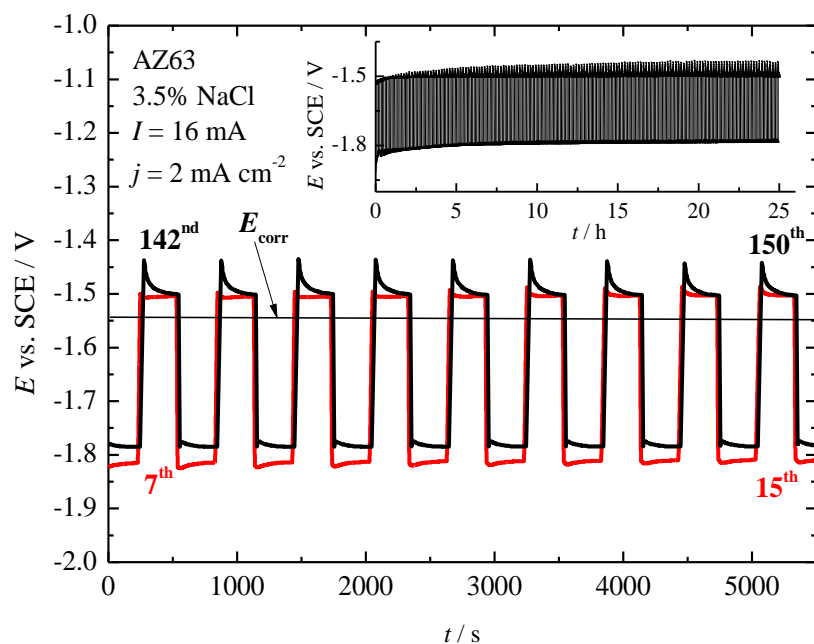
Mogućće reakcije pri pražnjenju legura Mg su [137]:



Iz navedenog se može zaključiti da je proces pražnjenja magnezijumskih anoda složen, sa spektrom mogućih reakcija i potencijalnom pasivacijom Mg legure tokom rada ćelije. Kako bi se ispitalo ciklizaciono ponašanje legure AZ63 i mogućnost formiranja magnezijum-hidroksida, elektroda je testirana tokom 150 ciklusa pri čemu su primenjeni anodni i katodni pulsevi u trajanju od 300 s strujom od 16 mA ( $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

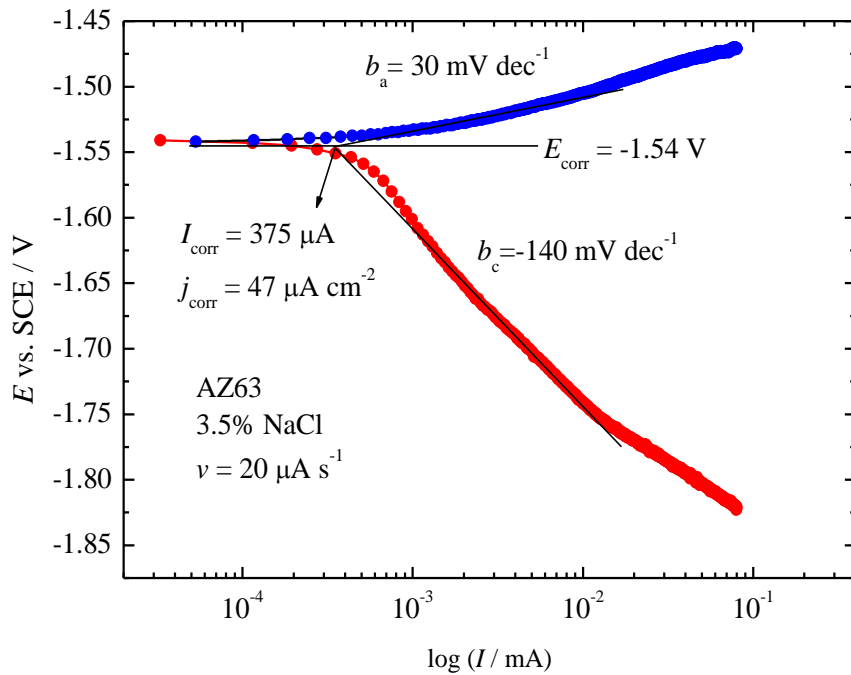
Na slici 4.2 je prikazano ponašanje AZ63 legure pri cikliziranju gde se vidi da je anodna polarizacija na početku i nakon 150-og ciklusa praktično ista i iznosi oko 40 do 70 mV vs  $E_{\text{corr}}$ . Katodna polarizacija je veća od anodne i iznosi od 220 do 250 mV vs  $E_{\text{corr}}$ . Pri anodnim pulsevima se mogu uočiti oštri pikovi koji su verovatno posledica rastvaranja Zn i Al prisutnih u leguri. Radi poređenja sedmi i petnaesti, kao i 142. i 150. ciklus su pomereni na nulto vreme i kao što se vidi (slika 4.2) promena u polarizaciji anode tokom cikliziranja je zanemarljiva, dok odsustvo nagiba na krivoj koja pokazuje zavisnost potencijala od vremena, sugeriše da tokom 25 h verovatno ne dolazi do taloženja magnezijum-hidroksida na površini elektrode i da ispitivana elektroda može da se koristi kao anodni materijal za punjive sisteme.





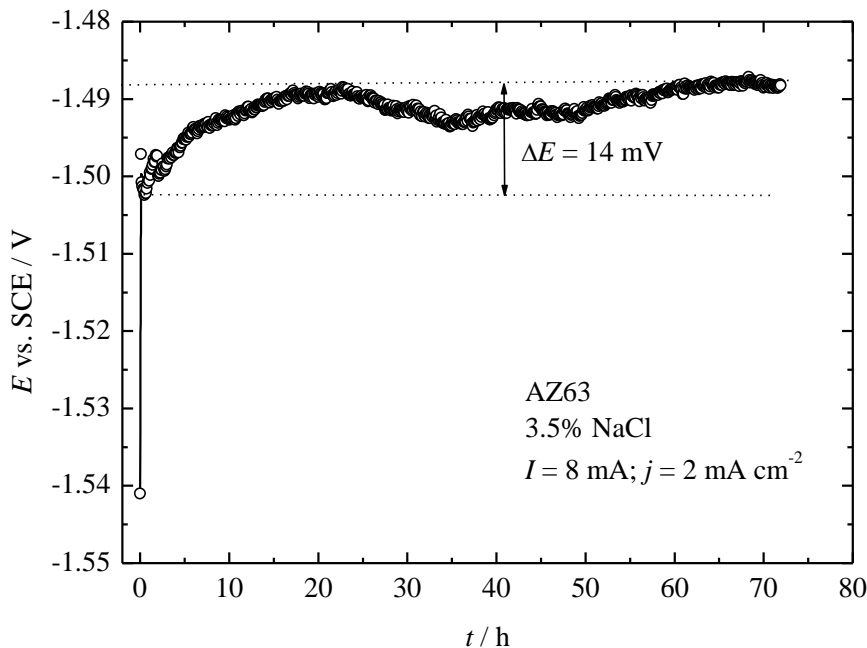
Slika 4.2. Ciklizaciono ponašanje legure Mg AZ63 u 3.5% NaCl. Dodatak: 150 ciklusa punjenja (300 s) i pražnjenja (300 s); radi poređenja 7.-15. i 142. -150. ciklus su pomereni na nulto vreme.

Nakon 25 h cikliziranja snimljena je polarizaciona kriva elektrode AZ63, slika 4.3, na kojoj nije uočena pasivacija što ukazuje ili na odsustvo formiranja  $Mg(OH)_2$  ili da eventualno formirani hidroksid ne utiče značajno na karakteristike punjenja/pražnjenja anodnog materijala. Anodni Tafelov nagib od  $30 \text{ mV dek}^{-1}$  ukazuje na relativno malu polarizaciju legure AZ63 tokom pražnjenja potencijalne ćelije. Međutim, katodni Tafelov nagib  $-140 \text{ mV dek}^{-1}$  sugeriše da bi napon punjenja potencijalne ćelije sa anodom AZ63 bio oko 10 do 20% veći od vrednosti koja bi se dobila ako bi se AZ63 legura koristila kao kvazi – referentna elektroda. Sa slike 4.3 je ekstrapolacijom Tafelove anodne prave na korozioni potencijal određena gustina struje korozije od  $47 \mu\text{A cm}^{-2}$  koja je u saglasnosti sa literaturnim podacima [43].



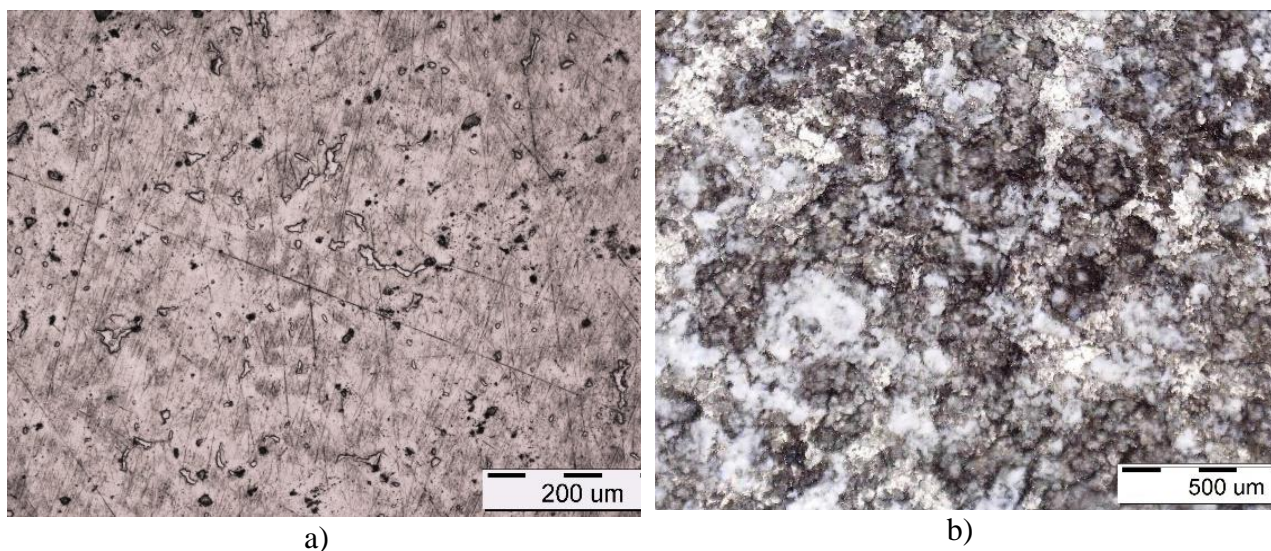
Slika 4.3. Galvanodinamička polarizaciona kriva legure AZ63 u 3,5% NaCl nakon ciklizacije, ( $v = 20 \mu\text{A s}^{-1}$ , početna struja  $1 \mu\text{A}$ ).

Kako postoji mogućnost lokalne promene pH vrednosti rastvora u blizini elektrodne površine i precipitacija  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na njoj [137,139], ispitano je ponašanje elektrode pri anodnoj polarizaciji strujom od  $8 \text{ mA}$  ( $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) tokom 72 h, slika 4.4, dok su na slici 4.5 dati mikrografski prikazi elektrode pre (a) i nakon (b) polarizacije. Sa slike 4.4 se vidi da potencijal varira u opsegu od  $-1,502$  do  $-1,488 \text{ V vs. SCE}$  što je zanemarljivo odstupanje ukoliko se uzme u obzir napon ćelije od oko  $\sim 1,5$  do  $2,0 \text{ V}$ .



Slika 4.4. Anodna polarizacija AZ63 legure tokom 72 h strujom od  $8 \text{ mA}$  ( $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Na slici 4.5 je dat mikrografski prikaz legure AZ63 pre i nakon pražnjenja. Mikrostrukturu legure čini nasumično raspoređena  $\beta$ -faza ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) u glavnom delu  $\alpha$ -faze, dok se tamne mrlje koje se vide na slici 4.5a mogu povezati sa  $Al_8Mn_5$  fazom [43]. Slika 4.5b snimljena nakon polarizacije pokazuje da se legura nehomogeno rastvara i bele oblasti koje se vide na slici 4.5b se mogu dovesti u vezu sa obrazovanjem  $Mg(OH)_2$ . Važno je napomenuti, da bi u realnim uslovima pri radu ćelije u moru/okeanu formiranje  $Mg(OH)_2$  usled protoka morske vode između pozitivne i negativne elektrode bilo izbegnuto, a takođe vodonik koji se izdvaja pri radu ćelije može ukloniti određeni deo slabo vezanog  $Mg(OH)_2$  sa površine elektrode.



Slika 4.5. Optički mikrografski prikaz legure AZ63 a) pre i b) nakon anodne polarizacije od 72 h gustinom struje od  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

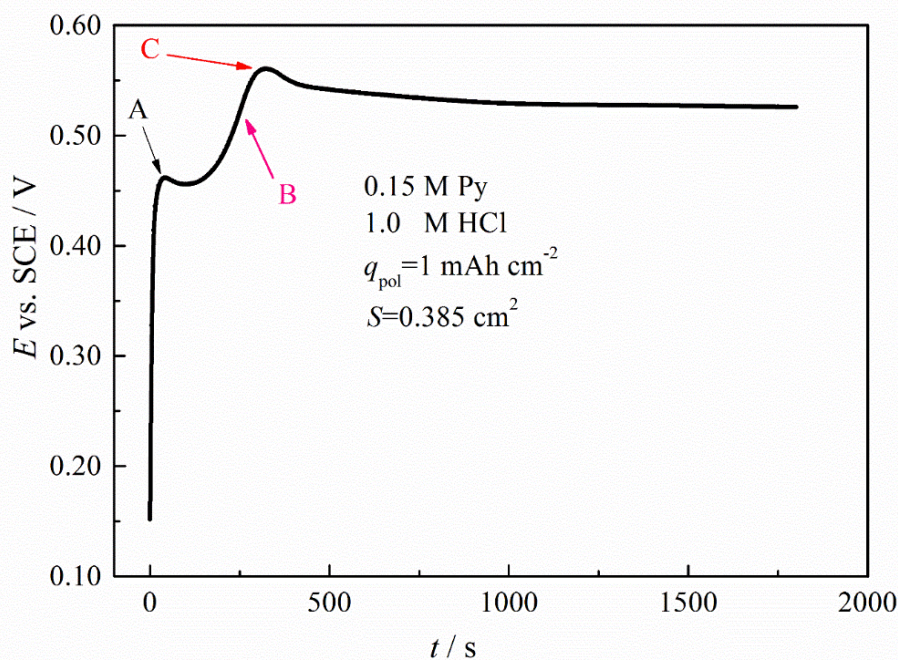
Elektrohemijska ispitivanja legure AZ63 su pokazala da je polarizacija elektrode pri uslovima potencijalne eksploatacije ćelije praktično zanemarljiva i da se data elektroda pri daljem eksperimentalnom radu može koristiti kao kvazi-referentna elektroda. Formirani magnezijum-hidroksid ne utiče na karakteristike pražnjenja anodnog materijala, a takođe, imajući u vidu činjenicu ogromne zapremine mora, jasno je da će se pri realnom radu ćelije teško steći uslovi za precipitaciju magnezijum-hidroksida.

## 4.2 Elektrohemijsko ponašanje PPy na grafitnoj podlozi (PPy/Gr)

Kako bi se odredili optimalni uslovi eksploatacije elektroda na bazi polipirola najpre je ispitano ponašanje polipirola na grafitnoj podlozi kao model sistema. Elektroda PPy/Gr je najpre klasifikovana kao redoks – kapacitivna elektroda i potom su određeni optimalni parametri eksploatacije, anodna granica radnog potencijala, ispitana je kinetika procesa dopovanja/dedopovanja kao i ciklizaciono ponašanje elektrode. Rezultati elektrohemijskog ispitivanja PPy/Gr elektrode su korišćeni kao polazna tačka ka unapređenju ponašanja sistema i sintezi optimalnog elektrodnog materijala za punjive Mg baterije na bazi vodenog elektrolita.

### 4.2.1 Elektrohemijska sinteza polipirola na grafitu PPy/Gr

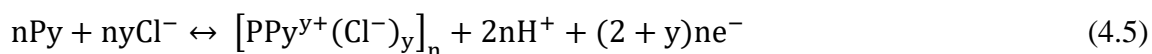
Na slici 4.6 je prikazan hronopotenciometrijski odziv elektrode od grafita pri elektrohemijskoj sintezi polipirola (PPy). Elektrohemijska sinteza polipirola je vršena u galvanostatskim uslovima gustinom struje od  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  u vodenom rastvoru  $1,0 \text{ M}$  hlorovodonične kiseline (HCl) i  $0,15 \text{ M}$  monomera pirola (Py). Ukupno vreme polimerizacije je bilo  $1080 \text{ s}$  što odgovara količini naelektrisanja od  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$ . Sa slike 4.6 se vidi da u kratkom vremenu od početka polimerizacije dolazi do rasta potencijala (A) koji odgovara procesu punjenja elektrohemijskog dvojnog sloja elektrode. Gotovo trenutno, dolazi do inicijalne oksidacije monomera u Helmholtcovom dvojnog sloju i formiranja oligomernih vrsta. Smanjenje koncentracije monomera u prielektrodnom sloju usled odigravanja ove reakcije dovodi do blagog rasta potencijala (B). Galvanostatska kriva pokazuje maksimum potencijala (C) koji se obično pripisuje procesu nukleacije [77]. U teorijskom delu posvećenom elektrohemijskoj sintezi polipirola je istaknuto da u jednom trenutku dužina formiranih oligomernih lanaca prelazi prag rastvorljivost i tada dolazi do precipitacije oligomera na površini elektrode i dalji rast polimernog filma se dešava na već istaloženom polimeru pri konstantnoj vrednosti potencijala od  $\sim 0,55 \text{ V vs. SCE}$ .



Slika 4.6. Hronopotenciometrijski odziv elektrode od grafita (Gr) tokom galvanostatske sinteze PPy gustinom struje  $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$  iz rastvora  $1,0 \text{ M}$  HCl i  $0,15 \text{ M}$  Py.

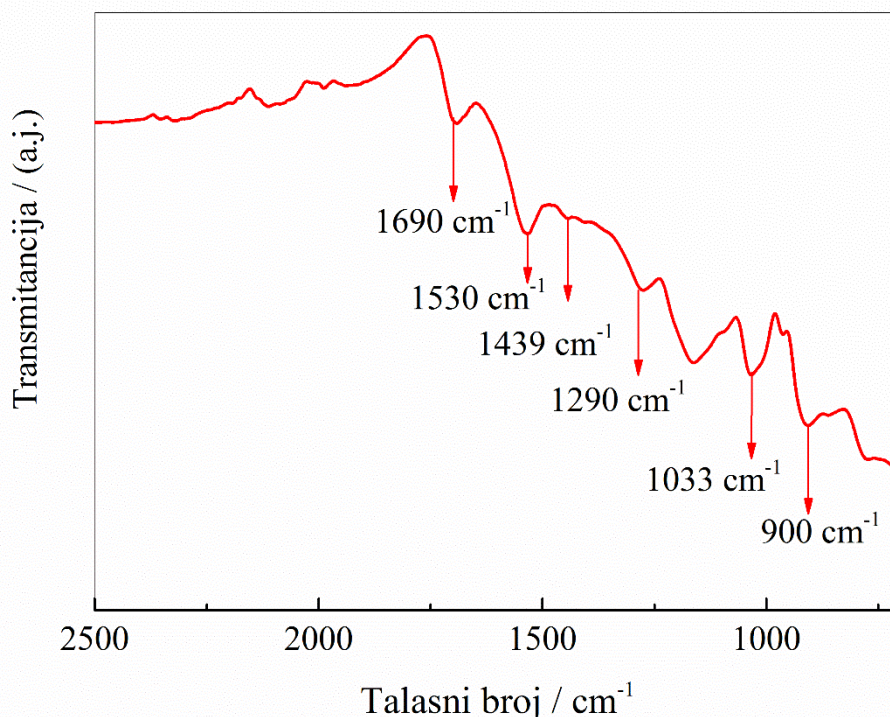


Proces elektrohemijske polimerizacije pirola odvija se radikal-katjonskim mehanizmom [63] i u vodenom rastvoru HCl se može prikazati sledećom jednačinom:



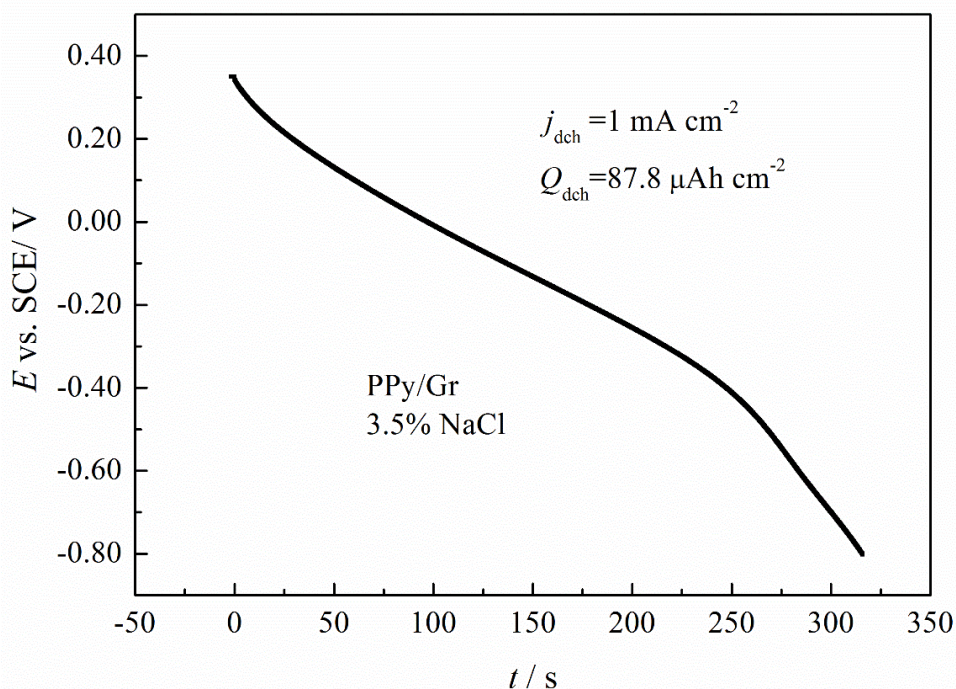
Anodna oksidacija pirola ima elektrohemijsku stehiometriju od 2,07 do 2,6 F po molu monomera [57,59,68,77]. Od ukupne količine naelektrisanja  $2 \text{ F mol}^{-1}$  se utroši na proces polimerizacije, odnosno na sintezu polimernog filma, a dodatno naelektrisanje se troši na proces dopovanja, odnosno ugradnje anjona u polimernu matricu. Potencijal neophodan za oksidaciju monomera je uvek malo pozitivniji od potencijala oksidacije oligomernih intermedijara i usled toga se procesi formiranja polimera i njegove oksidacije (dopovanja) dešavaju istovremeno [57,59,63,67,75,77].

Kako bi se potvrdila uspešna sinteza PPy na grafitu primenjena je nedestruktivna metoda infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom u cilju identifikacije prisutnih funkcionalnih grupa u materijalu i na slici 4.7 je dat FT – IR spektar polipirola snimljen ATR tehnikom. Na FT – IR spektru se mogu uočiti karakteristični pikovi na  $1530$  i  $1439 \text{ cm}^{-1}$  koji odgovaraju vibracijama aromatičnog polipirolnog prstena [140]. Pikovi locirani na talasnim brojevima  $900 \text{ cm}^{-1}$  i  $1033 \text{ cm}^{-1}$  se mogu pripisati vibracijama  $=\text{C} - \text{H}$  grupe van i u ravni, redom, dok pikovi na talasnim brojevima  $1609 \text{ cm}^{-1}$  i  $1290 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama  $\text{C}=\text{N}$  i  $\text{C}-\text{N}$  veza [141].



Slika 4.7. FT – IR spektar elektrohemijski sintetisanog PPy.

Nakon elektrohemijske sinteze elektroda je isprana destilovanom vodom i prebačena u ćeliju za karakterizaciju u kojoj je kao elektrolit korišćen 3,5% rastvor NaCl. Pre elektrohemijske karakterizacije elektroda je ispražnjena u rastvoru za karakterizaciju gustinom struje od  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  (slika 4.8). Vreme pražnjenja elektrode je bilo 307 s što odgovara količini naelektrisanja od  $87,8 \text{ } \mu\text{Ah cm}^{-2}$ .



Slika 4.8. Pražnjenje elektrode PPy/Gr u 3,5% rastvoru NaCl.

Nakon pražnjenja elektrode, što je urađeno s ciljem dobijanja elektrode od polipirola u dedopovanom stanju, primjenjivane su elektrohemijske metode kako bi se ispitalo ponašanje sintetisane elektrode i definisali optimalni uslovi eksploatacije pri kojima bi elektroda pokazala najbolje elektrohemijsko ponašanje kao elektrodni materijal elektrohemijskih izvora energije (EHIE).

#### 4.2.2 Klasifikacija elektrodnog materijala na osnovu mehanizma skladištenja naelektrisanja

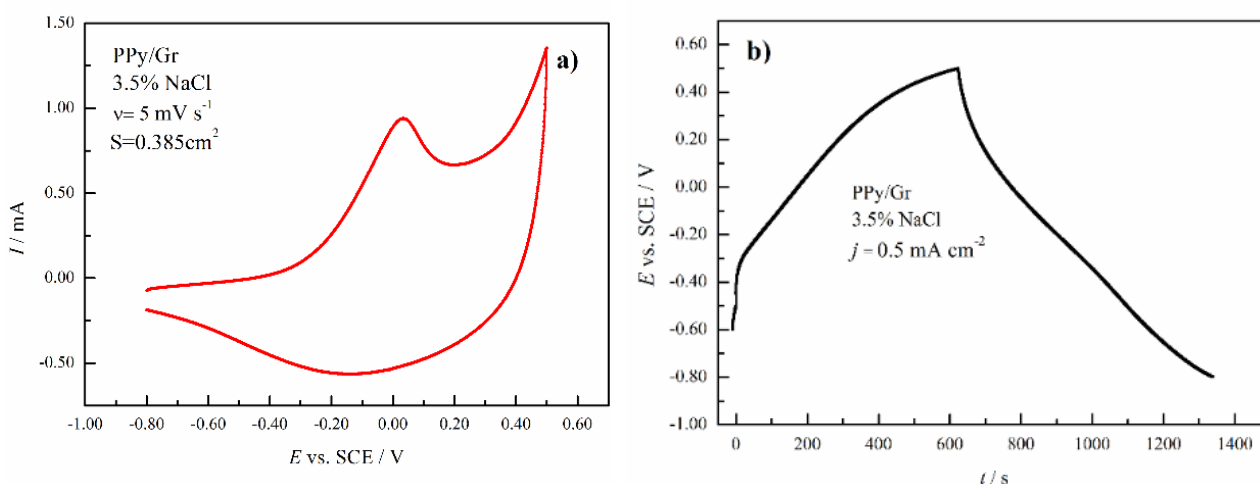
Prvi korak pri ispitivanju elektrodnog materijala podrazumeva njegovu klasifikaciju na osnovu dominantnog mehanizma skladištenja naelektrisanja [7,142,143]. Metoda ciklične voltametrije i galvanostatska metoda se najčešće koriste kako bi se odredio mehanizam skladištenja naelektrisanja ispitivanog sistema. Izgled cikličnog voltamograma elektrodnog materijala je inicijalni pokazatelj koji ukazuje na razliku između kapacitivnog i baterijskog ponašanja (eng: battery-like). Ciklični voltamogram koji ima oblik približno idealnog pravougaonika ukazuje na kapacitivno ponašanje, dok se materijali sa dominantnim faradejskim mehanizmom skladištenja naelektrisanja karakterišu prisustvom pikova na cikličnom voltamogramu (CV) [5,7,142,144].

U cilju klasifikacije elektrodnog materijala PPy/Gr snimljen je CV brzinom promene potencijala od  $5 \text{ mVs}^{-1}$  u 3,5% rastvoru NaCl u opsegu potencijala od -0,8 do 0,5 V vs. SCE. Izgled cikličnog voltamograma datog na slici 4.9a, koji se karakteriše odsustvom definisanih pikova sa kvazi-pravougaonim oblikom i ne tako jasno izraženim pikovima je jasni pokazatelj da se elektroda PPy/Gr ne može svrstati ni pod kategoriju materijala baterijskog ni kapacitivnog tipa, budući da elektrohemijski potpis elektrode ne odgovara ni čisto kapacitivnom ni baterijskom ponašanju [6,142,145]. Velika razlika u položaju anodnog i katodnog potencijala pika i činjenica da se dati sistem karakteriše odsustvom fazne transformacije tokom punjenja/pražnjenja su glavni razlog zašto se elektrode sa elektrohemijskim potpisom kao na slici 4.9 a definišu kao redoks-kapacitivne elektrode [6,142]. Kao što su istakli Mathis et al., [142] zbog velike sličnosti u elektrohemijskom potpisu redoks–kapacitivnih elektroda sa baterijskim tipom materijala, elektrohemijske karakteristike

ovakvih sistema (kapacitet, energija i snaga) se moraju analizirati na isti način kao i kod baterijskih materijala.

Elektrohemijska klasifikacija materijala se, kao što je već istaknuto, može odrediti i galvanostatskim eksperimentom. Elektrode sa dominantnim faradejskim mehanizmom skladištenja naelektrisanja na galvanostatskim krivama imaju izraženi plato potencijala koji odgovara faznoj transformaciji elektroaktivnog materijala, dok materijale kod kojih je dominantan kapacitivni mehanizam skladištenja naelektrisanja karakteriše linearno povećanje i opadanje potencijala sa vremenom pri galvanostatskom punjenju i pražnjenju [7,142,144]. Na slici 4.9 b su prikazane galvanostatske krive elektrode PPy/Gr snimljene gustinom struje od  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  sa kojih se vidi da elektroda pokazuje hibridno ponašanje. Nelinearnost galvanostatskih (GCD) krivih sa prisustvom višestrukih platoa potencijala, slika 4.9b, potvrđuje zaključak izveden na osnovu analize CV.

Na osnovu ostvarene analize primenom ciklične voltametrije i galvanostatske metode jasno je da se elektrodni materijal PPy/Gr karakteriše kombinovanim mehanizmom skladištenja naelektrisanja, odnosno da se ne ponaša ni kao dominantno kapacitivni ni faradejski tip materijala. Iz tog razloga, a usled veće sličnosti sa materijalima koji poseduju dominantno faradejski tip skladištenja naelektrisanja, karakteristike ovog sistema će biti analizirane po analogiji sa baterijskim tipom materijala.



Slika 4.9. Klasifikacija elektrode PPy/Gr: a) Ciklični voltamogram. b) Galvanostatska kriva punjenja i pražnjenja.

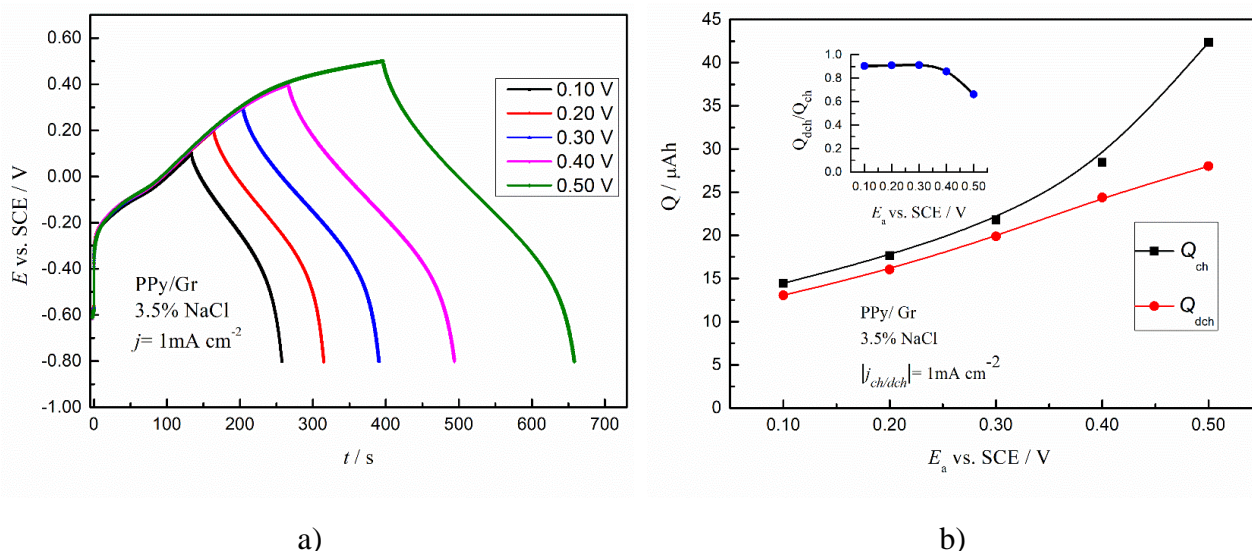
#### 4.2.3 Određivanje anodne granice radnog potencijala PPy/Gr u 3,5 % vodenom rastvoru NaCl

Za svaku elektrodu koja se koristi u EHIE je neophodno utvrditi odgovarajući opseg potencijala u kom će elektroda raditi. Veća širina opsega potencijala u kom se ispitivani elektrodni materijal može koristiti, a time i veći opseg napona ćelije, rezultuje većim energetske sadržajem EHIE. Međutim, pri izboru opsega radnog potencijala treba voditi računa i o velikom broju drugih faktora. Najbitnije je izbeći degradaciju materijala elektrode i odigravanje sporednih reakcija. Kada se ispitivani materijal koristi u vodenim rastvorima, radni potencijali elektroda, a time i napon ćelije, moraju biti u opsegu u kom će biti izbegnuto izdvajanje vodonika i kiseonika, odnosno razlaganje vodenog rastvarača.



U cilju određivanja opsega radnog potencijala (eng: *safe potential window*) u kom elektroda PPy/Gr pokazuje optimalne elektrohemijske karakteristike primenjena je galvanostatska metoda. Punjenje i pražnjenje elektrode vršeno je gustinom struje od  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  u 3,5% NaCl pri čemu je postepeno povećavana anodna granica za 0,1 V u opsegu potencijala od 0,1 do 0,5 V prema SCE, dok je katodna granica pri svim eksperimentima bila -0,8 V prema SCE usled činjenice da elektrode na bazi polipirola pokazuju elektrohemijsku stabilnost na negativnijim katodnim potencijalima [146]. Rezultati merenja dati su na slici 4.10a, na kojoj su prikazane galvanostatske krive elektrode PPy/Gr dobijene za različite anodne granice. Krive punjenja/pražnjenja imaju sličan izgled, što potvrđuje stabilnost datog sistema. Međutim, sa slike 4.10a se uočava prisustvo platoa potencijala pri pozitivnijim anodnim potencijalima  $> 0.4$  vs. SCE, koji sugerise na odigravanje sporednih, parazitskih reakcija. Ukoliko se radni potencijal elektrode povećava iznad ospega stabilnosti elektroaktivnog materijala, efikasnost iskorišćenja kapaciteta opada. Na osnovu krivih sa slike 4.10 a određeni su kapaciteti punjenja i pražnjenja i rezultati su prikazani na slici 4.11 b u vidu zavisnosti kapaciteta punjenja/pražnjenja od anodne granice potencijala, dok je u dodatku slike 4.10 b data zavisnost efikasnosti iskorišćenja kapaciteta u funkciji anodne granice potencijala. Kapaciteti punjenja i pražnjenja kao što se sa slike 4.10 b vidi u velikoj meri zavise od anodne granice, odnosno od potencijala do kog se proces punjenja (dopovanje) elektrode odigrava. Porastom anodne granice potencijala dolazi do rasta kapaciteta, kako kapaciteta punjenja, tako i pražnjenja elektrode. Međutim, kao što dodatak na slici 4.10 b pokazuje, efikasnost iskorišćenja kapaciteta značajno opada sa povećanjem anodne granice i za anodnu granicu od  $E_a = 0,5 \text{ V}$  dostiže veoma malu, praktično neprihvatljivu [7], vrednost od svega  $\sim 67 \%$ .

Izgled dijagrama prikazanih na slici 4.10 a i b, sa kojih se uočava da sa povećanjem anodne granice dolazi do stagnacije i sporog rasta potencijala u blizini makimuma anodne granice kao i opadanja efikasnosti iskorišćenja kapaciteta, ukazuju da reverzibilnost procesa punjenja i pražnjenja opada sa povećanjem opsega radnog potencijala ispitivane elektrode. Rezultati ove analize pokazuju da se sistem PPy/Gr reverzibilno ponaša u opsegu potencijala od -0,8 do 0,4 vs SCE.

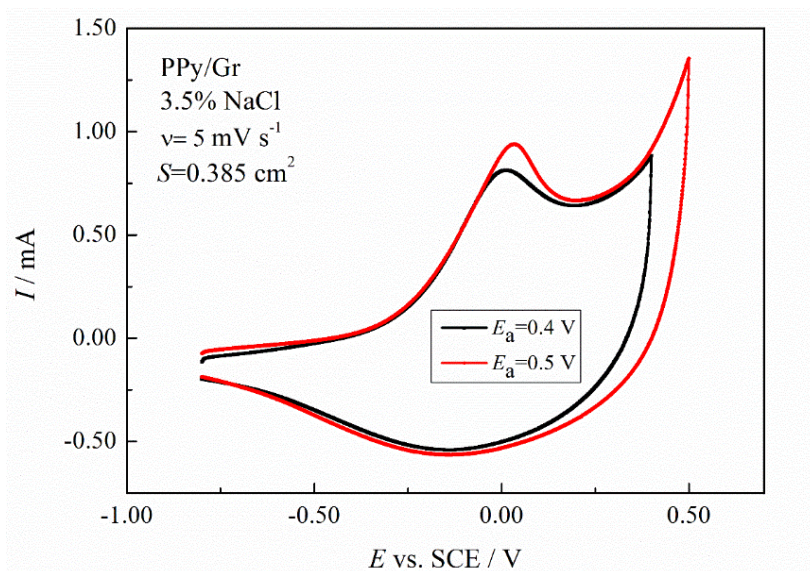


Slika 4.10. a) Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode PPy/Gr za različite anodne granice potencijala; b) Kapaciteti punjenja/pražnjenja PPy/Gr u funkciji anodne granice potencijala. Dodatak: Efikasnost iskorišćenja kapaciteta elektrode PPy/Gr u funkciji anodnog potencijala.



Metoda ciklične voltametrije je jedna od najčešće korišćenih pri ispitivanju redoks osobina ispitivanih sistema budući da se na osnovu dobijenih cikličnih voltamograma brzo može sagledati položaj redoks reakcija i reverzibilnost procesa prenosa naelektrisanja, a takođe mogu se uočiti i promene koje nastaju u filmu polimera, kao što su degradacioni procesi [57]. Kako bi se potvrdio zaključak dobijen na osnovu galvanostatskih krivih o odigravanju sporednih reakcija snimljeni su ciklični voltamogrami elektrode brzinom promene potencijala od  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , u rastvoru za karakterizaciju do anodnih granica od 0,4 i 0,5 V vs. SCE i rezultati su prikazani na slici 4.11. Ciklični voltamogrami pokazuju izgled karakterističan za PPy [59,77]. Kao što se sa slike 4.11 vidi, promena potencijala ka pozitivnim vrednostima rezultuje voltametrijskim signalom u vidu strmog anodnog talasa na početku procesa punjenja. Ovakva karakteristika voltametrijskog odziva se u literaturi pripisuje bliskoj superpoziciji nekoliko redoks stanja [77], a činjenica da je polimerni materijal polidisperzan ide u prilog ovakvom tumačenju cikličnog voltamograma [59]. Daljim porastom potencijala uočava se pik na potencijalu od  $\sim 30 \text{ mV}$  koji je praćen najpre blagim zaravnjenjem, a potom porastom struje za anodnu granicu od 0,5 V. Katodni deo cikličnog voltamograma okarakterisan je širokim talasom sa potencijalom katodnog pika od  $\sim -0,15 \text{ V}$ .

Poređenjem cikličnih voltamograma na slici 4.11 za dve anodne granice uočava se nagli rast struje pri potencijalu od 0,5 V što se može dovesti u vezu sa odigravanjem sporednih reakcija; degradacije polimernog lanca. Oksidacija polipirola na visokim pozitivnim potencijalima smatra se jednim od glavnih razloga za degradaciju elektroda na bazi ovog elektroprovodnog polimera [147]. Bard i sar., su 1992. godine ustanovili da do oksidacije dolazi na potencijalima pozitivnijim od 0,6 V prema SCE [148], međutim kasnijim ispitivanjima je ustanovljeno da potencijal na kom dolazi do oksidacije polipirola zavisi od pH vrednosti rastvora i da se sa povećanjem pH vrednosti potencijal oksidacije pomera ka nižim vrednostima [149]. Oksidacija polipirola dovodi do formiranja -C-OH i -C=O funkcionalnih grupa koje narušavaju konjugaciju duž pirolnog lanca i dovode do gubitka provodljivosti elektrode [147]. Važno je naglasiti da oksidacija otežava proces dopovanja/dedopovanja polimernog filma [147] i da se oksidisani materijal može ograničeno prazniti, što predstavlja jako veliki nedostatak kada se materijal koristi u sekundarnim izvorima energije [77].

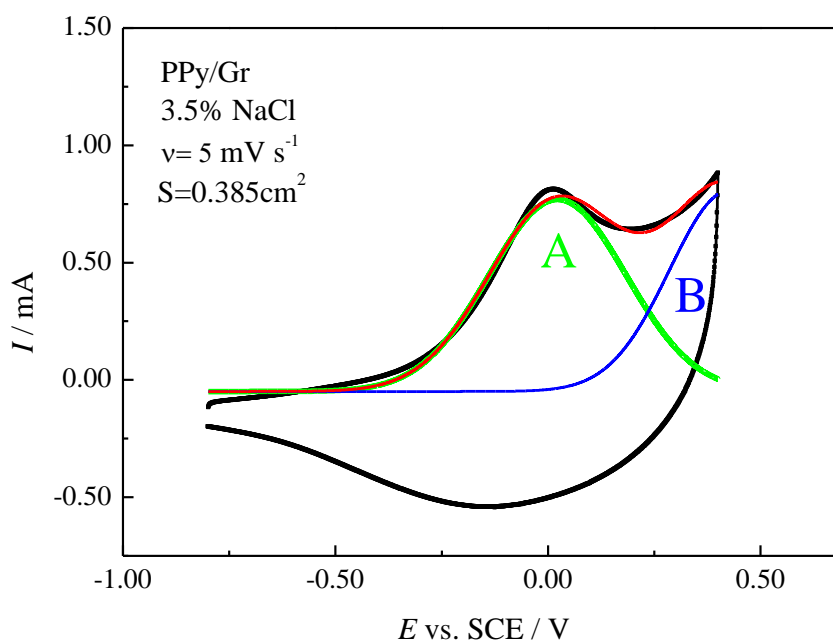


Slika 4.11. Ciklični voltamogram PPy/Gr elektrode u rastvoru 3,5% NaCl za anodne granice potencijala od 0,4 i 0,5 V vs. SCE.

Na osnovu rezultata dobijenih primenom galvanostatske tehnike i metode ciklične voltametrije izabran je radni opseg potencijala od -0,8 do 0,4 V kao optimalan za korišćenje PPy/Gr u rastvoru NaCl i dalje ispitivanje elektrohemijskih osobina sistema vršeno je do anodne granice od 0,4 V.

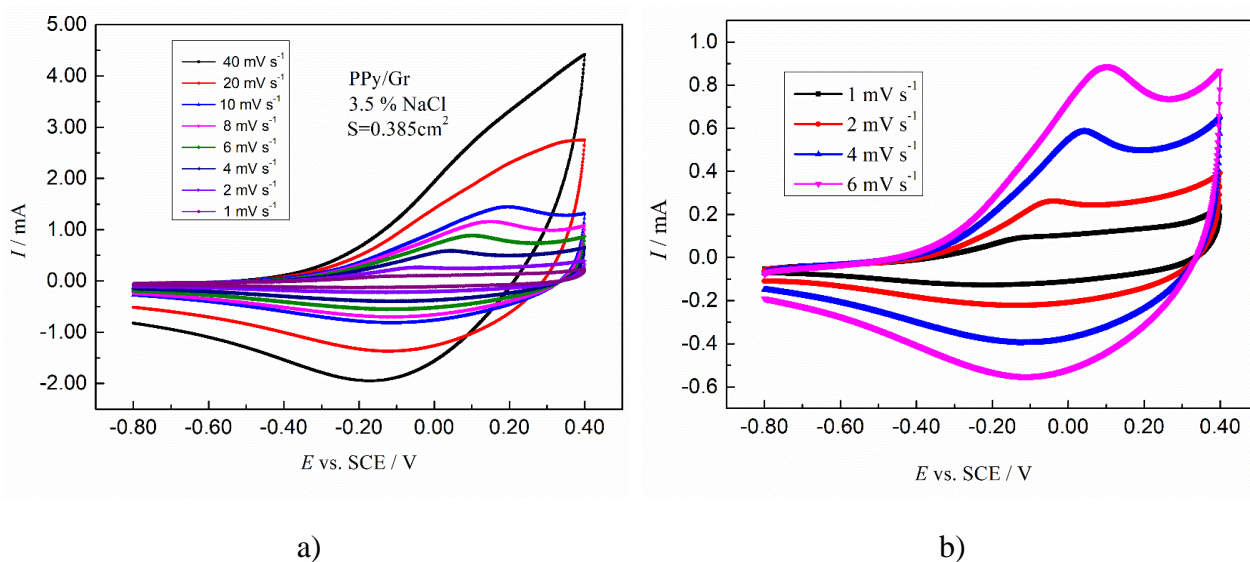
#### 4.2.4 Elektrohemijska karakterizacija elektrode PPy/Gr

Kao što je istaknuto, ciklična voltametrija predstavlja najčešće korišćenu elektrohemijsku metodu kojom se može ispitati reverzibilnost elektrohemijskog sistema. Radi dalje karakterizacije elektrode PPy/Gr snimljen je ciklični voltamogram pri brzini promene potencijala od  $5 \text{ mV s}^{-1}$  u rastvoru za karakterizaciju do anodne granice od 0,4 V i izvršena je dekonvolucija anodnog dela cikličnog voltamograma kako bi se detaljnije analizirale redoks reakcije, slika 4.12. Deo voltamograma označen slovom (A) odgovara procesu dopovanja polimernog lanca, dok se jedan deo cikličnog voltamograma koji se odnosi na opseg potencijala od 0,2 do 0,4 V (B), a usled relativno niske anodne granice, ne može pripisati oksidaciji polipirola. Može se pretpostaviti da pik B odgovara oksidaciji  $\sigma$ - dimera koji su zbog smanjene reaktivnosti, a usled produžene konjugacije u okviru dugih polimernih lanaca, ostali ugrađeni u polimernu osnovu nakon elektrohemijske sinteze [77].



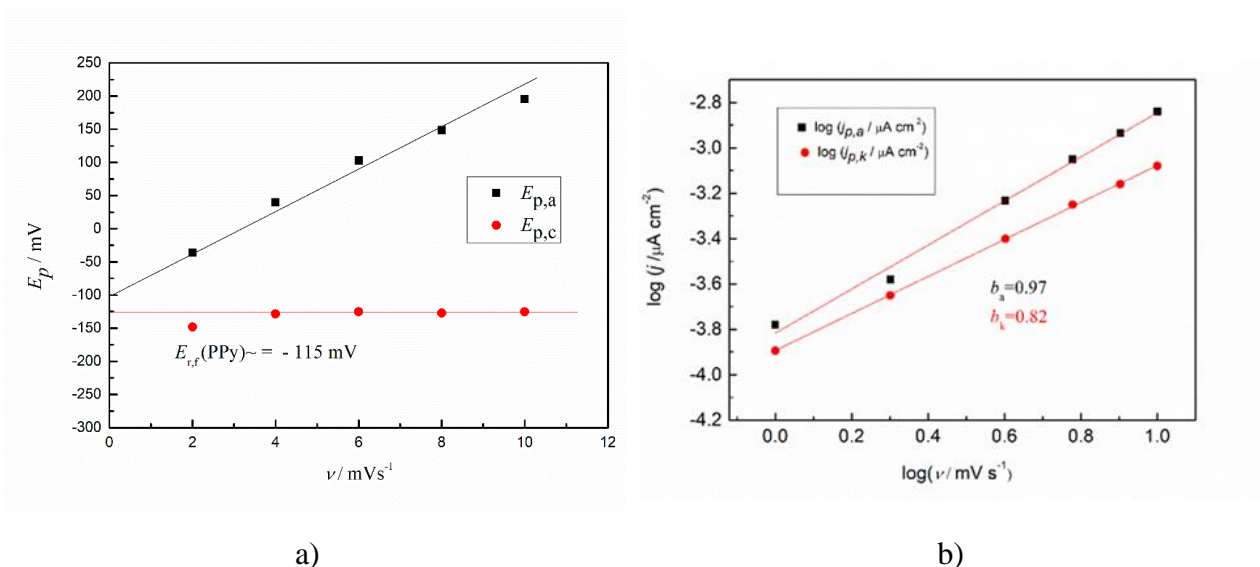
Slika 4.12. Dekonvolucija cikličnog voltamograma elektrode PPy/Gr u 3,5% NaCl,  $v=5\text{mV s}^{-1}$ .

Kako bi se ispitala reverzibilnost datog sistema i kinetika reakcije dopovanja/dedopovanja snimljeni su ciklični voltamogrami pri različitim brzinama promene potencijala i rezultati su prikazani na slikama 4.13 a i b, sa kojih se neosporno može videti značajan uticaj brzine promene potencijala na izgled voltametrijskog odziva.



Slika 4.13. a) Ciklični voltamogrami elektrode PPy/Gr pri brzinama linearne promene potencijala od 1 do 40  $\text{mV s}^{-1}$  u 3,5% rastvoru NaCl. b) Ciklični voltamogrami elektrode pri malim brzinama promene potencijala.

Povećanje brzine linearne promene potencijala dovodi do kontinualnog širenja anodnih pikova, koji se pomeraju ka pozitivnijim potencijalima, dok se pri većim brzinama promene potencijala ( $> 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) definisanost anodnih pikova postepeno gubi. Upravo suprotno, položaj katodnog pika se malo menja sa brzinom promene potencijala kao što se vidi sa slike 4.14 a na kojoj je data zavisnost potencijala anodnog i katodnog pika u funkciji brzine promene potencijala. Može se pretpostaviti da usled difuzionih ograničenja reakcija, anjoni nisu u stanju da pri velikim brzinama promene potencijala potpuno učestvuju u reakcijama dopovanja i dedopovanja. Takođe, može se zaključiti da je proces dopovanja pod većim uticajem brzine promene potencijala i da je manje reverzibilan u poređenju sa dedopovanjem.



Slika 4.14. a) Zavisnost potencijala anodnog i katodnog pika od brzine promene potencijala; b) logaritamska zavisnost gustine struje pika od brzine promene potencijala.

Zavisnost gustine struje pika od brzine promene potencijala može poslužiti kao značajan metod za ispitivanje kinetike procesa skladištenja naelektrisanja [150,151]. Ukupna gustina struje može se prikazati kao suma gustine struje koja potiče od površinski- i difuziono-kontrolisanog procesa, a njena zavisnost od brzine promene potencijala se može opisati empirijskom formulom u kojoj su  $a$  i  $b$  podesivi parametri [142,149,150]:

$$j = j_{\text{capacitivna}} + j_{\text{difuziona}} = av^b \quad (4.6)$$

Logaritmovanjem jednačine dobija se:

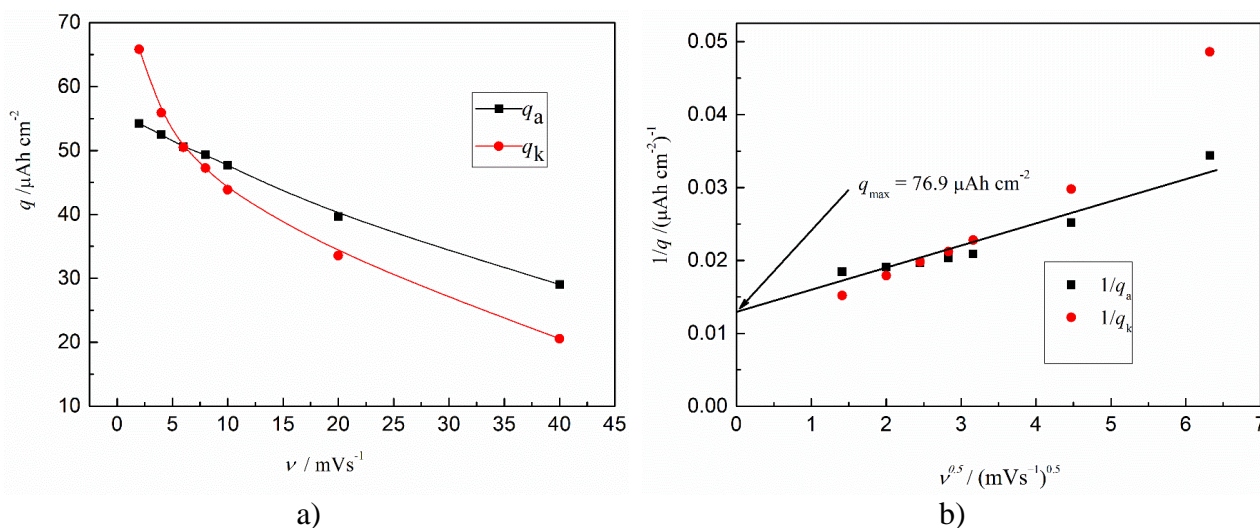
$$\log(j) = \log(a) + b \times \log(v) \quad (4.7)$$

Vrednost parametra  $b = 0,5$ , odnosno strujni odgovor koji je proporcionalan kvadratnom korenu brzine promene potencijala  $j \sim v^{1/2}$ , upućuje na difuzionu kontrolu procesa skladištenja naelektrisanja dok vrednost  $b = 1$ , govori da je proces površinski kontrolisan. Na osnovu cikličnih voltamograma prikazanih na slici 4.13 određene su vrednosti gustine struja anodnog i katodnog pika za različite brzine promene potencijala i rezultati su prikazani na slici 4.14 b u skladu sa jednačinom (4.7). Vrednost parametra  $b$  za katodnu reakciju (dedopovanje) iznosi 0,82, dok je za anodnu reakciju dobijena vrednost od 0,97. Dobijene vrednosti parametra  $b$  koje se nalaze u opsegu  $0,5 < b < 1$  upućuju na mešovitu kontrolu procesa dopovanja/dedopovanja, pri čemu je udeo površinske kontrole procesa veći, pogotovo kada je u pitanju reakcija dopovanja.

S obzirom da je elektroda PPy/Gr sintetisana sa namerom da se koristi kao elektrodni materijal sekundarnih elektrohemijskih izvora struje od ogromne je važnosti odrediti raspoloživi kapacitet elektrode. Integracijom anodnog i katodnog dela cikličnih voltamograma prikazanih na slici 4.13 određena je vrednost kapaciteta dopovanja i dedopovanja, redom, i rezultati su dati na slici 4.15 a u



vidu zavisnosti kapaciteta dopovanja/dedopovanja od brzine promene potencijala. Kapaciteti dopovanja/dedopovanja elektrode su pod velikim uticajem brzine promene potencijala i opadaju sa njenim porastom.



Slika 4.15. a) Zavisnost kapaciteta dopovanja ( $q_a$ ) i dedopovanja ( $q_k$ ) od brzine promene potencijala, b) Dijagram zavisnosti recipročne vrednosti količine naelektrisanja od kvadratnog korena brzine promene potencijala u cilju određivanja maksimalno raspoloživog kapaciteta elektrode PPy/Gr.

Trasatti i saradnici [151], su predložili metodu na osnovu koje se ukupna količina skladištenog naelektrisanja može razdvojiti na dve komponente: “ unutrašnje” (difuziono kontrolisano) -  $q_i$  i “spoljašnje” (površinski kontrolisano) -  $q_o$ .

$$q_t = q_i + q_o \quad (4.8)$$

Temelj ove metode leži u činjenici da je proces skladištenja naelektrisanja u Helmhocovom dvojonom sloju gotovo trenutni proces i da time ne zavisi od brzine promene potencijala, odnosno nije difuziono kontrolisan, dok je skladištenje naelektrisanja u unutrašnjosti materijala proces koji je difuziono kontrolisan i koji zavisi od brzine promene potencijala. Stoga se ukupno izmereno naelektrisanje dobijeno tehnikom ciklične voltometrije ( $q(v)$ ) može prikazati kao funkcija brzine promene potencijala:  $q(v) = q_\infty + kv^{-\frac{1}{2}}$ , pri čemu je  $kv^{-\frac{1}{2}}$  deo naelektrisanja koji je povezan sa polu-beskonačnom difuzijom,  $k$  je konstanta, a  $q_\infty$  je naelektrisanje skladišteno pri velikoj brzini promene naelektrisanja ( $v \rightarrow \infty$ ). Ukoliko se ekspreimentalni rezultati prikažu kao zavisnost recipročne vrednosti kapaciteta u funkciji kvadratnog korena brzine promene potencijala (slika 4.15 b), ekstrapolacijom dobijene zavisnosti na  $v=0$  dobija se ukupno naelektrisanje  $q_{\text{max}}$  od  $76,9 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ .

Posmatranjem jednačine 4.5 kojom je prikazana anodna polimerizacija polipirola može se zaključiti da je ukupna količina naelektrisanja potrebna za proces polimerizacije data jednačinom:

$$Q_{\text{pol}} = I_{\text{pol}} t_{\text{pol}} = (2 + y)neF \quad (4.9)$$

pri čemu se količina naelektrisanja od  $2F$ , kao što je navedeno, utroši na sam proces polimerizacije, a preostala količina naelektrisanja se odnosi na proces dopovanja polimernog lanca. Proces dopovanja/dedopovanja polipirola u rastvoru hlorovodonične kiseline može se prikazati sledećom jednačinom:



Na osnovu jednačine 4.10 teorijski raspoloživi kapacitet punjenja/praznjenja odnosno dopovanja/dedopovanja  $Q_{c,d}$  može se prikazati:

$$Q_{c,d} = nyeF \quad (4.11)$$

Kombinovanjem jednačina 4.9 i 4.11 može se odrediti veza između kapaciteta  $Q_{\text{pol}}$  i  $Q_{c,d}$ :

$$Q_{c,d} = [y/(2+y)] Q_{\text{pol}} \quad (4.12)$$

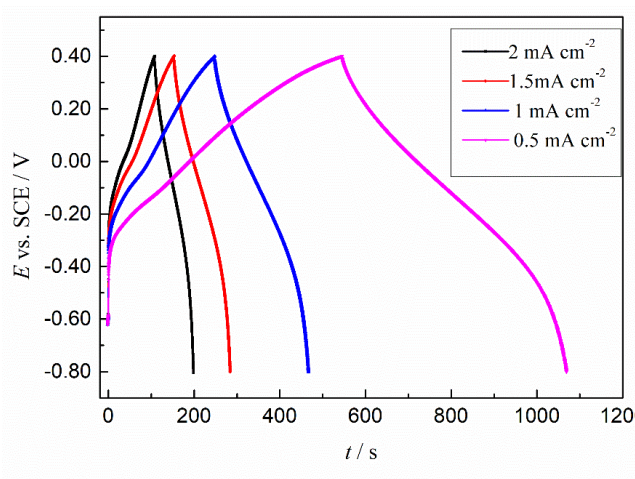
koja daje mogućnost određivanja stepena dopovanja. Uzimajući u obzir  $Q_{c,d}$  određeno primenom Trasatijeve metode ( $76,9 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ ) i  $Q_{\text{pol}}$  ( $1 \text{mAh cm}^{-2}$ ), dobija se stepen dopovanja polipirola od  $y = 0,17$ .

Masa elektrohemijski sintetisanog polipirola se može odrediti primenom Faradejevog zakona i sledeće jednačine:

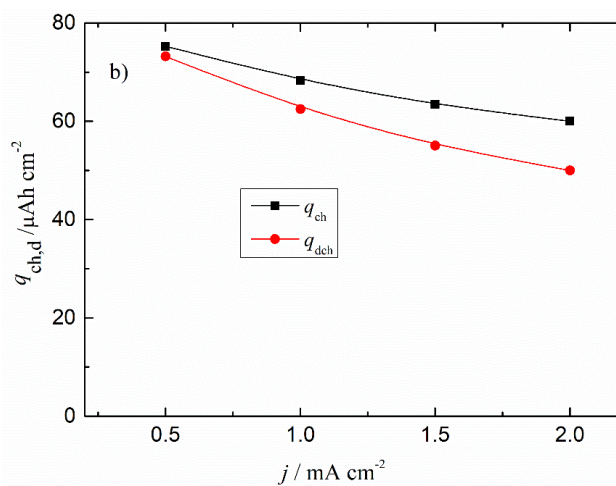
$$m(\text{PPy}) = \frac{I_{\text{pol}} t_{\text{pol}} [M_M - 2M_{\text{H}^+} + yM_A]}{(\frac{2}{\eta} + y)(p-1)F} \quad (4.13)$$

u kojoj su  $M_M$ - Molarna masa monomera,  $M_A$ - Molarna masa anjona,  $p$  - stepen polimerizacije,  $\eta$  -stepen iskorišćenja struje. Uzimajući velike vrednosti stepena polimerizacije i stepena iskorišćenja struje od 1, izračunata masa polipirola na grafitnoj podlozi iznosi  $0,47 \text{mg}$ .

Za elektrodne materijale koji se koriste u EHIE od ogromne je važnosti i sposobnost zadržavanja kapaciteta/kapacitivnosti pri porastu gustine struje [7,142]. Brzina kojom se pune/prazne baterijski tipovi materijala se najčešće iskazuje u jedinicama  $C$  sistema [7], u kom brzina punjenja  $1 C$  odgovara jačini struje kojom se baterija kapaciteta  $1 \text{Ah}$  napuni za  $1 \text{h}$ . Kako bi se ispitala sposobnost zadržavanja kapaciteta/kapacitivnosti pri porastu gustine struje (eng: rate capability) elektroda PPy/Gr je punjena i pražnjena u opsegu gustina struja od  $0,5 \text{mA cm}^{-2}$  do  $2 \text{mA cm}^{-2}$  što odgovara brzinama od  $13 C$  do  $50 C$ . Na slici 4.16 a prikazana je zavisnost potencijala elektrode PPy/Gr tokom punjenja/praznjenja u  $3,5\%$  rastvoru NaCl. Proces punjenja odvija se bez stabilnog platoa potencijala u opsegu potencijala od  $-0,6$  do  $0,4 \text{V}$ , dok se pražnjenje odvija gotovo linearno od  $0,4$  do  $-0,55 \text{V}$ , nakon čega se mogu uočiti difuziona ograničenja tokom reakcije dedopovanja. Sa krivih punjenja/praznjenja elektrode određene su vrednosti kapaciteta punjenja/praznjenja u funkciji primenjene gustine struje i rezultati su prikazani na slici 4.16 b. Primenjena gustina struje ima veliki uticaj na karakteristike punjenja i pražnjenja i sa slike 4.16 b se vidi da sa porastom gustine struje u opsegu od  $0,5 - 2 \text{mA cm}^{-2}$ , specifični kapacitet punjenja opada od  $75,3$  do  $60 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ , a pražnjenja od  $73$  do  $50 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ .



a)



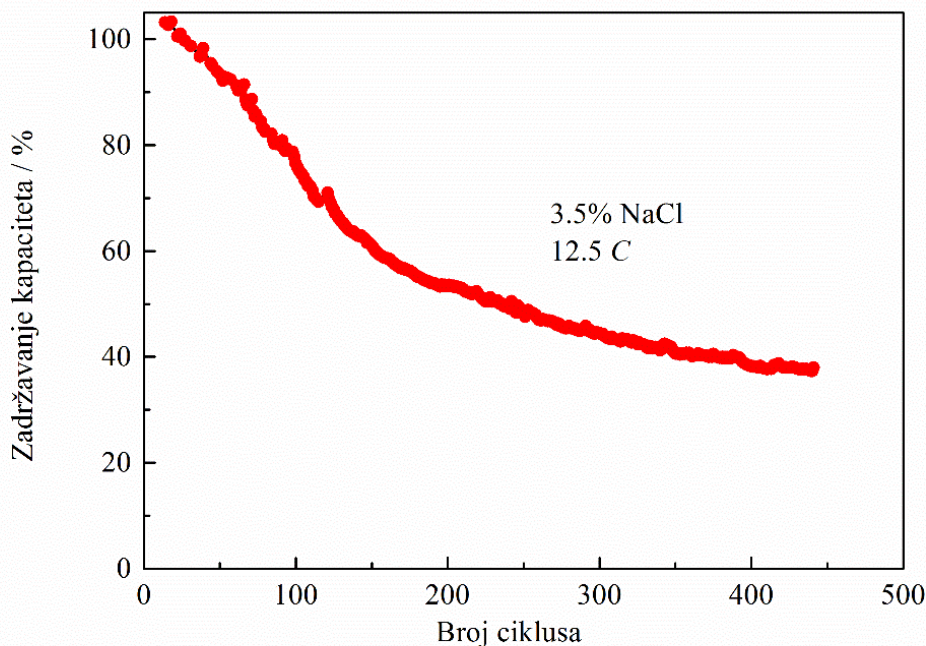
b)

Slika 4.16. a) Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode PPy/Gr u 3,5% rastvoru NaCl, 13-50 C; b) Kapaciteti punjenja/pražnjenja u funkciji gustine struje.

#### 4.2.5 Ciklizaciono ponašanje elektrode PPy/Gr

Od presudne važnost za primenu elektrode u EHIE je njena sposobnost da zadržava vrednost kapaciteta/kapacitivnosti pri uzastopnim ciklusima punjenja i pražnjenja, što je u literaturi poznato kao ciklizaciona sposobnost datog elektrodnog materijala. U slučaju elektrodnih materijala koji poput elektrode PPy/Gr pokazuju baterijski tip ponašanja, tokom cikliziranja dolazi do opadanja kapaciteta u odnosu na inicijalnu vrednost.

Ciklizaciona stabilnost elektrode PPy/Gr ispitivana je cikliziranjem brzinom 12,5 C u opsegu potencijala od -0,8 do 0,4 V vs. SCE tokom 450 ciklusa i rezultati su dati na slici 4.17, sa koje se vidi da dolazi do konstantnog pada kapaciteta. Nakon ~ 100 ciklusa kapacitet pada na 68% inicijalne vrednosti i pad se nastavlja na 37,5% nakon 450 ciklusa.



Slika 4.17. Ciklizaciona stabilnost PPy/Gr elektrode pri brzini cikliziranja 12,5 C.

U literaturi je poznato je da je najveći nedostatak pri korišćenju polipirola u cilju sinteze elektroda njegova loša ciklizaciona stabilnost [59,115,147,152–154]. Ciklična nestabilnost PPy je uglavnom posledica strukturnih promena u lancu polipirola [115,154]. Naime, tokom oksidacije duž polimernog lanca se generiše pozitivno naelektrisanje i elektroneutralnost se postiže ugradnjom anjona iz elektrolita u polimernu osnovu, što dovodi do bubrenja polimernog filma, dok se tokom redukcije duž polimernog lanca generiše negativno naelektrisanje i dolazi i do difuzije anjona iz filma nazad u elektrolit, a u zavisnosti od sastava elektrolita može se javiti i difuzija katjona [77,153,154]. Uzastopno širenje i skupljanje polimernog filma tokom sukcesivnih ciklusa punjenja/pražnjenja dovodi do ireverzibilnosti procesa dopovanja/dedopovanja [77]. Tako, na primer, tokom difuzije anjona nazad u elektrolit pri redukciji polimernog filma, dolazi do zatvaranja kanala unutar polimernog filma, što vodi stvaranju kompaktne strukture. Time se javlja zahtev za većom energijom tokom sledećeg procesa oksidacije (dopovanja) kako bi se kanali otvorili, čime je proces ponovnog dopovanja otežan, a kao rezultat na polimernom filmu se u svakom narednom procesu dopovanja generiše manji broj polarona [77,154,155]. Imajući u vidu da je provodnost polipirola uslovljena koncentracijom polarona u lancu [59,77] jasno je da će gore opisani efekti dovesti do pada električne provodnosti, a time i kapaciteta PPy [154]. Takođe, u vodenim rastvorima glavni razlog za gubitak kapaciteta polimernog filma je i proces anodne oksidacije – ireverzibilne degradacije lanca koja nastaje napadom jakih nukleofilnih vrsta, poput  $\text{OH}^-$  jona [59,115,146,147,149,152,154,156,157]. Anodna oksidacija polipirola dovodi do formiranja  $-\text{C}-\text{OH}$  i  $-\text{C}=\text{O}$  funkcionalnih grupa koje dovode do prekida konjugacije unutar polimernog lanca i posledično do gubitka kapaciteta. Još jedan razlog za ovako veliki gubitak kapaciteta pri cikliziranju u rastvoru NaCl može biti i formiranje soli unutar polimernog filma tokom sukcesivnih ciklusa punjenja/pražnjenja. Chengjun Wu i sar., [147] su ispitali ciklizaciono ponašanje polipirola u rastvorima HCl i NaCl i zaključili da je ciklizaciono ponašanje polipirola uslovljeno vrstom katjona u elektrolitu. Tako je u rastvoru 1 M HCl kapacitet elektrode od PPy opao za 8% tokom 5000 ciklusa, dok je u rastvoru 1M NaCl pad kapaciteta bio 75%. Ovakve rezultate autori su objasnili formiranjem soli u okviru polimernog lanca koje dovode do smanjenja slobodne zapremine u filmu i povećanja debljine i kompaktnosti filma, čime se proces dopovanja/dedopovanja otežava i posledično kapacitet smanjuje.



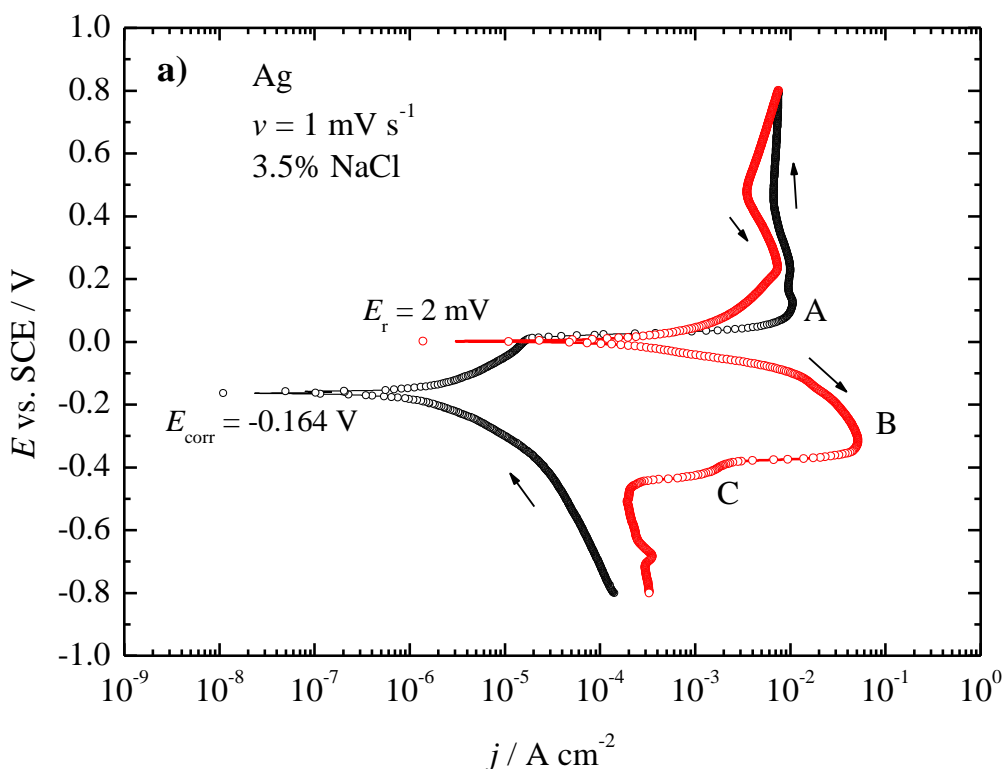
Na osnovu ispitivanja ponašanja PPy na Gr podlozi kao model sistema, može se izvesti zaključak da elektroda na bazi PPy pokazuje potencijal za korišćenje u punjivim Mg sistemima na bazi vodenih elektrolita. Kao glavni nedostaci PPy/Gr mogu se istaći mala anodna granica potencijala, a time i mali energetska sadržaj potencijalne ćelije i loša ciklizaciona sposobnost. U cilju otklanjanja ovih nedostataka i poboljšanja elektrohemijskih karakteristika elektrode u daljoj izradi disertacije testirane su sledeće hipoteze:

1. Korišćenje nosača visoko razvijene površine – ugljenične tkanine koja može povećati pseudokapacitivnu komponentu skladištenja naelektrisanja, ciklizacionu stabilnost i potencijalno omogućiti povećanje anodne granice potencijala na 0,5 V vs.SCE
2. Sintaza kompozita na bazi PPy i AgCl, sa pretpostavkom da AgCl usled nukleofilnog karaktera može sprečiti napad OH<sup>-</sup> jona na polimerni lanac i time pad kapaciteta pri cikliziranju.

### 4.3 Ispitivanje elektrohemijskih karakteristika elektrode AgCl|Ag

#### 4.3.1 Formiranje i karakterizacija elektrode AgCl|Ag

Na slici 4.18 je prikazana polarizaciona kriva metalnog srebra u 3,5% rastvoru NaCl polazeći od katodnog potencijala od -0,8 V sa brzinom promene potencijala od  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



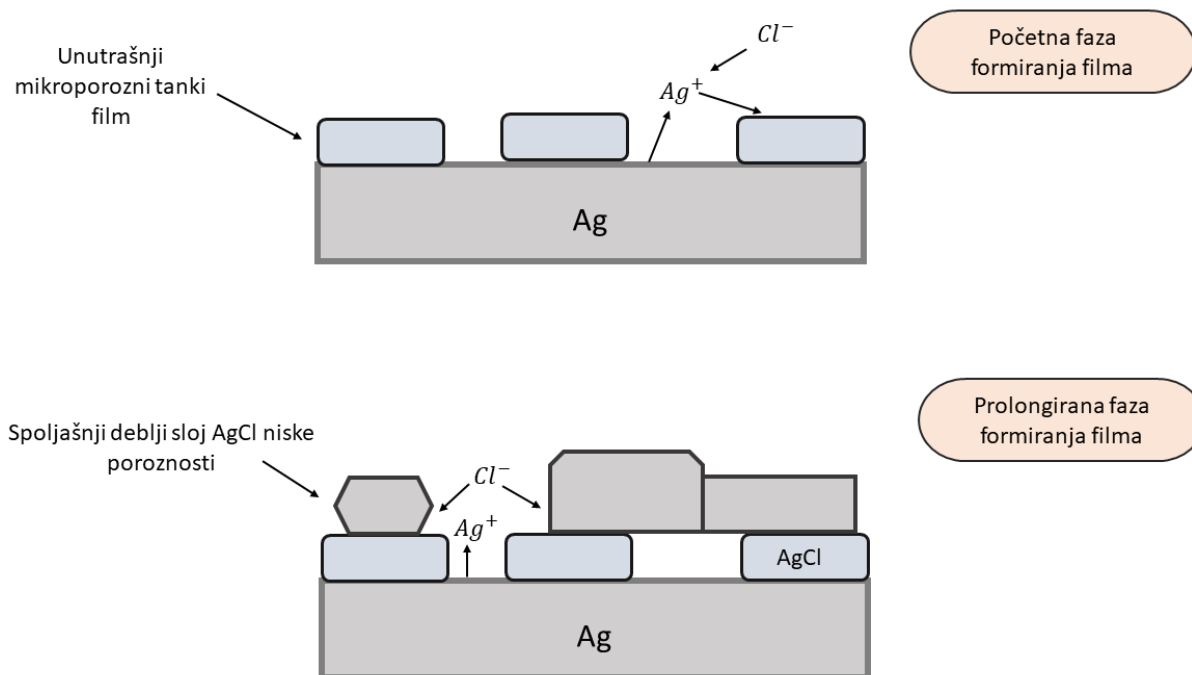
Slika 4.18. Polarizaciona kriva elektrode od srebra u 3,5% NaCl.

Termodinamički moguća katodna reakcija je redukcija vodonika čiji je termodinamički potencijal  $E_r(\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2) = -0.655 \text{ V vs SCE}$  ( $E_r(\text{H}^+|\text{H}_2) = -0,0591 \text{ pH}$ ), međutim uzimajući u obzir visoke vrednosti polarizacije može se pretpostaviti da je katodna reakcija redukcija kiseonika rastvorenog u elektrolitu koja je pod mešovitom aktivaciono – difuzionom kontrolom. Nakon uspostavljanja korozionog potencijala na  $\sim -0,164 \text{ V vs. SCE}$  u anodnom delu polarizacione krive uočava se formiranje pseudopasivnog filma. Nagli porast gustine struje na  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  pri potencijalu  $\sim 2 \text{ mV}$  odgovara formiranju AgCl na površini srebra što je na slici 4.18 prikazano tačkom A. Pseudo-pasivno ponašanje povezano sa rastom AgCl nakon tačke A uočeno je i u anodnom i u katodnom smeru. U katodnom smeru na potencijalima nižim od  $2 \text{ mV}$  odigrava se reakcija u čvrstoj fazi, redukcija AgCl do metalnog srebra što je na slici 4.18 predstavljeno pikovima B i C. Kao što su Pargar i sar.[158], istakli, ova dva pika se mogu povezati sa dvoslojnom struktuom formiranog AgCl filma. Tako se prvi pik B može povezati sa spoljašnjim, a C sa unutrašnjim filmom AgCl. Reverzibilni elektrodni potencijal AgCl|Ag se može odrediti primenom jednačine 4.14:

$$E_r(\text{AgCl}|\text{Ag}) = E_r^0(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{2.3RT}{F} \log L_{\text{sp}} - \frac{2.3RT}{F} \log a(\text{Cl}^-) \quad (4.14)$$

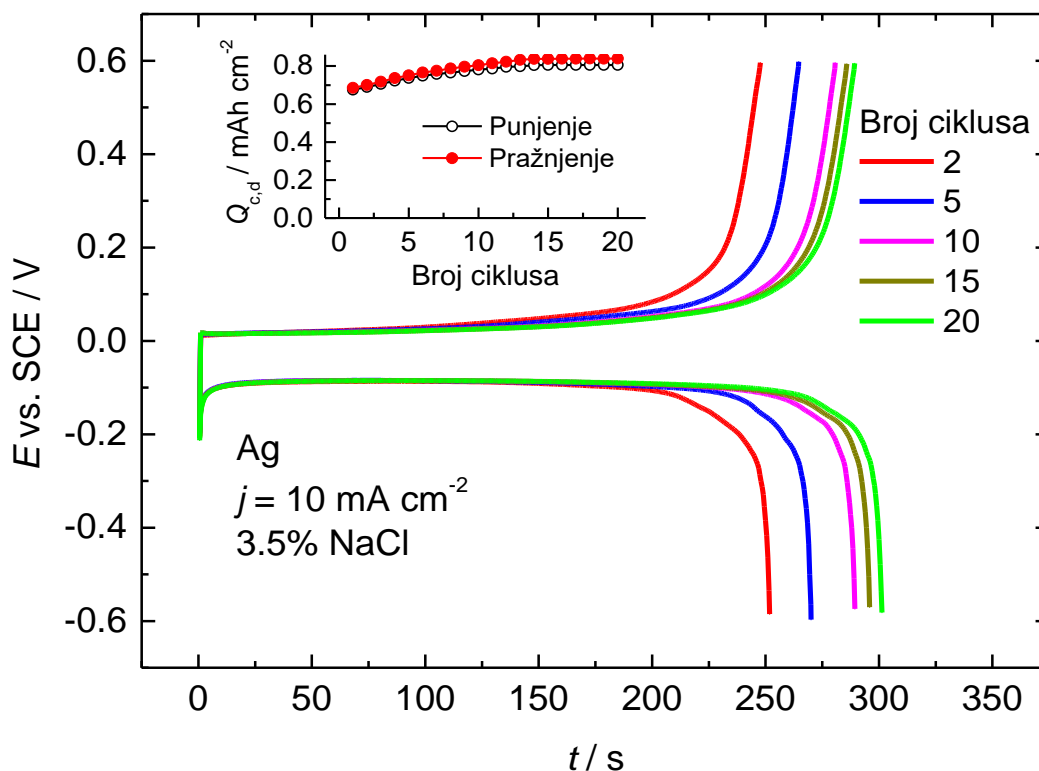
u kojoj je  $E_r^\theta(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.799 \text{ V vs. SHE}$  standardni elektrodni potencijal,  $L_{\text{sp}}$  proizvod rastvorljivosti  $\text{AgCl}$  ( $L_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ ). Koeficijent aktivnosti hloridnih jona od  $\gamma(\text{Cl}^-) = 0.65$  pri  $c(\text{Cl}^-) = 0.6 \text{ M}$  određen je primenom empirijske Davies-ove jednačine [11] i time je određena aktivnost hloridnih jona od  $a(\text{Cl}^-) = 0.39$ . Zamenom datih vrednosti u jednačinu 4.14 dobija se vrednost reverzibilnog potencijala  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  elektrode od  $\sim 0.247 \text{ V vs. SHE}$ , odnosno  $\sim 2 \text{ mV vs. SCE}$  koja se praktično poklapa sa vrednošću dobijenom na osnovu polarizacionog dijagrama prikazanog na slici 4.18.

Na osnovu izgleda poteciodinamičke polarizacione krive srebra u rastvoru 3,5%  $\text{NaCl}$  (slika 4.18), može se izvesti hipoteza o mogućem mehanizmu formiranja  $\text{AgCl}$  pri datim uslovima koji je shematski prikazan na slici 4.19. Najpre dolazi do rastvaranja metalnog srebra do jona  $\text{Ag}^+$  koji reaguju sa hloridnim jonima u blizini površine metala. Usled male vrednosti proizvoda rastvorljivosti od  $L_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10} \text{ M}^2$  dolazi do brze precipitacije mikroporoznog unutrašnjeg filma  $\text{AgCl}$  na površini srebra. Mikroporoznost inicijalno formiranog tankog sloja  $\text{AgCl}$  omogućava dalje rastvaranje supstrata i difuziju  $\text{Ag}^+$  jona kroz mikropore i njihovu reakciju sa  $\text{Cl}^-$  jonima pri čemu dolazi do formiranja spoljašnjeg sloja  $\text{AgCl}$  na površini inicijalno stvorenog. Kada se pri rastu spoljašnjeg sloja  $\text{AgCl}$  popune sve mikropore unutrašnjeg filma, dalji rast se zaustavlja i dolazi do stabilizacije kapaciteta (dodatak, slika 4.20) čime je formiranje elektrode  $\text{AgCl}|\text{Ag}$  završeno.



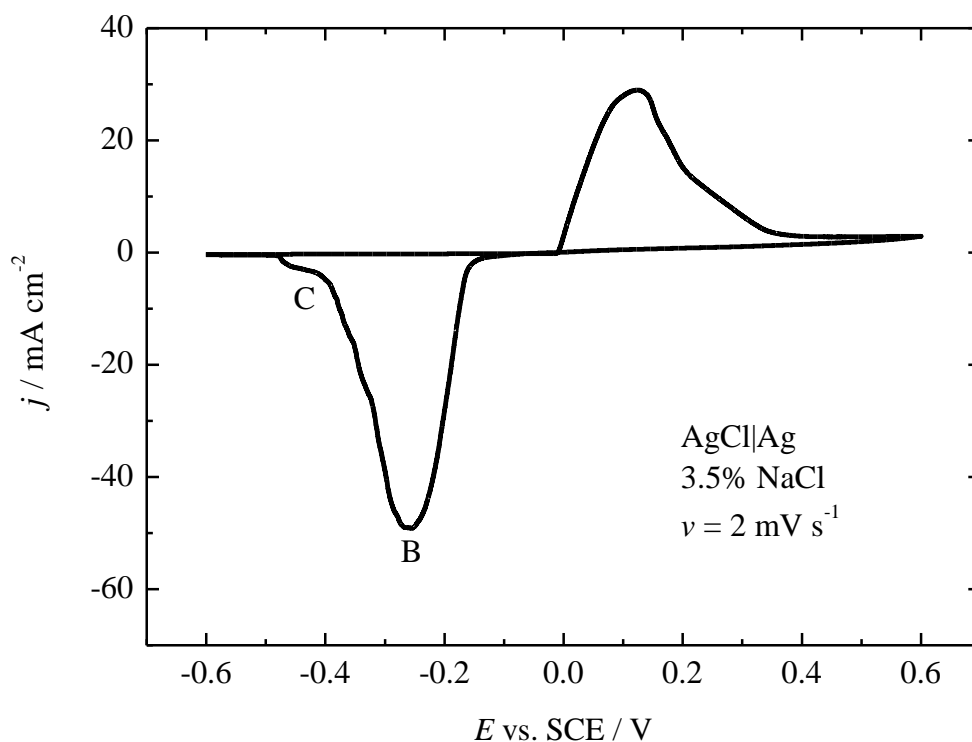
Slika 4.19. Mogući mehanizam formiranja  $\text{AgCl}$  filma na površini srebra.

Kako bi se na površini srebra obrazovao sloj  $\text{AgCl}$  primenjeno je dvadeset uzastopnih ciklusa punjenja/praznjenja u rastvoru 3,5%  $\text{NaCl}$  pri gustini struje od  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  u oblasti potencijala od  $-0.6 \text{ V}$  do  $0.6 \text{ V vs. SCE}$ , što je prikazano na slici 4.20. Nakon svakog ciklusa punjenja i praznjenja određeni su površinski kapaciteti i rezultati su prikazani na dodatku slike. Sa slike 4.20, se vidi da nakon  $\sim 15$  ciklusa dolazi do stabilizacije kapaciteta na  $0.8 \text{ mAh cm}^{-2}$ .



Slika 4.20. Formiranje AgCl/Ag galvanostatskim cikliziranjem ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) u 3,5% NaCl. Dodatak: Kapaciteti punjenja/pražnjenja tokom formiranja elektrode.

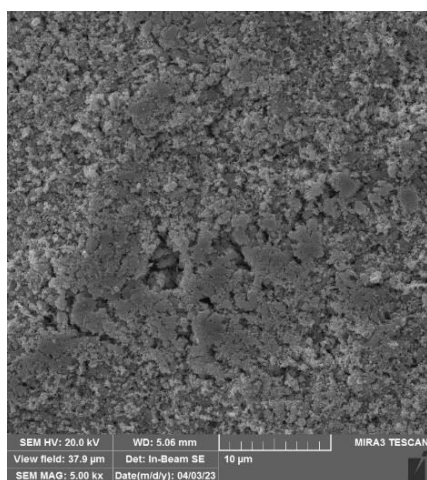
Ciklični voltamogram elektrode AgCl/Ag u 3.5% NaCl snimljen pri brzini promene potencijala od  $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$  prikazan je na slici 4.21. Odigravanje reakcije u čvrstoj fazi tokom koje na supstratu dolazi do formiranja AgCl počinje na  $\sim 0 \text{ V}$  i na cikličnom voltamogramu je okarakterisano širokim pikom do potencijala od  $\sim 0.4 \text{ V}$ . Usled velike prenapetosti reakcije obrazovanja metalnog srebra, redukcija AgCl do metalnog Ag započinje na potencijalima  $\sim -0.1 \text{ V}$ . Proces redukcije AgCl okarakterisan je na cikličnom voltamogramu sa dva pika, jednim širokim pikom B i manjim C kao što je prikazano na slici 4.21. Postojanje ova dva pika, takođe se može povezati sa redukcijom spoljašnjeg i unutrašnjeg sloja AgCl, odnosno sa dvoslojnom strukturom obrazovanog AgCl filma.



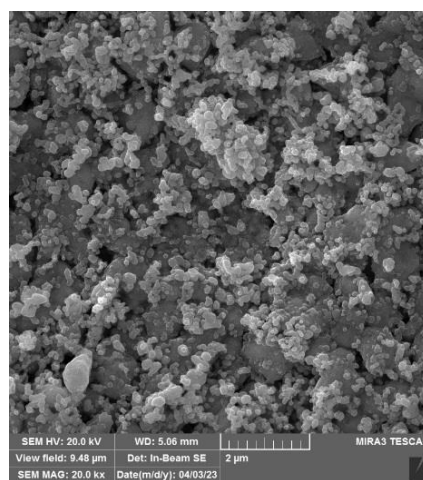
Slika 4.21. Ciklični voltamogram AgCl|Ag u 3.5% NaCl ( $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Kako bi se potvrdila hipoteza o dvoslojnoj strukturi AgCl|Ag elektrode izvedenoj na osnovu analize potenciodinamičke krive i cikličnog voltamograma, površina elektrode je analizirana skenirajućim elektronskim mikroskopom i metodom rendgenske difrakcije praha.

Na slici 4.22 a i b su prikazane FE - SEM slike elektrode AgCl sa koje se vidi da je morfologija sintetisane elektrode praktično amorfnu i neporoznu. Pri većim uvećanjima (slika 4.22 b) se uočava pretpostavljena dvoslojna struktura sintetisanog materijala. Takođe, izražena je i aglomeracija globularnih depozita AgCl u spoljašnjem sloju.



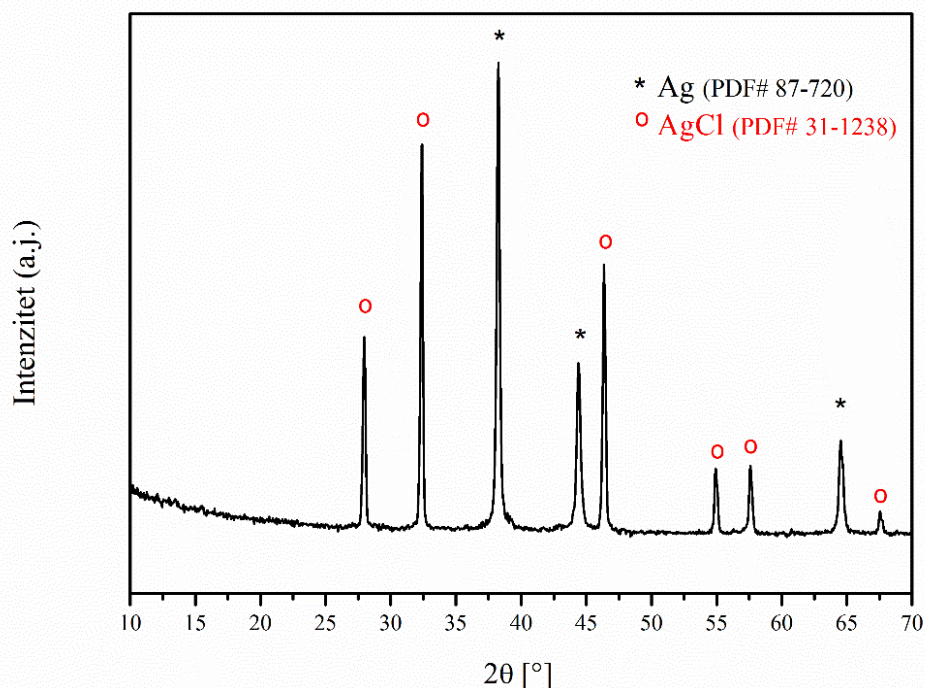
a)



b)

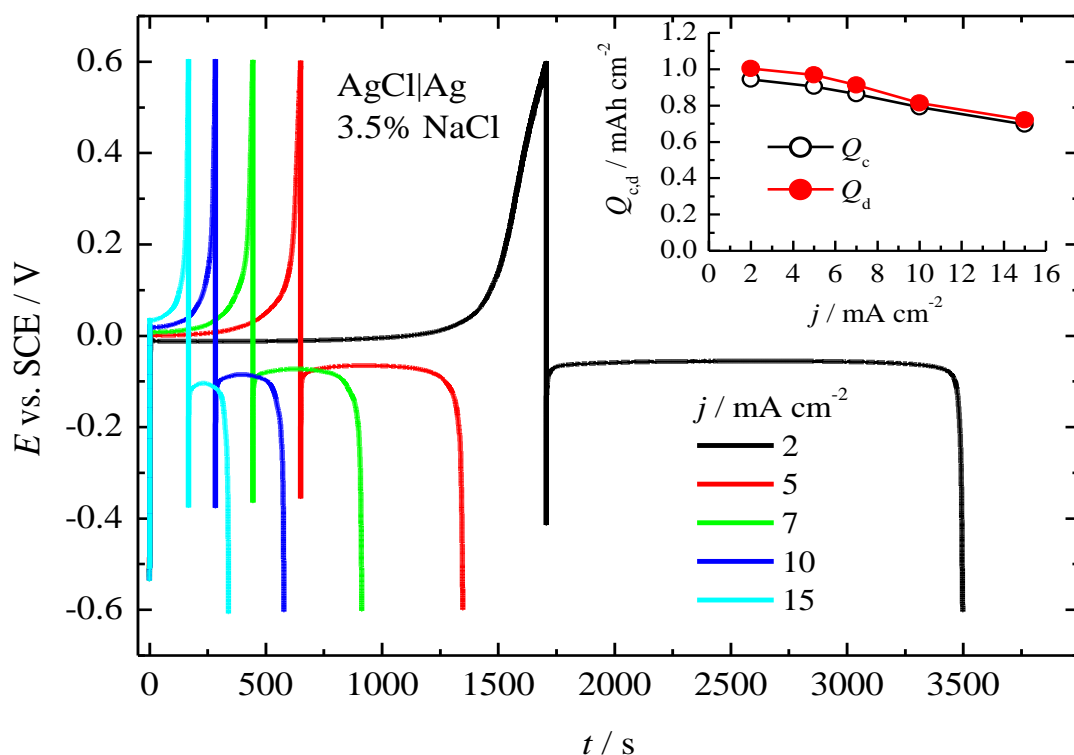
Slika 4.22. FE – SEM prikaz elektrode AgCl|Ag pri različitim uvećanjima.

Fazni sastav i veličina kristalita elektrode AgCl|Ag ispitana je metodom rendgenske difrakcije praha i na slici 4.23 je dat prikaz difraktograma elektrodnog materijala. Najintenzivniji pik na  $37,5^\circ$ , kao i pikovi na  $44,5^\circ$  i  $64,5^\circ$  odgovaraju elementarnom srebru (PDF kartica 87 - 720), dok difrakcioni maksimumi na  $28^\circ$ ,  $32,35^\circ$ ,  $46,35^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $57,5^\circ$  i  $67,5^\circ$  odgovaraju formiranom AgCl (PDF kartica 31 - 1238) na metalnoj osnovi.



Slika 4.23. XRD difraktogram praha elektrode AgCl|Ag.

Elektrohemijsko ponašanje elektrode AgCl|Ag ispitivano je galvanostatski, punjenjem i pražnjenjem elektrode u opsegu gustina struje od 2 do  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  i rezultati su prikazani na slici 4.24. Krive punjenja i pražnjenja elektrode pokazuju izraženo ravne plateau čije je trajanje direktna funkcija gustine struje. Tokom pražnjenja inicijalno dolazi do naglog pada potencijala na  $\sim -0.6 \text{ V}$  što se može objasniti činjenicom da je usled niske provodljivosti srebro-hlorida neophodno formiranje metalnog sebra kako bi se uspostavio reverzibilni potencijal AgCl|Ag elektrode. Nakon formiranja srebra dalji proces pražnjenja dešava se na konstantnoj vrednosti potencijala od  $-0.1 \text{ V}$ . Sa galvanostatskih krivih na slici 4.24 određene su vrednosti kapaciteta punjenja i pražnjenja i rezultati su prikazani na dodatku iste slike u vidu zavisnosti kapaciteta punjenja/pražnjenja od primenjene gustine struje. Dobijeni kapaciteti zavisne od gustine struje i kreću se od  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$  za gustinu struje od  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  do  $0.7 \text{ mAh cm}^{-2}$  za  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , dok je efikasnost iskorišćenja neaelektrisanja ( $CF$ )  $\sim 100\%$ .



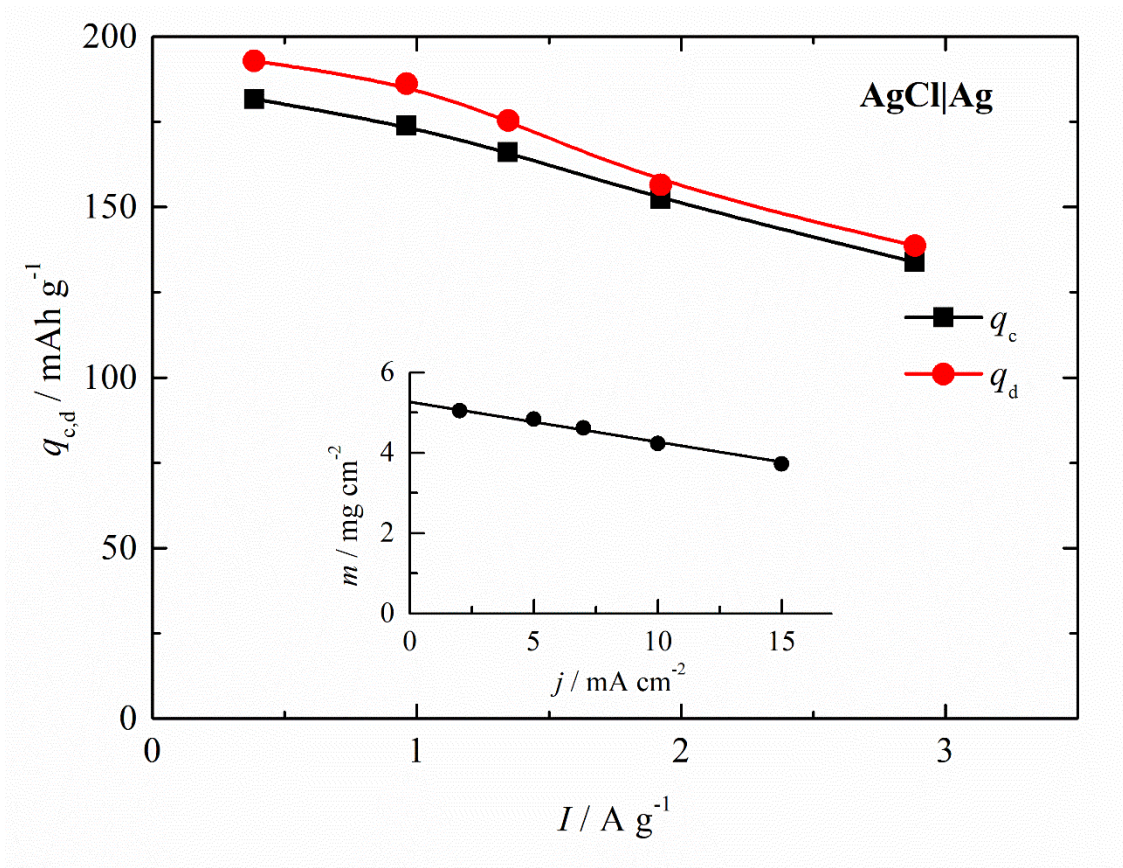
Slika 4.24. Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja AgCl|Ag elektrode u rastvoru 3,5% NaCl.  
 Dodatak: Zavisnost dobijenih kapaciteta punjenja/pražnjenja od gustine struje.

U cilju određivanja specifičnog kapaciteta sintetisanog elektrodnog materijala primenjena je sledeća procedura. Primenom Faradejevog zakona (jednačina 4.15) i kapaciteta punjenja, prikazanih na dodatku slike 4.24, određena je masa srebro-hlorida i dobijeni rezultati su prikazani grafički na dodatku slike 4.25 u vidu zavisnosti mase (izražene po jedinici površine) u funkciji primenjene gustine struje i ekstrapolacijom dobijene zavisnosti na vrednost gustine struje od 0 mA cm<sup>-2</sup> procenjeno je da maksimalna masa AgCl iznosi 5.2 mg cm<sup>-2</sup>.

$$m(\text{AgCl}) = Q_c \frac{M(\text{AgCl})}{F} \quad (4.15)$$

Deljenjem gustina struje sa dobijenom masom AgCl dobijene su vrednosti specifičnih struja punjenja/pražnjenja u opsegu od 0.4 to 2.9 A g<sup>-1</sup>. Na slici 4.25 je data zavisnost specifičnih kapaciteta punjenja/pražnjenja u funkciji specifične struje. Teorijski specifični kapacitet AgCl dobijen primenom Faradejevog zakona iznosi 188 mAh g<sup>-1</sup> i kao što se sa slike 4.25 može videti specifični kapaciteti punjenja/pražnjenja su bliski teorijskim vrednostima za male specifične struje dok je odstupanje od teorijskog specifičnog kapaciteta značajno pri porastu specifične struje. Međutim, uzimajući u obzir teorijski specifični kapacitet i specifične struje može se izračunati da se pražnjenje elektrode odvija značajno velikim brzinama od 2*Q* do 15.4*Q*.

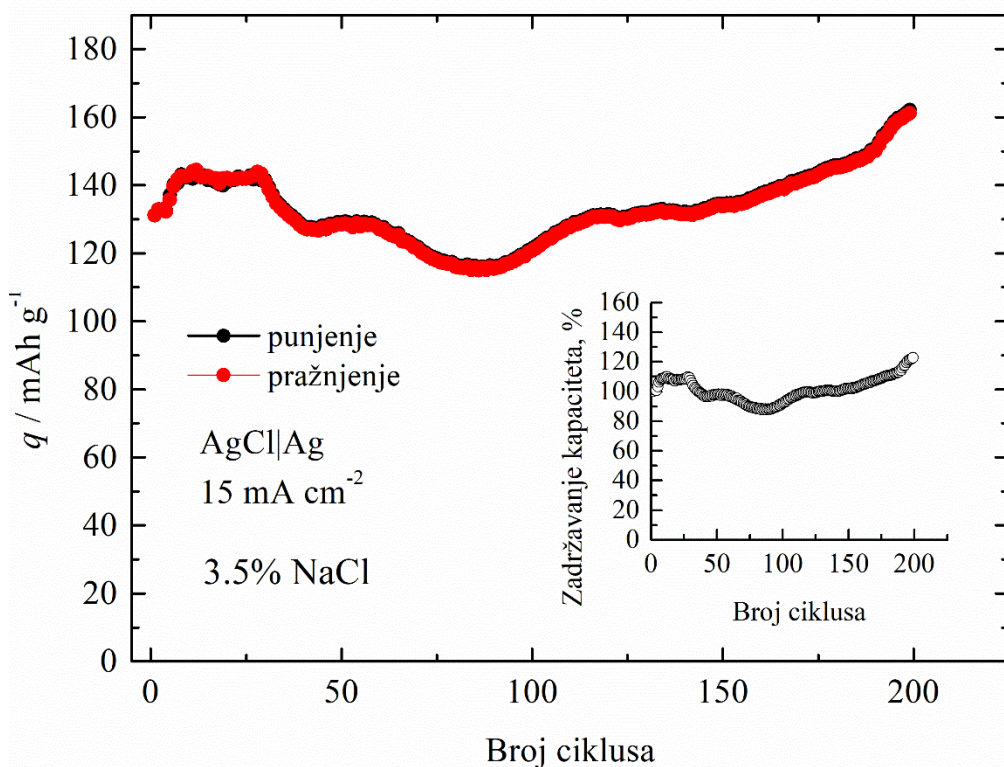




Slika 4.25. Zavisnost specifičnog kapaciteta punjenja/pražnjenja AgCl|Ag elektrode od specifične struje. Dodatak: Zavisnost dobijene mase elektrode (jednačina 4.15) od gustine struje punjenja.

Ciklizaciona stabilnost AgCl|Ag elektrode ispitivana je galvanostatskim cikliziranjem gustinom struje od  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  tokom 200 ciklusa i rezultati su prikazani na slici 4.26. Tokom ciklizacije elektroda je ispoljila netipično ponašanje. Naime, tokom prvih tridesetak ciklusa kapacitet elektrode je konstantan nakon čega dolazi do blagog pada kapaciteta sve do  $\sim 100$  ciklusa. Kao što se sa slike 4.26 vidi, nakon 100 ciklusa dolazi do porasta inicijalnog kapaciteta za oko  $\sim 20\%$ . Povećanje kapaciteta se može objasniti izuzetno velikom brzinom ciklizacije od  $15,4 Q$ . Usled intenzivnog mehaničkog stresa kojim je pri brzom punjenju/pražnjenju izložen AgCl dolazi do formiranja pukotina i pora u relativno kompaktnom srebro-hloridnom filmu. Na ovaj način površina metalanog supstrata dolazi u kontakt sa elektrolitom, rastvara se i u reakciji sa hloridnim jonima nastavlja se formiranje novog sloja AgCl na površini.





Slika 4.26. Galvanostatska ciklizacija AgCl|Ag elektrode u 3,5% NaCl (15.4Q). Dodatak: Zadržavanje kapaciteta pri cikliziranju.

### 4.3.2 Elektrohemijske karakteristike potencijalne punjive magnezijumske ćelije

U cilju određivanja elektrohemijskih karakteristika potencijalne punjive ćelije na bazi Mg pri snimanju galvanostatskih krivih AgCl|Ag elektrode potencijal je meren u odnosu na kvazi-referentnu elektrodu, leguru magnezijuma AZ63. Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja magnezijumske legure (poglavlje 4.1) pokazano je da je promena korozionog potencijala sa vremenom zanemarljiva i stoga se izmereni potencijal može aproksimirati naponom potencijalne ćelije. Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja ćelije prikazane su na slici 4.27 sa koje se vidi da se punjenje ćelije karakteriše jako izraženim platoom potencijala na oko 1,5 V.

Reakcija koja se odvija tokom punjenja, na pozitivnoj elektrodi je:



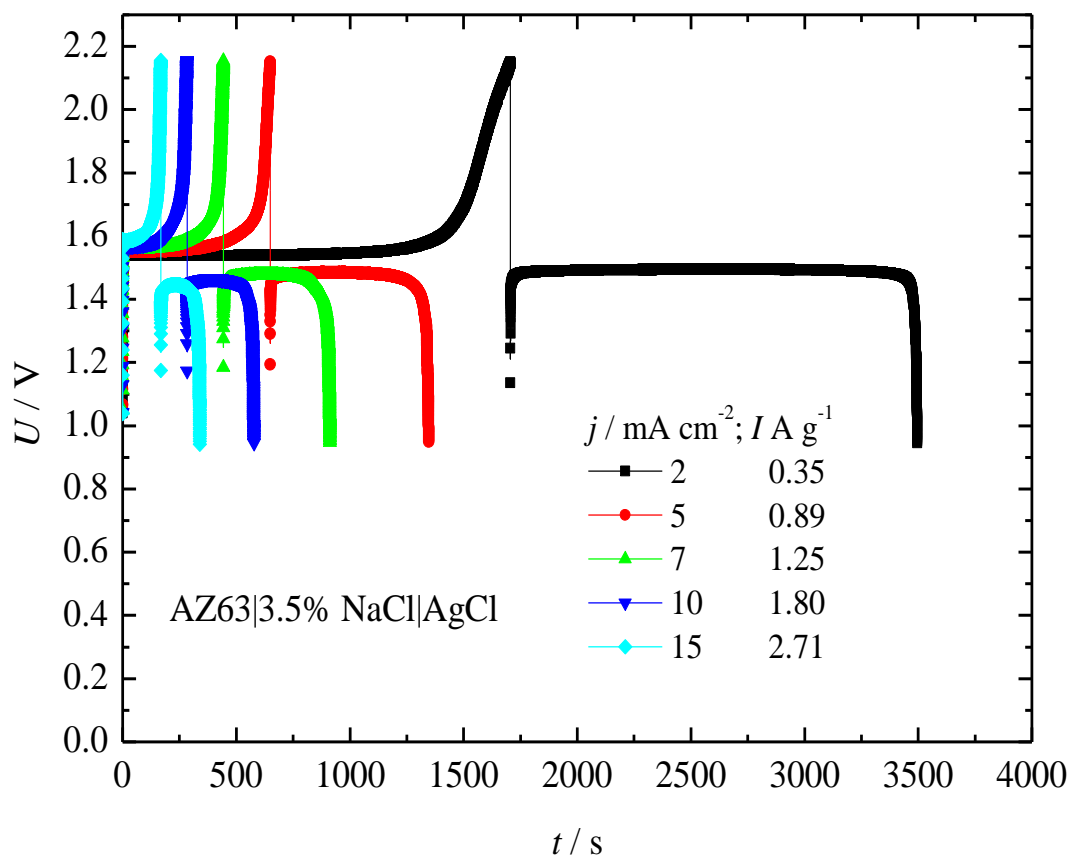
Kao što je navedeno u teorijskom delu teze  $\text{Mg}^{2+}$  se ne može taložiti iz vodenih rastvora i stoga je pri punjenju ćelije reakcija koja se odvija na negativnoj elektrodi izdvajanje vodonika:



Pri pražnjenju na pozitivnoj elektrodi dolazi do redukcije AgCl (jednačina 4.17):



i rastvaranja magnezijuma na negativnoj elektrodi (jednačina 4.1):



Slika 4.27. Galvanostatske krive punjenja/praznjenja ćelije AZ63|AgCl u 3,5% NaCl pri različitim gustinama struja.

Kako bi se procenile energetske karakteristike potencijalne ćelije, specifični kapacitet, energija i snaga, najpre je potrebno odrediti vrednosti specifične struje  $I_s$ . Specifične struje za ćeliju AZ63|AgCl su određene uzimajući u obzir masu aktivnih materijala primenom jednačine 4.18:

$$I_s = \frac{I}{m(\text{AgCl}) + m(\text{Mg})} \quad (4.18)$$

dok je masa magnezijuma u gramima određena na osnovu dobijenih kapaciteta praznjenja AgCl elektrode, prikazanih na dodatku slike 4.24, korišćenjem Faradejevog zakona (jednačina 4.19):

$$m(\text{Mg}) = Q_d \frac{M(\text{Mg})}{2F} \quad (4.19)$$

gde je  $M(\text{Mg}) = 24.3 \text{ g mol}^{-1}$  i  $F = 26.8 \text{ Ah mol}^{-1}$ . Izračunate mase Mg za dati sistem se kreću od 0,32 mg (za 0,7 mAh cm<sup>-2</sup> AgCl) do 0,45 mg (za 1 mAh cm<sup>-2</sup> AgCl), što je manje od 10% mase pozitivne elektrode i stoga se korišćenjem Mg legure debljine od nekih centimetara, pri tom uzimajući u obzir i brzinu korozije legure u morskoj vodi od ~50 μA cm<sup>-2</sup> [2], dati sistem može puniti – prazniti veći broj puta.

Vrednosti specifičnih struja za sistem AZ63|AgCl su u opsegu od 0.35 A g<sup>-1</sup> do 2.7 A g<sup>-1</sup>. Takođe, određene su i vrednosti specifičnog kapaciteta ćelije i rezultati su prikazani na dodatku slike 4.28 u vidu zavisnosti specifičnog kapaciteta od specifične struje, sa kog se vidi da specifični kapacitet AZ63|AgCl ćelije opada sa porastom specifične struje od vrednosti od 180 mAh g<sup>-1</sup> do 130 mAh g<sup>-1</sup>.

Teorijski kapacitet ćelije se može odrediti primenom jednačine 4.20, dok se vrednost specifičnog teorijskog kapaciteta ćelije bazirane na masi aktivnih elektrodnih materijala mogu dobiti na osnovu jednačine 4.21 [6].

$$Q_{\text{cell}} = \frac{m_+ q_{s,+} + m_- q_{s,-}}{2} \quad (4.20)$$

$$q_{s,\text{cell}} = \frac{Q_{\text{cell}}}{m_+ + m_-} \quad (4.21)$$

Ukoliko su elektrode balansirane po kapacitetu onda se masa negativne elektrode može izračunati na osnovu jednačine 4.22. Uzimajući u obzir vrednosti specifičnih teorijskih kapaciteta AgCl, 188 mAh g<sup>-1</sup>, i magnezijuma, 2.2 Ah g<sup>-1</sup>, za 1 g pozitivne elektrode, masa rastvorenog Mg bi iznosila 85 mg (jednačina 4.22).

$$m_- = \frac{m_+ q_{s,+}}{q_{s,-}} \quad (4.22)$$

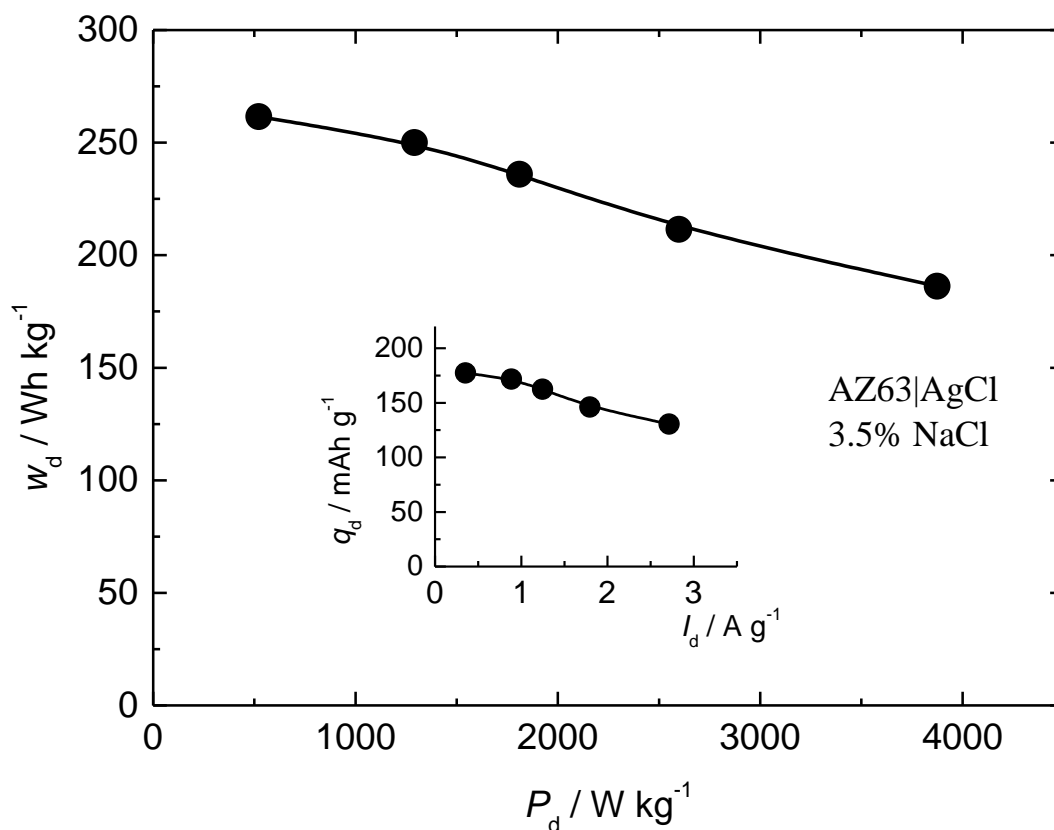
Time se primenom jednačine 4.20 dobija teorijski kapacitet ćelije AZ63|AgCl od 187,5 mAh, odnosno teorijski specifični kapacitet od 172.8 mAh g<sup>-1</sup>. Kao što dodatak na slici 4.28 pokazuje, dobijene vrednosti specifičnog kapaciteta ćelije su bliske teorijski određenoj vrednosti, pogotvo pri malim specifičnim strujama.

Integracijom galvanostatskih krivih punjenja/praznjenja određene su vrednosti specifične energije (jednačina 4.23) i specifične snage (jednačina 4.24) i vrednosti su prikazane u vidu Ragonovog dijagrama na slici 4.28.

$$w_{s,d} = \frac{I_s \int_0^{t_d} U_d dt}{3600} \quad (4.23)$$

$$P_{s,d} = \frac{w_{s,d}}{t_d} \quad (4.24)$$

Za dati sistem specifične energije su u opsegu od 260 to 190 Wh kg<sup>-1</sup>, dok se vrednosti specifične snage kreću od 260 do 4000 W kg<sup>-1</sup>.



Slika 4.28. Ragonov dijagram AZ63|AgCl ćelije. Dodatak: Zavisnost specifičnog kapaciteta pražnjenja ćelije od specifične struje.

Dobijene vrednosti specifičnog kapaciteta, energije i snage ćelije ukazuju da se sistem može koristiti u realnim primenama, međutim, dobijene vrednosti površinskog kapaciteta  $\sim 0.5$  do  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$ , su relativno male, što bi zahtevalo jako veliku površinu pozitivne elektrode u realnoj ćeliji. Iz tog razloga je poželjno primeniti neku drugu metodu za sintezu AgCl elektrodnog materijala.

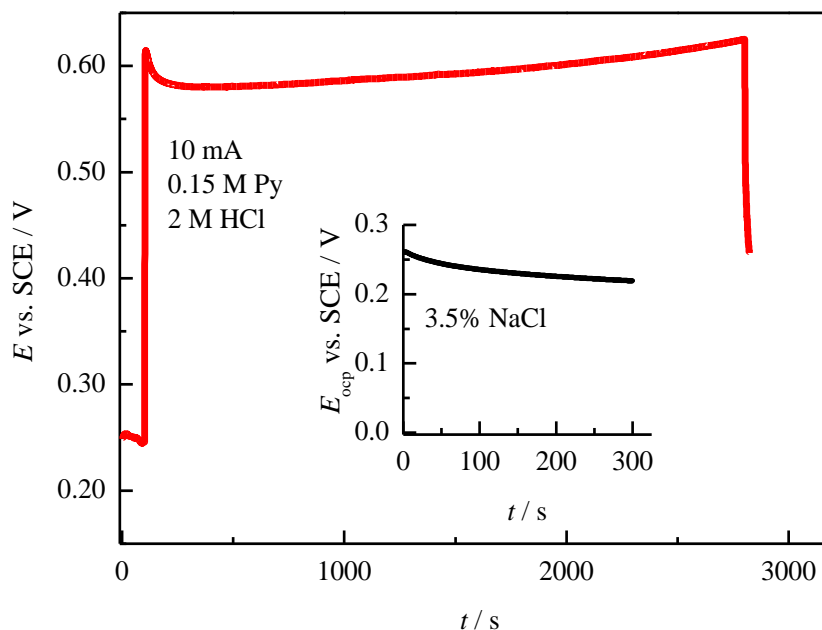
#### 4.4 Sinteza i karakterizacija elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl

U prethodnom poglavlju je pokazano da je glavni nedostatak elektrode AgCl mala vrednost površinskog kapaciteta i da je stoga potrebno pronaći efikasniji metod sinteze. Kao što je u teorijskom delu istaknuto, postignuto je unapređenje na polju sinteze AgCl elektrode i elektroda CF – AgCl, koja je sintetisana primenom modifikovane SILAR metode je pokazala zadovoljavajuće karakteristike u primarnoj ćeliji sa AZ63 legurom [11]. Ohrabreni ovim rezultatom, autori su testirali dati materijal kao punjivu katodu i tada je uočen problem u vidu velikog pada potencijala katodnog materijala, a time i napona ćelije, koji je verovatno posledica lošeg elektronskog kontakta vlaknaste strukture ugljenične tkanine i depozita AgCl [B.Grgur, neobjavljeni rezultati].

Stoga je u daljoj izradi teze testirana hipoteza da se funkcionalizacijom CF elektroprovodnim polimerom PPy može poboljšati kontakt između ugljeničnih vlakana i AgCl depozita. Međutim, kako i sam polipirol, zahvaljući reverzibilnoj reakciji dopovanja/dedopovanja, ispoljava značajnu elektrohemijsku aktivnost, elektroda CF/PPy je takođe testirana kao punjiva katoda za sisteme na bazi magnezijuma.

##### 4.4.1 Elektrohemijske karakteristike elektrode CF/PPy

Na slici 4.29 je prikazana hronopotenciometrijska kriva sinteze PPy na CF gustinom struje od  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , u trajanju od 45 min u vodenom rastvoru 2 M HCl i 0,15 M Py, dok se na dodatku slike 4.29 vidi zavisnost potencijala otvorenog kola elektrode PPy/CF od vremena po uranjanju u rastvor za karakterizaciju, 3,5% NaCl.



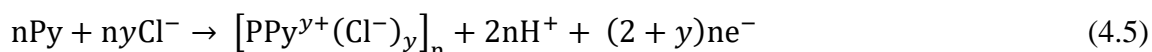
Slika 4.29. Hronopotenciometrijska kriva elektrohemijske polimerizacije polipirola gustinom struje  $j=2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  iz vodenog rastvora 0,15 M Py i 2 M HCl. Dodatak: Potencijal otvorenog kola nakon galvanostatske sinteze u vodenom rastvoru 3,5% NaCl.

$\pi$ - $\pi$  interakcije aromatičnog prstena pirola sa  $sp^2$  hibridizovanim ugljenikovim atomima nosača, ugljenične tkanine (CF) omogućavaju uspešnu adsorpciju monomera na supstratu, nakon koje dolazi do polimerizacije. Potencijal na kom se javlja oksidacija pirola je relativno nizak [59,63,73] što daje veliku prednost u vidu korišćenja ekološki prihvatljivih vodenih rastvora u cilju sinteze

polimera i stoga je elektrohemijska polimerizacija polipirola izvedena iz vodenog rastvora, koji je pored monomera sadržao i jone dopanta-hloride. Primena galvanostatskog načina sinteze omogućava odigravanje reakcije polimerizacije konstantnom brzinom i predstavlja najpogodniju metodu sinteze kada je cilj dobiti polimerni film željene debljine [59,159,160].

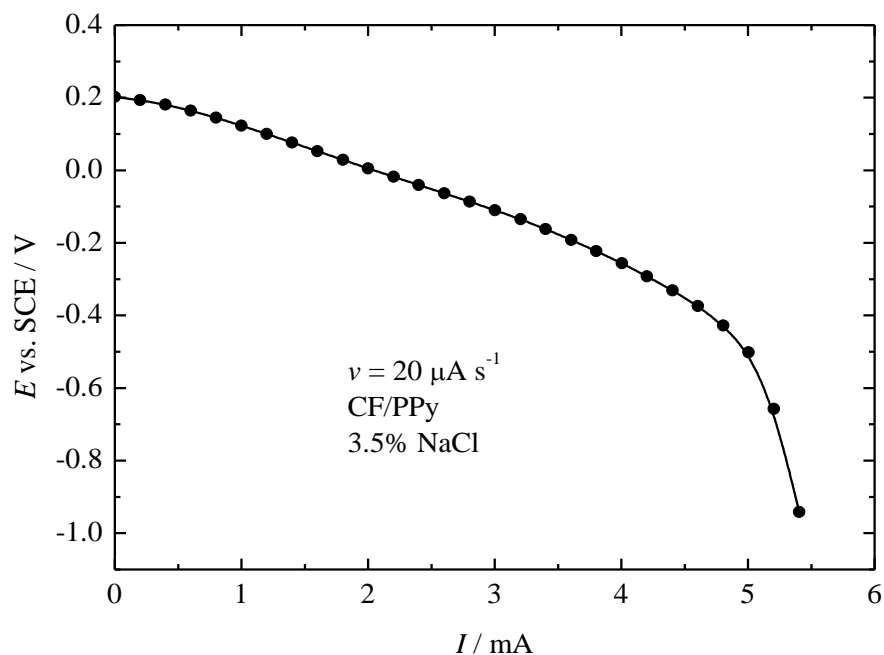
Galvanostatska kriva polimerizacije polipirola prikazana na slici 4.29 na CF ima karakterističan izgled koji se može sresti u literaturi [68,159,161]. Primena gustine struje od  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  u rastvoru za sintezu dovodi do rasta potencijala radne elektrode koji se može objasniti nukleacijom i inicijalnom oksidacijom monomera. Izgled hronopotenciometrijske krive pokazuje da je potrebna relativno velika vrednost potencijala kako bi se monomerne vrste prisutne u blizini elektrode oksidovale. Diaz [78] je predložio mehanizam elektrohemijske polimerizacije pirola čiji prvi stupanj podrazumeva oksidaciju monomera i formiranje pozitivno naelektrisanih katjon-radikala u kojima je prisutna delokalizacija naelektrisanja. Uzimajući u obzir kvantno-mehaničke proračune koji pokazuju da je najveća gustina spina formiranih radikal-katjona u  $\alpha$  položajima, do kuplovanja radikal-katjona dolazi upravo u ovim položajima što vodi formiranju naelektrisanih dimera koji neutralnost i rearomatizaciju postižu nakon deprotonovanja. Veća dužina konjugovanog sistema dimera razlog je njihove lakše oksidacije u poređenju sa monomerima [59,77] i kao što slika 4.29 potvrđuje, nakon inicijalnog rasta potencijala koji odgovara oksidaciji monomera dalji rast polimernog filma koji uključuje ponavljajnje procesa, najpre oksidacije oligomera, kuplovanja oligomernih katjon-radikala, deprotonovanja i rearomatizacije, se dešava na nižoj i konstantnoj vrednosti potencijala u opsegu od 0,5 do 0,6 V vs SCE. Tokom elektrohemijske sinteze polipirola, paralelno sa procesom polimerizacije odvija se i proces dopovanja polimernog lanca hloridnim jonima prisutnim u elektrolitu koji se ugrađuju u polimerni lanac kako bi obezbedili njegovu elektroneutralnost. Na kraju reakcije se na anodi formira polimerni film čija se debljina može kontrolisati podešavanjem parametara galvanostatske sinteze, odnosno izborom vremena polimerizacije [59,63,68,69].

Proces elektrohemijske polimerizacije pirola i istovremenog odigravanja dopovanja u vodenom rastvoru u prisustvu hloridnih jona se može prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom [59,68,162]:



u kojoj  $y$  predstavlja stepen dopovanja, odnosno broj anjona po jedinici lanca polipirola, dok je Py monomer pirola.

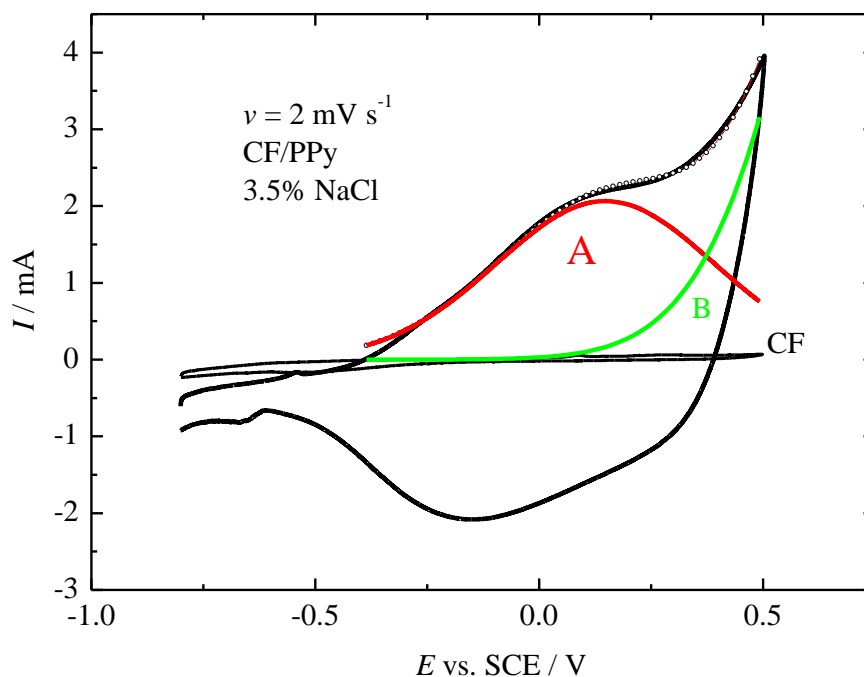
Nakon stabilizacije potencijala otvorenog kola snimljena je galvanodinamička polarizaciona kriva elektrode CF/PPy u 3,5% vodenom rastvoru NaCl sa brzinom promene od  $\nu = 20 \mu\text{A s}^{-1}$  i početnom jačinom struje od  $1 \mu\text{A}$ . Katodna polarizaciona kriva elektrode CF/PPy prikazana je na slici 4.30 sa koje se vidi da primenom i malih jačina struje dolazi do brzog pada potencijala sa vrednosti otvorenog kola od  $\sim 0,25 \text{ V}$  na  $0,2 \text{ V}$ . Može se zaključiti da CF/PPy elektroda pokazuje relativno loše polarizaciono ponašanje.



Slika 4.30. Galvanodinamička polarizaciona kriva elektrode CF/PPy, ( $\nu = 20 \mu\text{A s}^{-1}$ , početna jačina struje  $1 \mu\text{A}$ ).

Na krivoj se može uočiti konstantno opadanje potencijala sa porastom jačine struje, kao i odsustvo platoa potencijala koji sugeriraju da se elektroda PPy/CF može klasifikovati kao redoks-kapacitivna elektroda [142]. Maksimalna struja koja se dobija u uslovima difuzije hloridnih jona u čvrstoj fazi iznosi  $\sim 5.5 \text{ mA}$ . Integracijom katodne polarizacione krive (u obliku zavisnosti struje od vremena, nije prikazano) dobijena je vrednost kapaciteta sintetisane elektrode od  $0,2 \text{ mAh}$ .

Na slici 4.31 je prikazan ciklični voltamogram galvanostatski sintetisane elektrode CF/PPy u vodenom rastvoru  $3,5\% \text{ NaCl}$  pri brzini promene potencijala od  $2 \text{ mV s}^{-1}$  i sa anodnom granicom od  $0,5 \text{ V}$ , zajedno sa cikličnim voltamogramom CF. Sa slike 4.31 se uočava da je uticaj supstrata na kapacitet elektrode zanemarljiv jer je kapacitivna struja koju daje CF manja od  $10 \mu\text{A}$ . Crnom linijom su prikazani dobijeni eksperimentalni podaci, dok zelena i crvena linija predstavljaju dekonvoluciju anodnog dela cikličnog voltamograma dobijenu primenom Gausijan (Gaussian) funkcije. Dekonvolucijom anodnog dela cikličnog voltamograma se može zaključiti da se proces dopovanja odvija u oblasti potencijala od  $\sim -0,35 \text{ V}$  do  $0,5 \text{ V}$  (crvena linija). Dedopovanje polipirola započinje na oko  $0,5 \text{ V}$  i u katodnoj oblasti cikličnog voltamograma opaža se široki talas u oblasti potencijala od  $0,25$  do  $-0,8 \text{ V}$ , sa maksimumom na potencijalu od oko  $-0,20 \text{ V}$  prema SCE. Mali pik u katodnoj oblasti koji se javlja na potencijalima negativnijim od  $-0,5 \text{ V}$  može se pripisati reakciji umetanja katjona u polimerni lanac u cilju postizanja elektroneutralnosti [153]. Integracijom cikličnog voltamograma dobijene su vrednosti količine naelektrisanja koja odgovara reakciji dopovanja od  $Q_a = 0,186 \text{ mAh}$  ( $18,6 \text{ mA g}^{-1}$ ) dok količina naelektrisanja povezana sa procesom dedopovanja iznosi  $Q_c = 0,183 \text{ mAh}$  ( $18,3 \text{ mA g}^{-1}$ ). Na pozitivnijim potencijalima iznad  $0,35 \text{ V vs. SCE}$  zapaža se eksponencijalni rast struje sa potencijalom (zelena linija) i može se pretpostaviti da se na ovim potencijalima odigravaju sporedne reakcije kao što je oksidacija neizreagovanih monomera ili oligomera ugrađenih u PPy lanac, kao i oksidaciona degradacija polimernog lanca [59,77].

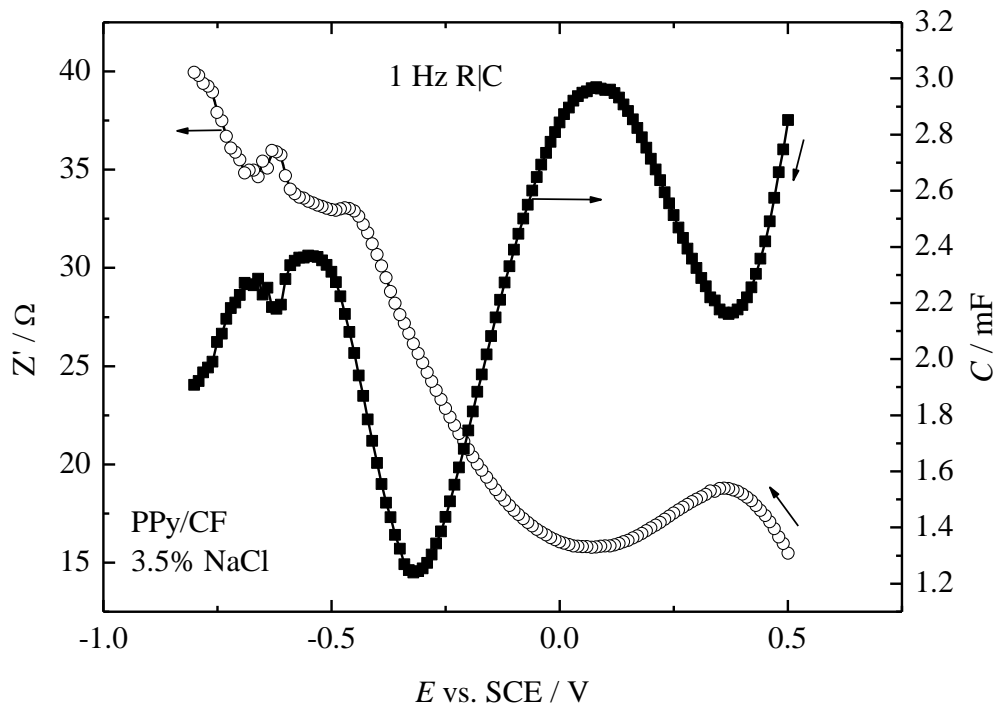


Slika 4.31. Ciklični voltamogram CF/PPy sa dekonvolucijom ( $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ); oblast dopovanja (A, crvena linija), odigravanje sporednih reakcija (B, zelena linija).

Na osnovu cikličnog voltamograma se može zaključiti da se optimalni anodni potencijal pri kom se proces dopovanja polipirola završava i izbegava degradacija nalazi približno na  $\sim 0,35\text{--}0,4 \text{ V vs. SCE}$ . Izgled cikličnog voltamograma elektrode CF/PPy s jedne strane nema pravougaoni oblik, karakterističan za kapacitativne materijale kod kojih se skladištenje naelektrisanja zasniva isključivo na ne-faradejskim procesima, a s druge strane karakteriše se odsustvom jasno izraženih strujnih pikova koji bi odgovarali faznim transformacijama karakterističnim za akumulatorske materijale [163–165] i stoga se na osnovu izgleda CV može izvesti isti zaključak kao i na osnovu polarizacione krive, da se sintetisani elektrodni materijal može podvesti pod kategoriju redoks elektrodnog materijala za skladištenje energije [6,142].

Na slici 4.32 su prikazani rezultati ekstrahovani iz Mott-Schottky analize elektrode CF/PPy snimljeni pri frekvenciji od 1 Hz. Slika 4. 32 ilustruje zavisnost realnog dela impedanse  $Z'$  i kapacitivnosti  $C$  elektrode PPy/CF od potencijala tokom pražnjenja u 3,5% NaCl i jasno se može uočiti uticaj oksidacionog stanja polipirola na vrednost impedanse i kapaciteta. Uporednom analizom cikličnog voltamograma prikazanog na slici 4.31 i zavisnosti impedanse i kapacitivnosti elektrode od potencijala tokom pražnjenja može se zaključiti da je zavisnost realnog dela impedanse  $Z'$  i kapacitivnosti elektrode u saglasnosti sa cikličnim voltamogramom. Tokom pražnjenja jasno se uočava da dolazi do rasta realnog dela impedanse od vrednosti  $\sim 15\text{--}17 \Omega$  na  $0,5 \text{ V vs. SCE}$  do vrednosti od skoro  $40 \Omega$  na potencijalu od  $-0,80 \text{ V vs. SCE}$ . Ovakvo ponašanje se nedvosmisleno može objasniti činjenicom da tokom pražnjenja dolazi do dedopovanja polipirola čime se smanjuje njegova provodnost i njegovo ponašanje postaje nalik izolatorima.



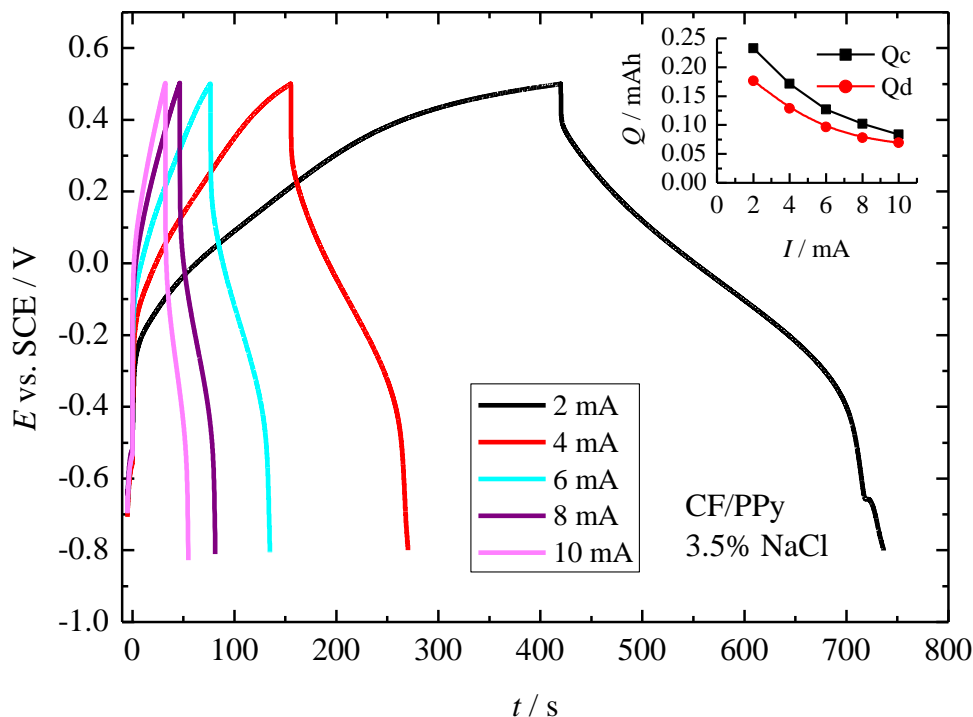


Slika 4.32. Zavisnost realnog dela impedanse  $Z'$  i kapaciteta  $C$  elektrode PPy/CF od potencijala u 3,5% NaCl.

Kapacitivnost elektrode takođe se menja u skladu sa cikličnim voltamogramom. Potencijal na kom se javlja maksimalni kapacitet elektrode odgovara potencijalu koji na cikličnom voltamogramu daje najveći strujni odgovor. Rast kapacitivnosti koji se uočava na potencijalima nižim od  $-0,3$  V vs. SCE se može objasniti mogućnošću umetanja jona natrijuma u polimerni lanac tokom dedopovanja [147,153].

Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy pri različitim vrednostima struje punjenja/pražnjenja, za vrednost prekidnog potencijala od  $0,5$  V u 3,5% rastvoru NaCl, prikazane su na slici 4.33. Sa slike se može uočiti da krive punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy nemaju izraženo prisustvo platoa potencijala karakterističnog za akumulatorske elektrode, a s druge strane ne može se uočiti ni idealna simetrija krivih punjenja/pražnjenja, tipična za kapacitivne materijale. Izgled galvanostatskih krivih ukazuje da se pri punjenju i pražnjenju pored kapacitativnog skladištenja naelektrisanja u elektrohemijском dvojnog sloju dešava i faradejska redoks reakcija [6,142]. Punjenje elektrode od PPy odvija se u oblasti potencijala  $\sim -0,3$  V do oko  $0,50$  V, dok se pražnjenje odvija u oblasti potencijala od  $0,5$  do  $-0,8$  V. Pražnjenje se odvija gotovo linearno do potencijala od  $\sim -0,22$  V, nakon čega se mogu uočiti difuziona ograničenja reakcije dedopovanja. Na osnovu galvanostatskih krivih punjenja/pražnjenja određene su vrednosti kapaciteta punjenja/pražnjenja i rezultati su prikazani na dodatku slike 4.33 u vidu zavisnosti kapaciteta punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy od jačine struje, sa kog se može uočiti značajan uticaj jačine struje na elektrohemijско ponašanje elektrode CF/PPy. Vreme punjenja/pražnjenja nelinearno opada sa porastom jačine struje, što govori da je proces dopovanja/dedopovanja verovatno difuziono kontrolisan. Redoks reakcije dopovanja i dedopovanja polipirola zasnivaju se na umetanju jona dopanta u i iz polimernog filma, te pri malim jačinama struje, joni imaju dovoljno vremena da difunduju u veći broj pora elektrodnog materijala, dok s druge strane pri velikim jačinama struje ograničenja difuzionog procesa i

nemogućnosti jona dopanta da potpuno difunduju u unutrašnjost filma, dovode do smanjenja efikasnosti skladištenja naelektrisanja i pada kapaciteta sa porastom jačine struje punjenja/pražnjenja.

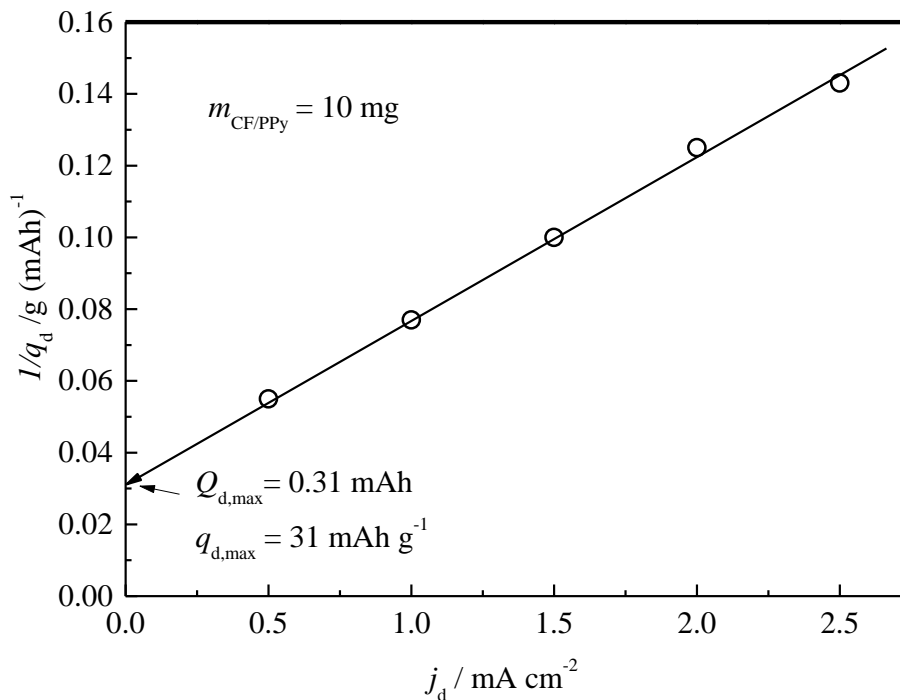


Slika 4.33. Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy u 3,5% rastvoru NaCl. Dodatak: Zavisnost kapaciteta pražnjenja (crveni kružić) i punjenja (crni kvadrat) od jačine struje.

Vrednosti efikasnosti iskorišćenja kapaciteta, date kao odnos kapaciteta pražnjenja i punjenja, rastu od 78 do 87 % sa porastom jačine struje od 2 do 10 mA.

Raspoloživi kapacitet nesumnjivo je jedna od najbitnijih karakteristika elektroda sekundarnih elektrohemijjskih izvora struje. U cilju određivanja maksimalnog raspoloživog kapaciteta elektrode CF/PPy u 3,5 % NaCl primenjena je sledeća modifikacija Trasatijeve metode [162]:

Na osnovu galvanostatskih kriva punjenja/pražnjenja prikazanih na slici 4.33 određene su vrednosti specifičnih kapaciteta pražnjenja, uzimajući eksperimentalno određenu masu PPy na CF od 10 mg, i rezultati su prikazani u vidu zavisnosti recipročne vrednosti specifičnog kapaciteta pražnjenja od gustine struje. Ekstrapolacijom dobijene zavisnosti na  $j_d = 0 \text{ mA cm}^{-2}$  (slika 4.34) određena je vrednost maksimalnog raspoloživog kapaciteta elektrode CF/PPy od  $Q_d$  od 0,31 mAh ( $31 \text{ mAh g}^{-1}$ ).



Slika 4.34. Zavisnost recipročne vrednosti specifičnog kapaciteta pražnjenja elektrode CF/PPy od primenjene gustine struje.

Teorijski specifični kapacitet po 1 g polipirola za slučaj dopovanja monovalentnim jonom se može odrediti na osnovu Faradejevog zakona i jednačine 4.23:

$$q_{s,t} = \frac{yF}{[M_M - 2M_{H^+} + yM_A]} \quad (4.23)$$

$M_M$  – masa monomera,

$M_A$  – molarna masa dopanta

Za vrednosti stepena dopovanja od 0,25 i 0,33, teorijski specifični kapacitet elektrode iznosi 90,6 mAh g<sup>-1</sup> i 115 mAh g<sup>-1</sup>, redom.

Korišćenjem veze koja postoji između kapaciteta polimerizacije  $Q_{pol}$  i teorijski raspoloživog kapaciteta punjenja/pražnjenja date jednačinom:

$$Q_d = \frac{y}{2+y} Q_{pol} \quad (4.12)$$

može se odrediti stepen dopovanja sintetisane elektrode:

$$y = \frac{2Q_d}{Q_{pol} - Q_d} = 0,09 \quad (4.24)$$

Uzimajući u obzir literaturne podatke koji pokazuju da se stepen dopovanja polipirola može kretati čak i do 0,4 [59,73,77], jasno je da se elektroda CF/PPy karakteriše niskim stepenom dopovanja.

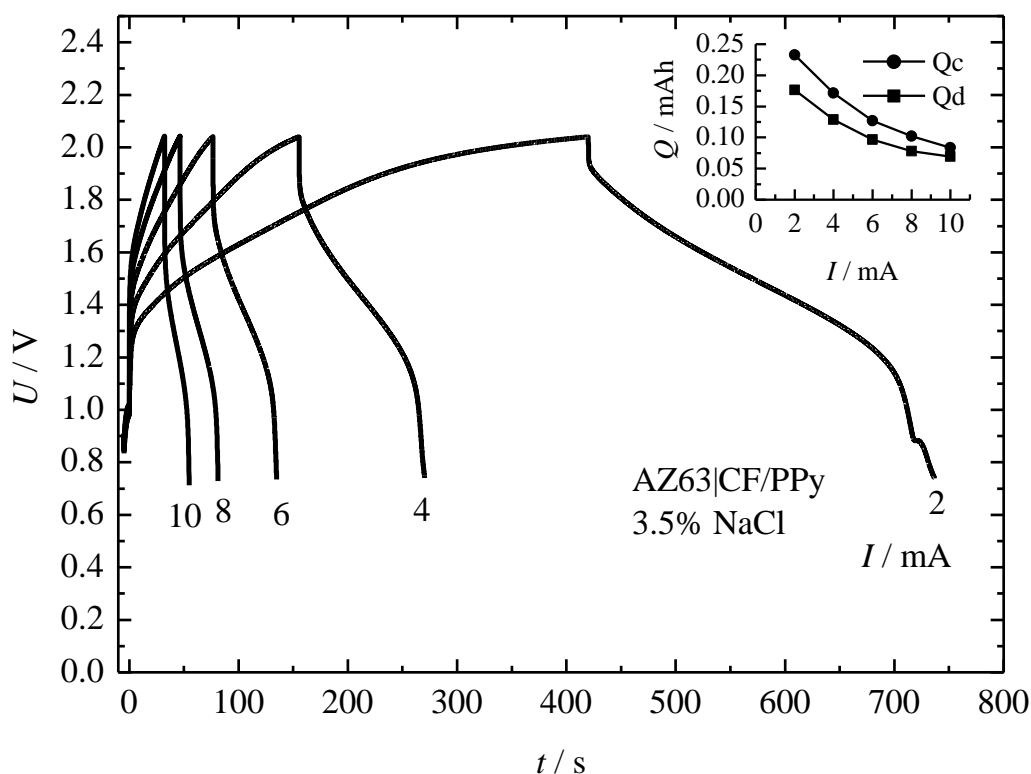
Može se pretpostaviti da postoji nekoliko razloga kojima se može objasniti niska vrednost stepena dopovanja PPy, a time i relativno nizak kapacitet. Prvi razlog je jako razvijena površina ugljenične tkanine. Jednostavnim proračunom na osnovu specifikacija korišćenog CF dobija se da površina ugljenične tkanine od  $4 \text{ cm}^2$  ima masu  $\sim 0,01 \text{ g}$  i ukupnu površinu od  $600 \text{ cm}^2$ . Uzimajući u obzir masu elektrohemijski istaloženog PPy od  $10 \text{ mg}$  i gustinu od  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  dobija se debljina polipirolnog filma na CF od  $\sim 110 \text{ nm}$ , pretpostavljajući da se PPy ravnomerno taloži na površini supstrata. Ovako tanak film PPy na CF može lako biti izložen dejstvu nukleofilnih vrsta poput  $\text{OH}^-$  ili  $\text{Cl}^-$  jona prisutnih u elektrolitu. Nukleofilnim napadom na polipirolni lanac dolazi do formiranja karbonilnih ili hidroksilnih grupa koje dovode do prekida konjugacije u  $\pi$  delokalizovanom sistemu dvostrukih veza i time dovode do gubitka električne provodnosti i posledično elektrohemijske aktivnosti [147,156]. Međutim, jasno je da zbog jako razvijene površine i velike poroznosti CF ne dolazi do ravnomernog formiranja PPy filma. Kako su Chen i sar., [118] istakli najveća prepreka za dobijanje kompozita na bazi PPy i ugljeničnih materijala se može pripisati formiranju takozvane „neiskorišćene zapremine” (eng: *dead volume*). Pri taloženju polipirola na ugljeničnim nosačima javljaju se velike oblasti na kojima nema polimernog filma, a koje su autori nazvali „neiskorišćene zapremine” i samim tim se ne može očekivati da praznine bez elektrohemijski aktivnog materijala obezbede kapacitet za skladištenje naelektrisanja. Proces kojim dolazi do formiranja ovakvih neiskorišćenih oblasti autori su objasnili na sledeći način: u početnoj fazi elektrohemijskog taloženja monomeri pirola se kreću ka ugljeničnom nosaču putem površinske difuzije i formiraju inicijalne centre nukleacije. Međutim, interakcije pirolnih monomera i ugljeničnih vlakana sa defektima i kiseoničnim grupama su jače u odnosu na interakcije pirolnih monomera sa ugljeničnim vlaknima bez defekata i kiseoničnih grupa što dovodi do formiranja neujednačenih centara nukleacije na CF. Takođe, neizbežna agregacija PPy tokom elektrohemijskog taloženja doprinosi formiranju neiskorišćene zapremine. Međutim, pokazano je da funkcionalizacijom CF i uvođenjem kiseoničnih grupa dolazi do snažnije interakcije između pirolnih monomera i ugljeničnih vlakana, što dovodi do ravnomernijeg formiranja centara nukleacije i u izvesnoj meri sprečava agregaciju Py monomera što dovodi do formiranja ravnomernijeg filma bez prekinute konjugacije [54].

Opadanje kapaciteta sa porastom jačine struje, kao i male vrednosti stepena dopovanja, takođe se mogu pripisati i difuzionim ograničenjima reakcije dopovanja usled spore difuzije u čvrstoj fazi. Vrednosti koeficijenta difuzije hloridnih jona u polimernom filmu su  $D_{(\text{Cl}^-)\text{PPy}} \sim 2-4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [166], usled toga pri brzim promenama potencijala ili veće jačine struje, difuzija u čvrstoj fazi postaje ograničavajući stupanj reakcije dopovanja, zato što brza promena potencijala daje manje vremena hloridnim jonima da difunduju u unutrašnjost polimernog filma i time dovodi do opadanja kapaciteta.

Prekid konjugacije usled formiranja izolovanih PPy ostrva na površinu CF je glavni razlog za male vrednosti stepena dopovanja i kapaciteta sintetisane elektrode. Stoga se može pretpostaviti da bi taloženje veće mase polipirola, što je eksperimentalno lako izvodljivo imajući na umu da je iskorišćenje struje polimerizacije  $\sim 100\%$  [59], kao i prefunkcionalizacija CF kroz uvođenje kiseoničnih grupa, mogle doprineti većem kapacitetu elektrode. Ove pretpostavke su testirane pri izradi doktorske disertacije.

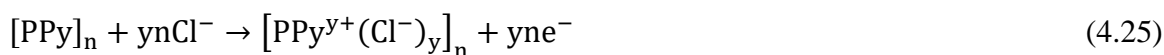
#### 4.4.2 Elektrohemijsko ponašanje ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy

Na slici 4.35 su prikazane krive punjenja/praznjenja ćelije AZ63|CF/PPy za vrednosti jačine struje od 2 do 10 mA. Legura magnezijuma AZ63, čiji je potencijal u ispitivanom rastvoru iznosio  $E = -1,54 \text{ V vs SCE}$ , je korišćena kao kvazi-referentna elektroda pri snimanju galvanostatskih krivih i na taj način se izmereni potencijal može aproksimirati naponom ćelije budući da je polarizacija negativne elektrode zanemarljiva u odnosu na pozitivnu (poglavlje 4.1).



Slika 4.35. Krive punjenja/pražnjenja ćelije AZ63| NaCl| CF/PPy. Dodatak: Zavisnost kapaciteta punjenja/pražnjenja ćelije od jačine struje.

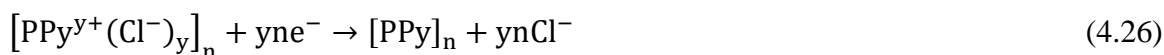
Slika 4.35 pokazuje da tokom punjenja ćelije napon raste od 1,3 do 2,05 V. Reakcije koje se odvijaju tokom punjenja su:  
na pozitivnoj elektrodi:



a na negativnoj elektrodi:



Pražnjenje ćelije odvija se u oblasti potencijala od 1,9 V do 0,65 V. Reakcije koje se odvijaju tokom pražnjenja su:  
na pozitivnoj elektrodi:



na negativnoj elektrodi:



Vrednosti dobijenih kapaciteta punjenja/pražnjenja prikazani su na dodatku slike 4.35. Za primenjene jačine struje od 2 mA do 10 mA, kapacitet punjenja ćelije nelinearno opada od 0,234 mAh do 0,085 mAh, dok kapacitet pražnjenja opada od 0,175 mAh do 0,0715 mAh. Efikasnost iskorišćenja kapaciteta raste sa porastom jačine struje od 75% do 84%.

Kako bi se odredile vrednosti specifičnog kapaciteta, specifične energije i specifične snage neophodno je najpre odrediti vrednost specifične struje date jednačinom:

$$I_s = \frac{I}{m_{\text{CF/PPy}} + m_{\text{Mg}}} \quad (4.27)$$

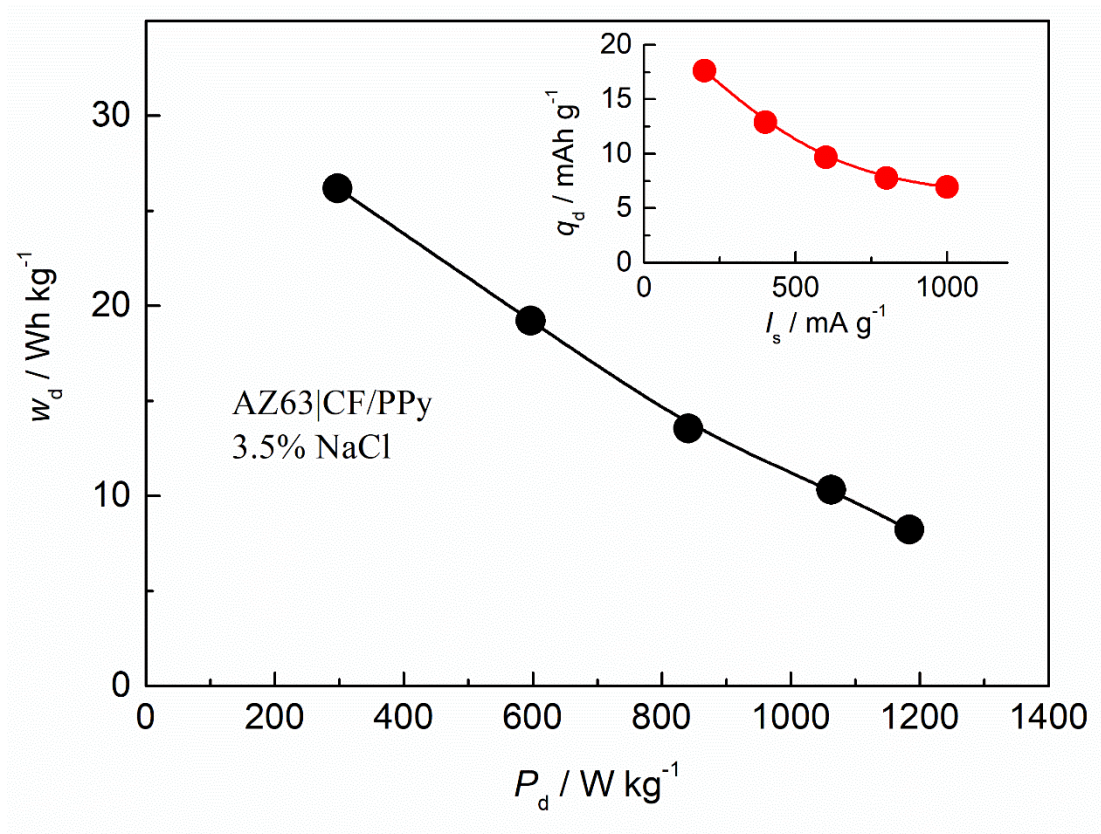
Primenom Faradejevog zakona i uzimanjem u obzir dobijene vrednosti kapaciteta pražnjenja elektrode CF/PPy, može se odrediti masa magnezijuma u gramima:

$$m_{\text{Mg}} = Q_d \frac{M(\text{Mg})}{2F} \quad (4.18)$$

$M(\text{Mg}) = 24 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $F = 26,8 \text{ Ah mol}^{-1}$ .

Izračunate vrednosti mase Mg su u opsegu od 0,08 mg do 0,03 mg u poređenju sa masom elektrohemijski istaloženog polipirola na CF od 10 mg. Jasno je da masa rastvorenog Mg iznosi manje od 1% mase pozitivne elektrode i da se uzimajući u obzir brzinu korozije Mg od  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  [43] uz primenu deblje Mg legure, ćelija AZ63|NaCl|CF/PPy lako može realizovati. Vrednosti specifične struje za ćeliju AZ63|CF/PPy izračunate primenom jednačine 4.27 se kreću u opsegu od  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  do  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

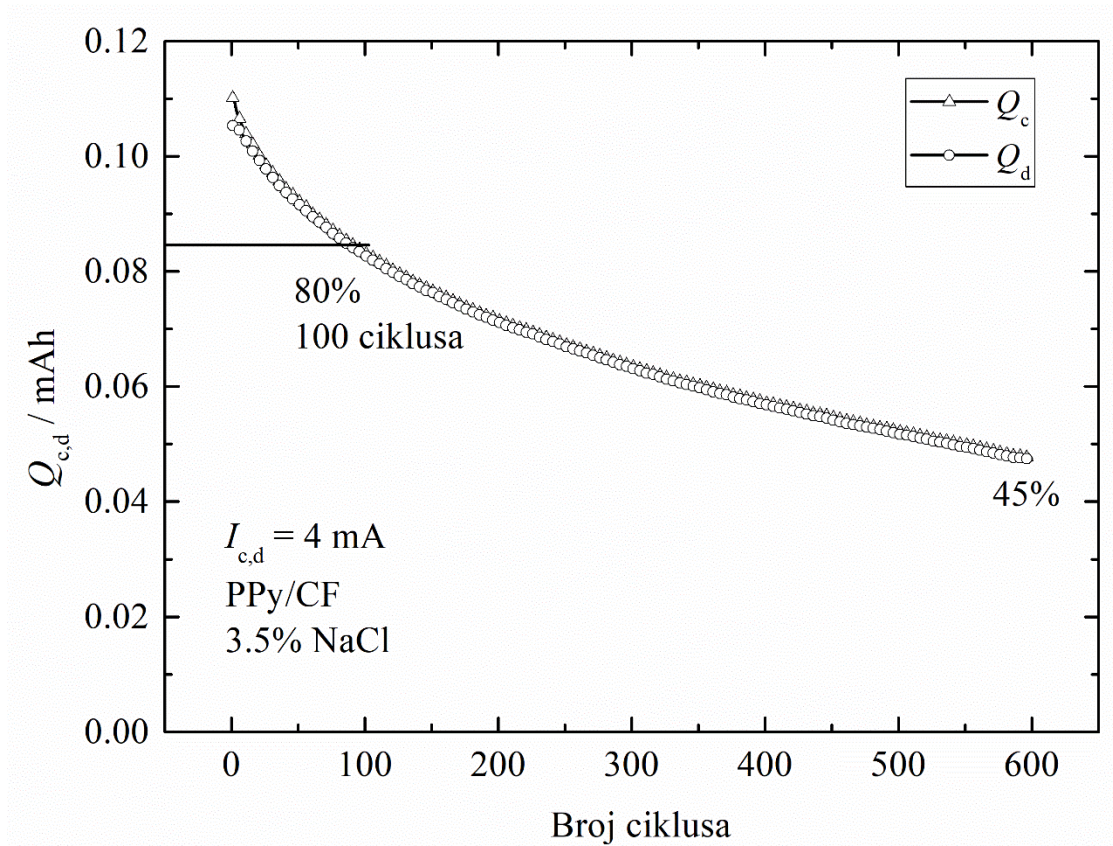
Integracijom galvanostatskih krivih punjenja/pražnjenja i primenom jednačina 4.23 i 4.24 određene su vrednosti specifične energije i snage i rezultati su prikazani na slici 4.36 u vidu Ragonovog dijagrama, dok je na dodatku iste slike data zavisnost specifičnog kapaciteta ćelije u funkciji specifične struje.



Slika 4.36. Ragonov dijagram ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy dobijen na osnovu aktivne mase elektroda. Dodatak: Zavisnost specifičnog kapaciteta ćelije od specifične struje.

Vrednosti specifične energije za ćeliju AZ63|NaCl|CF/PPy su u opsegu od 7 do 27  $\text{Wh kg}^{-1}$  i predstavljaju relativno male vrednosti u poređenju sa klasičnim akumulatorskim sistemima. Sa druge strane, dobijene vrednosti specifične snage koje su u opsegu od 250 do 1200  $\text{W kg}^{-1}$  su veće od vrednosti kojima se karakterišu akumulatorski sistemi. Dobijene vrednosti specifične energije i snage upućuju da se sistem AZ63|NaCl|CF/PPy može klasifikovati u kategoriju superkabaterija [5].

Zadržavanje elektrohemijske aktivnosti tokom ponovljenih ciklusa punjenja i pražnjenja ćelije jedan je od najbitnijih zahteva koje elektrodni materijal mora da ispuni kako bi se smatrao adekvatnim kandidatom za sekundarne elektrohemijske izvore. Stoga je ispitivano ponašanje elektrode CF/PPy pri ciklizaciji, smenjivanju uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja, u vodenom rastvoru 3,5% NaCl pri jačini struje od 4 mA ( $400 \text{ mA g}^{-1}$ ), što odgovara brzini od  $\sim 13 C$  i rezultati su prikazani na slici 4.37. Slika pokazuje da elektroda CF/PPy ispoljava loše ciklizaciono ponašanje sa konstantnim padom kapaciteta tokom cikliziranja. Nakon 100 ciklusa kapacitet punjenja/pražnjenja pada na 80% inicijalne vrednosti, dok nakon 600 ciklusa punjenja/pražnjenja elektroda zadržava svega 45% inicijalnog kapaciteta.



Slika 4.37. Ciklizaciono ponašanje elektrode CF/PPy u vodenom rastvoru 3,5 % NaCl, pri jačini struje punjenja/pražnjenja od 4 mA.

Kao što je poznato ciklična nestabilnost predstavlja najveću prepreku za širu upotrebu elektroda na bazi elektroprovodnih polimera, budući da najveći broj elektroda na bazi polipirola i polianilina, kao najčešće korišćenih elektroprovodnih polimera, pokazuje gubitak od 50% inicijalne vrednosti kapaciteta nakon 100 ciklusa punjenja/pražnjenja [59,115,147]. Skupljanje i širenje polimernog filma tokom uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja, kao što je već istaknuto pri objašnjenju lošeg ciklizacionog ponašanja elektrode PPy/Gr, dovodi do nastanka strukturnih promena unutar polimernog filma i pojave mehaničkog stresa usled promene zapremine, što u najvećem broju slučajeva dovodi do degradacije aktivnog materijala i prekida konjugacije, usled čega se povećava kontaktna otpornost polimernog filma i nosača, što zajedno dovodi do opadanja kapaciteta i lošeg ciklizacionog ponašanja [64,167]. Iako je uvođen CF kao podloge umesto grafita poboljšano ciklizaciono ponašanje u odnosu na elektrodu PPy/Gr koja nakon 100 ciklusa zadržava 68%, a nakon 500 ciklusa svega 37,5% kapaciteta, ne može se reći da elektroda CF/PPy poseduje zadovoljavajuće ciklizacione osobine. Najverovatniji razlog za lošu ciklizacionu sposobnost CF/PPy je diskontinualnost dobijenog filma usled postojanja neiskorišćene zapremine na površini CF i time prekinute konjugacije, koja u kombinaciji sa oksidacionom degradacijom polimernog filma kao rezultat daje loše ciklizacione osobine CF/PPy elektrode. Kako bi se otklonio ovaj veliki nedostatak predložene su dve hipoteze koje su tokom izrade disertacije eksperimentalno proverene.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da su dva najveća nedostatka elektrode CF/PPy loše ciklizaciono ponašanje i mala vrednost inicijalnog kapaciteta.

Imajući u vidu da je napad nukleofilnih vrsta na pozitivno naelektrisanom polimernom filmu jedan od najčešćih razloga za gubitak elektrohemijske aktivnosti, može se pretpostaviti da bi kompozit sa materijalom hidrofilne prirode poput AgCl mogao usporiti drastičan pad kapaciteta elektrode tokom ciklizacije čime bi se otklonio prvi nedostatak elektrode CF/PPy.

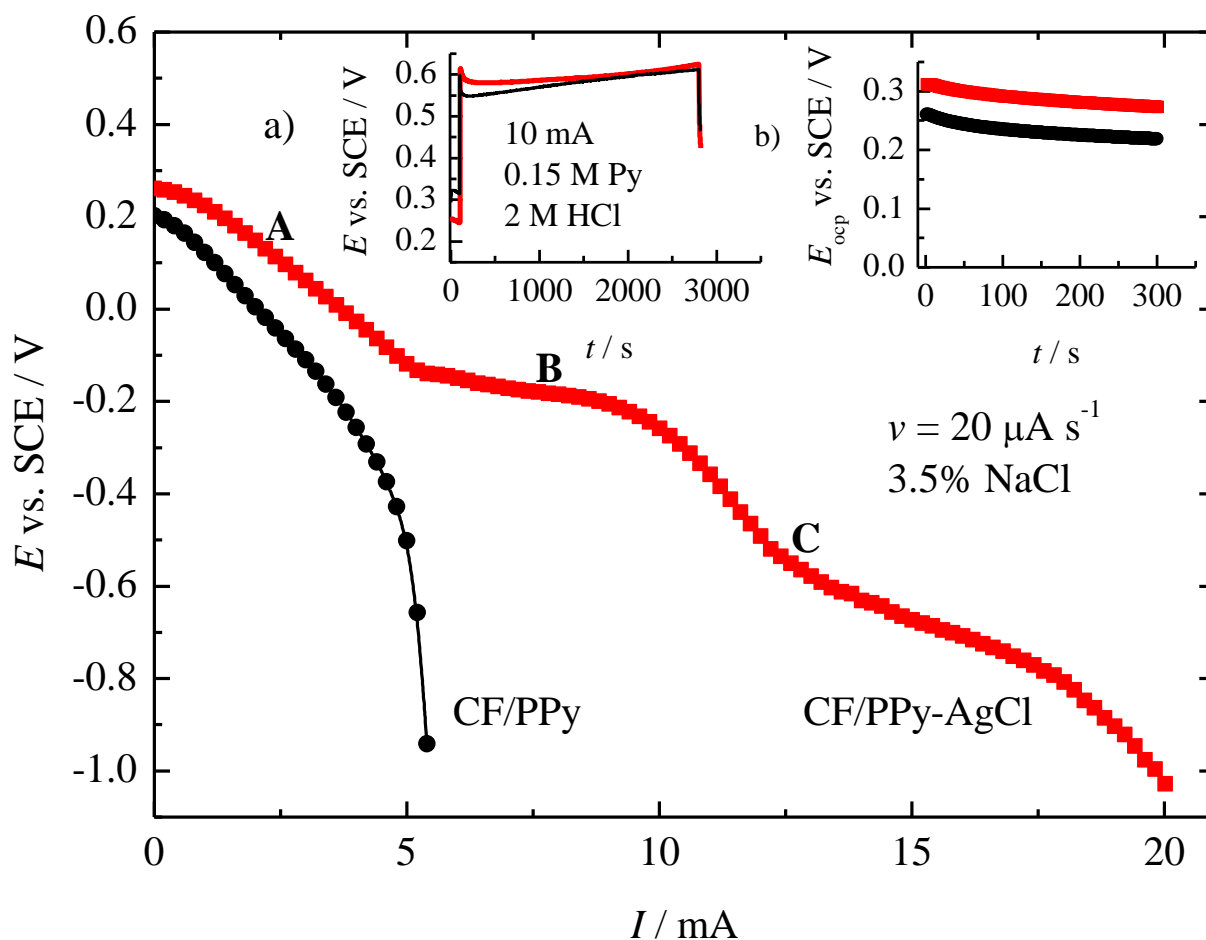


Takođe, u literaturi se mogu naći podaci koji govore da mala ciklizaciona stabilnost može biti i posledica načina sinteze PPy na CF. Pokazano je da PPy koji je elektrohemijski sintetisan na ugljeničnoj tkanini, na kojoj je primenom ciklične voltometrije izvedena funkcionalizacija, zadržava oko 70% kapacitivnosti nakon povećanja struje punjenja/praznjenja dvadeset puta sa 1 na 20 mA cm<sup>-2</sup>, dok PPy sintetisan na netretiranoj ugljeničnoj tkanini, zadržava svega 52% inicijalne kapacitivnosti pod istim uslovima [120]. Glavni uzrok povećanja ciklizacione stabilnosti, kako su autori istakli, je upravo funkcionalizacija površine CF, kojom se kroz uvođenje funkcionalnih grupa omogućava bolja kvašljivost. Pretpostavka da kiseonične funkcionalne grupe omogućavaju bolju interakciju Py monomera i ugljeničnih vlakana i time sprečavaju formiranje napred pomenute neiskorišćene zapremine, što za posledicu ima formiranje kompaktnog filma i veći kapacitet, je takođe testirana tokom izrade disertacije.

#### 4.4.3 Elektrohemijska karakterizacija elektrode CF/PPy-AgCl

Kako bi se ispitala pretpostavka da prisustvo AgCl može da spreči pad kapaciteta elektrode PPy/CF tokom ciklizacije, sintetisan je kompozitni materijal tako što je nakon galvanostatske sinteze PPy na CF primenom modifikovane SILAR metode formiran kompozit sa AgCl i elektrohemijsko ponašanje elektrode CF/PPy-AgCl je ispitivano u 3,5% NaCl, a dobijeni rezultati su analizirani u poređenju sa elektrodnom materijalom CF/PPy. Na dodatku a) slike 4.38 prikazane su galvanostatske krive elektrohemijske sinteze PPy na CF u 2 M HCl, pri čemu se istovremeno sa sintezom odigrava i proces dopovanja polipirolnog lanca hloridnim jonima prisutnim u elektrolitu u skladu sa jednačinom 4.5.

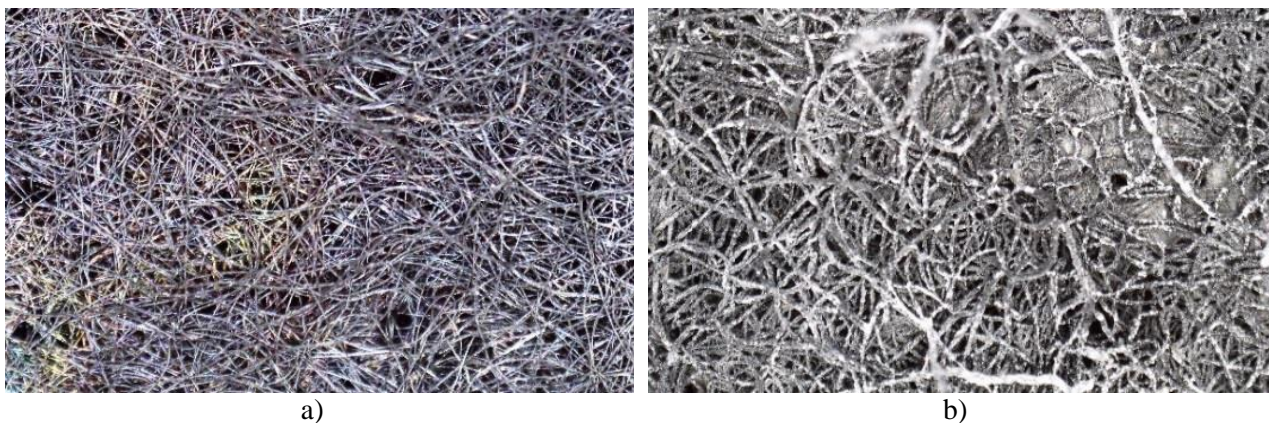
Nakon elektrohemijske sinteze i modifikacije srebro-hloridom elektrode su prebačene u elektrolit za karakterizaciju, 3,5% NaCl u kome su snimljeni potencijali otvorenog kola i rezultati su prikazani na dodatku b) slike 4.38. Važno je istaći da je potencijal elektrode modifikovane AgCl  $E_{ocp} \sim 0,3$  V vs. SCE i da je skoro 50 mV pozitivniji u odnosu na CF/PPy. Nakon stabilizacije potencijala otvorenog kola snimljene su galvanodinamičke katodne polarizacione krive elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl u rastvoru za karakterizaciju i rezultati su prikazani na slici 4.38, sa koje se može uočiti da elektroda CF/PPy poseduje relativno loše polarizacione karakteristike. Sa porastom jačine struje dolazi do konstantnog pada potencijala CF/PPy elektrode bez naglašenog platoa potencijala. Maksimalna vrednost struje koja se dobija u uslovima difuzije hloridnih jona u čvrstoj fazi kao što je već bilo istaknuto, iznosi  $\sim 5,5$  mA. Elektroda modifikovana srebro-hloridom pokazuje značajno bolje elektrohemijsko ponašanje. Nakon inicijalnog pada potencijala (deo A) elektrode koji je rezultat procesa dedopovanja polimernog lanca, može se uočiti prisustvo platoa potencijala  $\sim -0,2$  V vs. SCE kom odgovara opseg struja od 5 do 10 mA (deo B). Nakon platoa na  $\sim -0,2$  V vs. SCE, katodna polarizaciona kriva CF/PPy-AgCl menja oblik (C) koji je verovatno posledica istovremenog odigravanja difuziono kontrolisanog procesa redukcije AgCl do metalnog srebra u unutrašnjosti elektrodnog materijala (eng: *solid-state reduction of bulk AgCl*) i daljeg dedopovanja PPy. Sa slike se vidi da pri prihvatljivom potencijalu praznjenja od  $\sim -0,8$  V elektroda CF/PPy daje jačinu struje od 5 mA i podleže difuzionim ograničenjima, dok elektroda CF/PPy-AgCl pri istom naponu daje struju od 12 mA.



Slika 4.38. Galvanodinamička polarizaciona kriva elektroda CF/PPy i CF/PPy-AgCl ( $v = 20 \mu\text{A s}^{-1}$ ). Dodatak: a) Zavisnost potencijala od vremena tokom galvanostatske sinteze; b) Zavisnost potencijala otvorenog kola (OCP) tokom vremena u 3,5% NaCl.

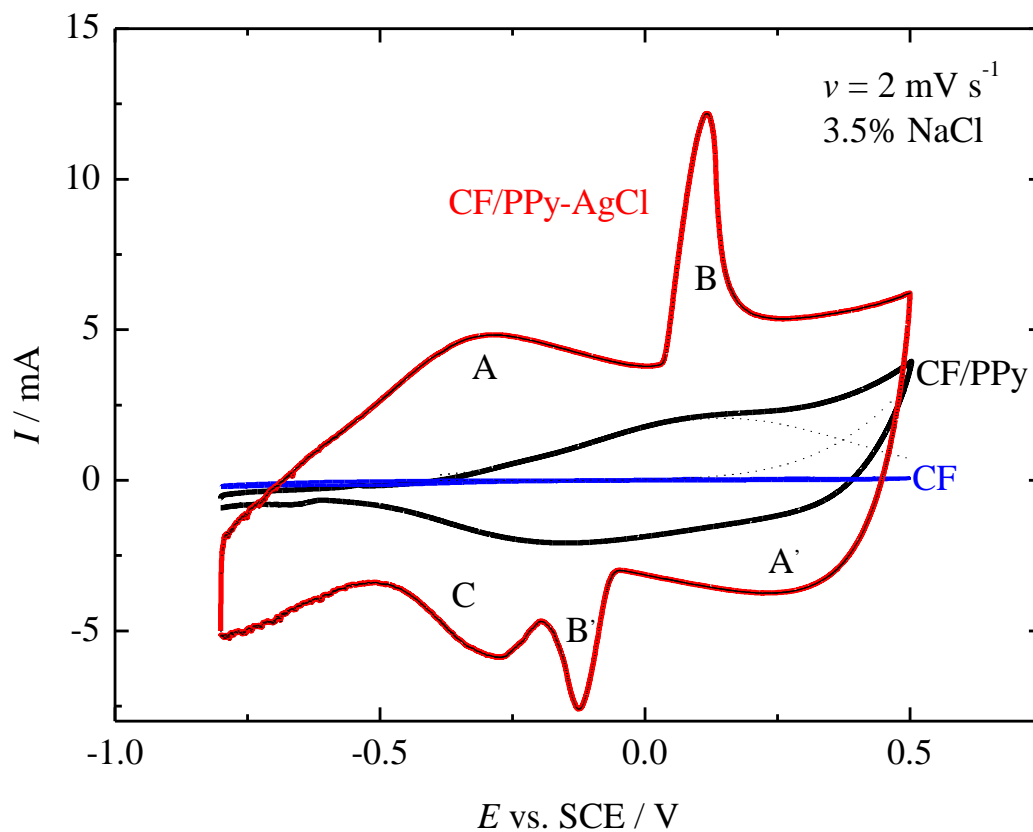
Može se izvesti zaključak na osnovu dobijene katodne polarizacione krive da prisustvo srebro-hlorida značajno utiče na elektrohemijsko ponašanje dobijenog kompozita, koji pokazuje značajno bolje strujno-naponske karakteristike u poređenju sa elektrodom CF/PPy.

Na slici 4.39a je prikazana mikrofotografija elektrode CF/PPy dok je pod b dat prikaz CF/PPy-AgCl elektrode. Sa slike 4.39b se jasno može uočiti formiranje taloga AgCl koji praktično pokriva sva ugljenična vlakna bez formiranja velikih globularnih struktura koje se dobijaju za slučaj direktnog taloženja AgCl na CF, čime je polazna pretpostavka da funkcionalizacija CF provodnim polimerom polipirolom može da spreči formiranje globularnih taloga AgCl i loš kontakt aktivnog materijala i nosača dokazana [11].



Slika 4.39. Mikrofotografije elektroda a) CF/PPy i b) CF/PPy-AgCl.

Na slici 4.40 su prikazani ciklični voltamogrami ispitivanih elektrodnih materijala. Kao što se sa slike vidi ciklični voltamogram CF se jedva uočava i može se zaključiti da CF praktično ne doprinosi elektrohemijskoj aktivnosti budući da je kapacitivna struja koju daje CF je  $\sim 10 \mu\text{A}$ .



Slika 4.40. Ciklični voltamogram elektroda CF/PPy, CF/PPy-AgCl i CF u 3,5% NaCl ( $v=2 \text{ mVs}^{-1}$ )

Uporednom analizom cikličnih voltamograma elektroda CF/PPy-AgCl i CF/PPy mogu se istaći dve bitne činjenice:

1. prisustvo jasno definisanih pikova na cikličnom voltamogramu elektrode CF/PPy-AgCl (B i B') koji se ne mogu uočiti za elektrodu CF/PPy su direktna potvrda uspešne modifikacije elektrode od polipirola srebro-hloridom,

2. značajno veći strujni odgovor i veća površina cikličnog voltamograma elektrode od CF/PPy-AgCl u celom ispitivanom opsegu potencijala u poređenju sa elektrodom CF/PPy direktno pokazuju da modifikacija polipirola srebro-hloridom značajno povećava kapacitet skladištenja naelektrisanja i doprinosi boljem elektrohemijskom ponašanju.

Ciklični voltamogram CF/PPy-AgCl jasno pokazuje složenost elektrohemijskog ponašanja hibridnog elektrodnog materijala koji se može posmatrati kao skup dva podsistema: polipirolnog i AgCl|Ag redoks sistema. Svakako, ne treba ispustiti iz vida i značajnu ulogu ugljeničnog nosača, CF, kao dodatne komponente, koja svojom razvijenom površinom značajno utiče na kontak PPy i AgCl i doprinosi poboljšanju procesa prenosa naelektrisanja. U anodnom delu cikličnog voltamograma uočava se najpre talas (A) koji odgovara početku reakcije dopovanja polimernog filma hloridnim jonima. Anodni pik (B) na potencijalima pozitivnijim od 0 V vs. SCE odgovara reakciji oksidacije srebra i formiranju srebro-hlorida. Uzimajući u obzir Dejviesovu emirijsku formulu (jednačina 4.28) može se odrediti koeficijent aktivnosti hloridnih jona koji za koncentraciju hloridnih jona od 0,6 M iznosi  $\gamma = 0,65$ .

$$\log \gamma(\text{Cl}^-) = -0,51 |z^2(\text{Cl}^-)| \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right) \quad (4.28)$$

*I*-jonska jačina rastvora,  
z- naelektrisanje jona.

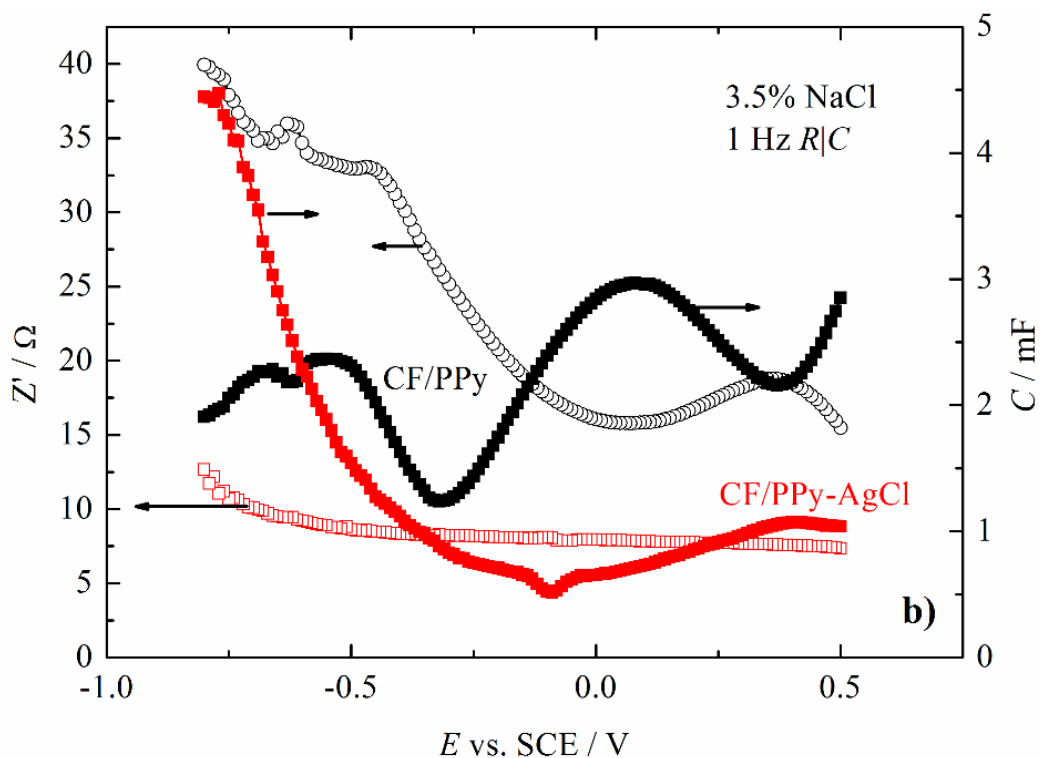
Zamenom vrednosti standardnog ravnotežnog potencijala  $E_r(\text{AgCl}|\text{Ag})$  od 0,799 V vs. SHE, proizvoda rastvorljivosti  $L_{sp}$  od  $1,8 \times 10^{-10} \text{ M}^2$  i izračunatog koeficijenta aktivnosti u jednačinu 4.14, kojom je dat izraz za ravnotežni potencijal elektrode AgCl|Ag, dobija se vrednost termodinamičkog ravnotežnog potencijala AgCl|Ag od  $\sim 0 \text{ V}$  vs. SCE ( 0,247 vs. SHE), što je u skladu sa datim cikličnim voltamogramom elektrode.

$$E_r(\text{AgCl}|\text{Ag}) = E_r^0(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{2,3RT}{F} \log L_{sp} - \frac{2,3RT}{F} \log a(\text{Cl}^-) \quad (4.14)$$

U katodnom delu cikličnog voltamograma CF/PPy-AgCl elektrode široki talas (A') koji se javlja u opsegu potencijala od 0,5 do  $\sim 0 \text{ V}$  vs. SCE odgovara inicijalnom dedopovanju polipirolnog lanca, dok oštar pik (B') na potencijalima nižim od 0 V odgovara redukciji srebro-hlorida do srebra. Prisustvo još jednog pratećeg pika (C) se verovatno može objasniti istovremenim odigravanjem reakcije dedopovanja i redukcijom AgCl po dubini materijala

Uporedni prikaz cikličnih voltamograma sintetisanih elektroda ukazuje na fundamentalnu ulogu srebro-hlorida na elektrohemijsko ponašanje kompozitne elektrode. Prisustvo srebro-hlorida dovodi do odigravanja faradejskih reakcija a takođe, i do povećanja površine koja je u kontaktu sa elektrolitom što rezultuje povećanjem kapacitivnosti dvojnog sloja. Zbirni efekat dva napred pomenuta fenomena je višestruko veći kapacitet za skladištenje naelektrisanja koji se ogleda u većem strujnom odgovoru elektrode CF/PPy-AgCl u celom opsegu ispitivanog potencijala u poređenju sa elektrodom CF/PPy.

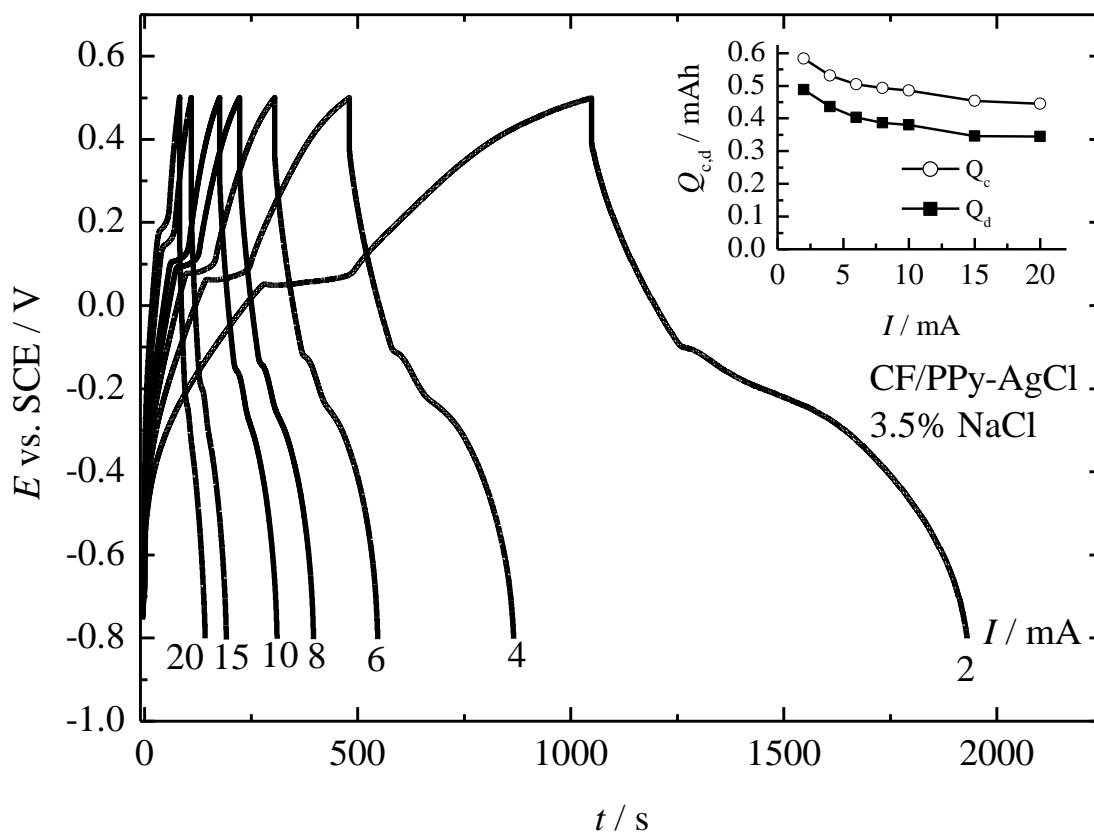
Na slici 4.41 data je zavisnost realnog dela impedanse i kapacitivnosti pri 1 Hz u funkciji potencijala za oba elektrodna materijala tokom pražnjenja od početnog potencijala od 0,5 V vs. SCE.



Slika 4.41. Zavisnost realnog dela impedanse  $Z'$  i kapaciteta  $C$  elektroda PPy/CF i PPy/CF-AgCl od potencijala u 3,5 % NaCl.

Sa slike 4.41 se vidi da za elektrodu CF/PPy na pozitivnijim potencijalima vrednost realnog dela impedanse iznosi  $\sim 16 \Omega$  i da potom na negativnijim potencijalima dolazi do brzog rasta realnog dela impedanse, koja pri potencijalu od  $-0,85 \text{ V}$  vs SCE ima vrednost od čak  $\sim 40 \Omega$ . Drastičan porast impedanse elektrode CF/PPy je posledica odigravanja reakcije dedopovanja PPy čime se metalni karakter polipirolnog lanca menja i elektroda se ponaša kao izolatorski materijal. Sa druge strane, elektroda CF/PPy-AgCl se karakteriše sasvim drugačijim ponašanjem i kao što se sa iste slike vidi vrednost impedanse elektrode je značajno manja u odnosu na CF/PPy elektrodu. U gotovo celom ispitivanom opsegu potencijala vrednost realnog dela impedanse je  $\sim 10 \Omega$ . Ovakvi rezultati ukazuju na značajnu ulogu AgCl na provodnost kompozitnog materijala. Sinergizam u provodnosti dopovanog polipirola na visokim potencijalima i Ag na nižim vrednostima doprinosi značajno manjoj impedansi sistema CF/PPy-AgCl u odnosu na CF/PPy. Kapacitivnost elektrode CF/PPy-AgCl u opsegu potencijala od  $0,5 \text{ V}$  do  $-0,1 \text{ V}$  ima vrednost od 1 do  $0,5 \text{ mF}$ . Na potencijalima negativnijim od  $-0,1 \text{ V}$  vs. SCE može se uočiti značajan rast kapacitivnosti do  $4,5 \text{ mF}$ , najverovatnije kao posledica formiranja čestica srebra razvijene površine.

Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy-AgCl snimljene u opsegu jačine struje od 2 do  $20 \text{ mA}$ , za vrednost prekidnog potencijala punjenja od  $0,5 \text{ V}$  i pražnjenja od  $-0,85 \text{ V}$  u 3,5% rastvoru NaCl, prikazane su na slici 4.42, sa koje se vidi da karakteristike punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy-AgCl ne odgovaraju ni čisto kapacitativnom materijalu, jer se ne dobija oblik trougaone zavisnosti, ali ni akumulatorskim materijalima, budući da nema jasno izraženih platoa potencijala [142].



Slika 4.42. Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy-AgCl u 3,5% rastvoru NaCl. Dodatak: Zavisnost kapaciteta pražnjenja i punjenja od primenjene struje.

U početku se na galvanostatskoj krivoj uočava kapacitativni odgovor, a potom se on menja u ponašanje koje odgovara akumulatorskim elektrodnim materijalima [7]. Izgled galvanostatskih krivih je očekivan, s obzirom da sintetisani elektrodni materijal predstavlja kombinaciju tri materijala sa različitim elektrohemijskim mehanizmima skladištenja naelektrisanja. CF poseduje kapacitivni mehanizam [20,45], ponašanje polipirola i drugih elektroprovodnih polimera se u literaturi definiše kao pseudokapacitivno [77,101,142], dok je AgCl|Ag sa dominantno faradejskim ponašanjem.

Ista slika 4.42 pokazuje da se punjenje elektrode odvija u oblasti potencijala  $\sim -0,5$  V do oko 0,50 V, sa kratkim platoom na potencijalu pozitivnijem od 0 V prema SCE; koji odgovara reakciji oksidacije srebra do srebro-hlorida, dok se pražnjenje odvija u oblasti potencijala od 0,5 V do  $-0,8$  V. Na krivoj pražnjenja se može uočiti promena nagiba na oko  $-100$  mV koja verovatno odgovara istovremenom odigravanju reakcije redukcije srebro-hlorida do srebra i difuzije jona srebra u čvrstoj fazi. Na osnovu krivih punjenja/pražnjenja određeni su kapaciteti punjenja/pražnjenja elektrode CF/PPy-AgCl i rezultati su prikazani na dodatku slike 4.42 u vidu zavisnosti kapaciteta punjenja/pražnjenja od jačine struje. Porastom jačine struje punjenja/pražnjenja dolazi do pada kapaciteta, kao i kod elektrode CF/PPy, ali su kapaciteti i punjenja i pražnjenja CF/PPy-AgCl znatno veći. Pad kapaciteta sa porastom jačine struje verovatno se može pripisati difuzionim ograničenjima reakcija dopovanja/dedopovanja polipirola s jedne strane i faznim transformacijama sistema AgCl|Ag.

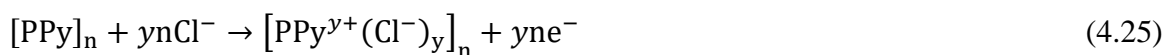
#### 4.4.4 Elektrohemijsko ponašanje ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl

Slika 4.43 prikazuje ponašanje sistema AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl pri punjenju/praznjenju u opsegu jačina struja od 2 do 20 mA. Kao i za slučaj ćelije bazirane na CF/PPy elektrodi, pri snimanju galvanostatskih kriva legura magnezijuma AZ63 je korišćena kao kvazi-referentna elektroda, čime se usled male polarizacije, izmerene vrednosti potencijala mogu aproksimirati naponom ćelije. Punjenje ćelije odvija se u opsegu od ~ 0,8 V do 2,05 V, dok se pražnjenje odvija u opsegu od 1,9 V do 0,7 V. Prisustvo platoa napona tokom punjenja na oko ~1,5–1,7 V i između 1,45–1,25 V tokom pražnjenja ukazuje na značajnu ulogu i uticaj AgCl na elektrohemijsko ponašanje ispitivane elektrode.



Slika 4.43. Krive punjenja/praznjenja ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl. Dodatak: Zavisnost kapaciteta punjenja/praznjenja ćelije od jačine struje

Reakcije koje se odvijaju tokom punjenja ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl: na pozitivnoj elektrodi su:

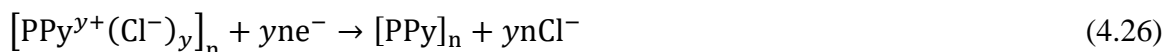


a na negativnoj elektrodi:

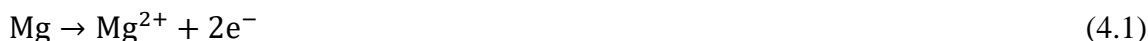


Reakcije koje se odvijaju tokom pražnjenja su:

na pozitivnoj elektrodi:



a na negativnoj elektrodi:



Vrednosti dobijenih kapaciteta punjenja/praznjenja prikazani su na dodatku slike 4.43. Za primenjene jačine struje od 2 mA do 20 mA, kapacitet praznjenja ćelije opada od 0,5 mAh do 0,35 mAh. Važno je istaći da je kapacitet praznjenja ćelije gotovo tri puta veći od kapaciteta ćelije sa CF/PPy kao pozitivnom elektrodom.

Efikasnost iskorišćenja kapaciteta opada sa porastom jačine struje od 84% do 78%, dok je za ćeliju sa CF/PPy uočen porast efikasnost iskorišćenja kapaciteta sa porastom jačine struje.

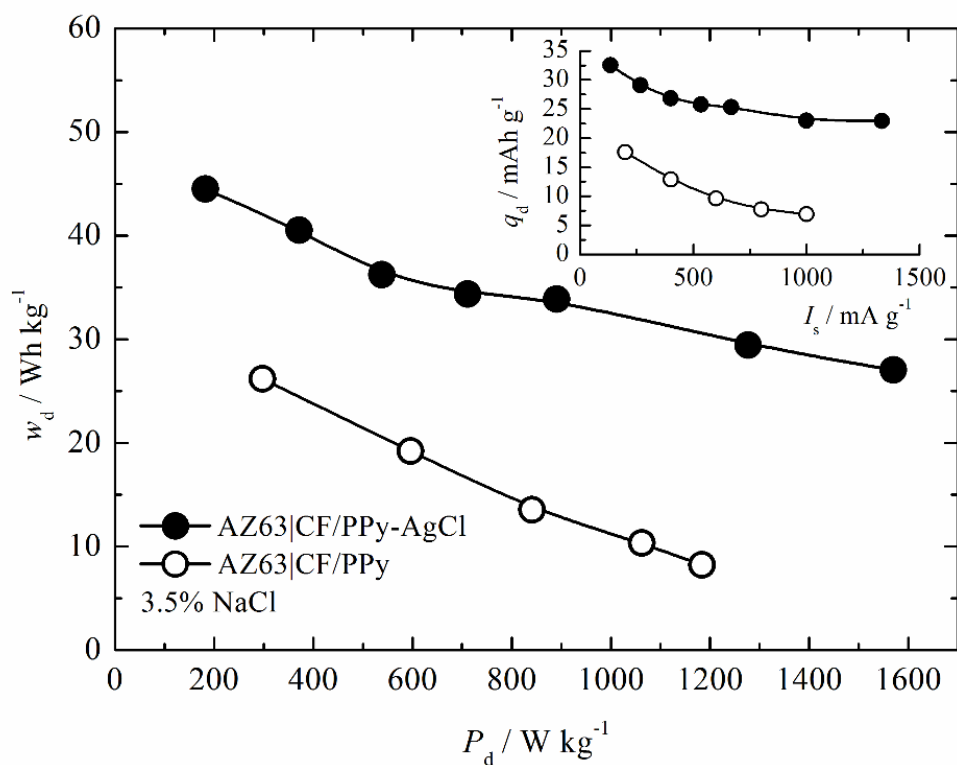
Primenom Faradejevog zakona i uz korišćenje dobijenih vrednosti kapaciteta praznjenja elektrode CF/PPy-AgCl (jednačina 4.19) odgovarajuće mase rastvorenog magnezijuma su u opsegu od 0,22 mg do 0,16 mg i iznose manje od 1% mase pozitivne elektrode:

$$m_{\text{Mg}} = Q_d \frac{M(\text{Mg})}{2F} \quad (4.19)$$

Primenom jednačine 4.27 određene su vrednosti specifične struje za ćeliju AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl u opsegu od 0,133 A g<sup>-1</sup> do 1,33 A g<sup>-1</sup> i na dodatku slike 4.44 prikazana je zavisnost specifičnih kapaciteta praznjenja ćelija AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl (crni kružići) i AZ63|NaCl|CF/PPy (beli kružići) u funkciji specifične struje.

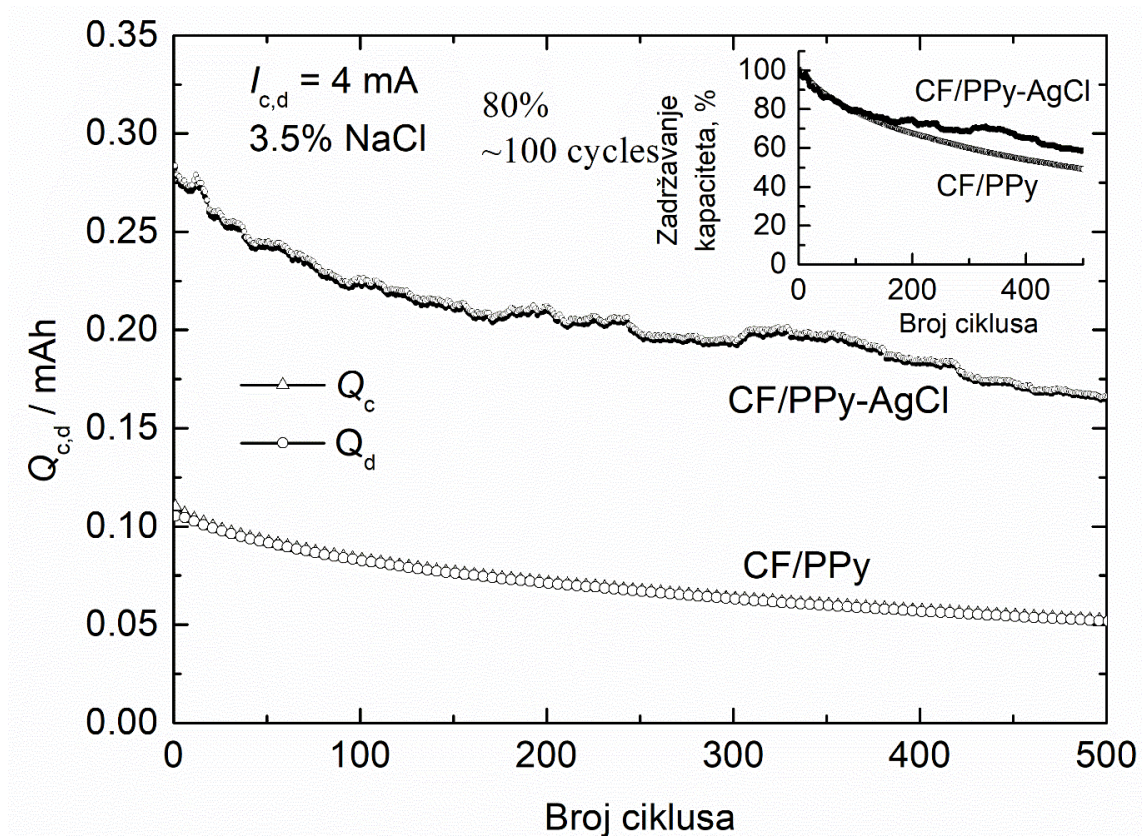
Integracijom galvanostatskih krivih sa slike 4.43 i primenom jednačina 4.23 i 4.24 određene su vrednosti specifične energije i snage ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl i rezultati su prikazani na slici 4.44. Energetske karakteristike ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy su takođe prikazane na istoj slici koja nedvosmisleno pokazuje da se sistem sa elektrodom CF/PPy-AgCl karakteriše većom i specifičnom energijom i snagom u poređenju sa ćelijom AZ63|NaCl|CF/PPy. Vrednosti specifične energije ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl su u opsegu od 45 do 27 Wh kg<sup>-1</sup> i predstavljaju relativno niske vrednosti za akumulatorske sisteme. Dobijene skromne vrednosti za specifičnu energiju su verovatno posledica malog iskorišćenja aktivne mase PPy. Potencijalno rešenje za veći energetski sadržaj sistema bi verovatno bilo taloženje veće mase PPy ili prefunkcionalizacija CF kako bi se spečilo formiranje „neiskorišćene zapremine“. Međutim, specifična snaga ćelije AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl dostiže vrednost od 1600 W kg<sup>-1</sup>, mnogo veću vrednost od klasičnih akumulatorskih sistema [5,6] čime se ispitivani sistem može klasifikovati u grupu superkabaterija [5].





Slika 4.44. Ragonov dijagram ćelija AZ63|NaCl|CF/PPy i AZ63|NaCl|CF/PPy-AgCl dobijen na osnovu aktivne mase elektroda. Dodatak: Zavisnost specifičnog kapaciteta ćelija od specifične struje.

Kako bi se ispitala hipoteza da prisustvo hidrofilnog AgCl može poboljšati ciklizacione osobine elektrode CF/PPy, elektroda CF/PPy – AgCl je ciklizirana pod istim uslovima: u vodenom rastvoru 3,5% NaCl pri jačini struje od 4 mA i rezultati su prikazani na slici 4.45 zajedno sa rezultatim dobijenim za CF/PPy elektrodu, dok je na dodatku slike 4.45 dat prikaz zadržavanja kapaciteta elektrodnih materijala tokom cikliziranja. Iako se modifikacija elektrode AgCl odrazila pozitivno na povećanje kapaciteta, ciklizacione osobine elektrode nisu značajnije poboljšanje prisustvom AgCl. Elektroda CF/PPy-AgCl ima malo manji pad kapaciteta tokom ~ 150 ciklusa u odnosu na CF/PPy, ali nakon 500 ciklusa obe elektrode gube oko ~ 40% inicijalnog kapaciteta.



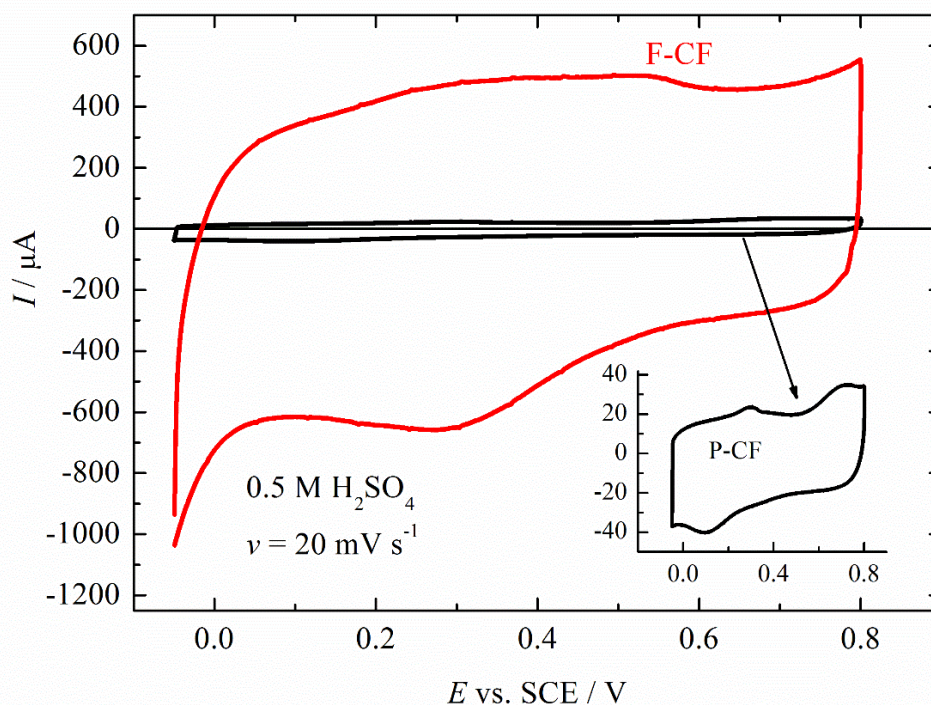
Slika 4.45. Ciklizaciono ponašanje elektroda CF/PPy CF/PPy – AgCl u vodenom rastvoru 3,5 % NaCl, pri jačini struje punjenja/pražnjenja od 4 mA. Dodatak: Zadržavanje kapaciteta tokom cikliziranja.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka može se izvesti zaključak da modifikacija elektrode CF/PPy srebro-hloridom dovodi do povećanja kapaciteta, specifične energije i snage sistema sa AZ63 legurom. Međutim, pretpostavka o unapređenju ciklizacionih osobina kroz uvođenje AgCl i mogućem sprečavanju nukleofilnih napada na polimerni lanac, pokazala se neispravnom. Stoga je pri daljoj izradi doktorske disertacije testirana druga hipoteza da prefunkcionalizacija CF može rezultirati većim kapacitetom elektrode i boljim ciklizacionim ponašanjem.

#### 4.5 Uticaj prefunkcionalizacije CF na elektrohemijsko ponašanje elektrode PPy

Kako bi se otklonio nedostatak elektroda na bazi polipirola i CF u vidu male vrednosti inicijalnog kapaciteta testirana je hipoteza da funkcionalizacija površine ugljeničnog nosača koja podrazumeva uvođenje defekata i kiseoničnih grupa može da se odrazi na bolju adsorpciju polipirolnih monomera na nosaču u prvim stupnjevima elektrohemijske sinteze i time na dobijanje kompaktnijeg polimernog filma. Funkcionalizacija površine CF ostvarena je ekološki prihvatljivim 6% komercijalnim rastvorom natrijum-hipohlorita. Najpre su upoređene elektrohemijske i električne karakteristike funkcionalizovanog i nefunkcionalizovanog CF, a potom i elektrohemijske osobine sistema na bazi ugljenične tkanine i polipirola.

Elektrohemijsko ponašanje nefunkcionalizovane (P – CF) i funkcionalizovane (F – CF) ugljenične tkanine ispitivano je u vodenom rastvoru 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i na slici 4.46. su prikazani ciklični voltamogrami elektroda snimljeni pri brzini promene potencijala od  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . U poređenju sa P – CF ugljenična tkanina oksidovana natrijum-hipohloritom pokazuje značajno veći strujni odgovor i bolju sposobnost skladištenja naelektrisanja koja se ogleda u značajno većoj površini cikličnog voltamograma F – CF u poređenju sa P – CF. Kao što se sa slike 4.46 vidi elektroda F – CF pokazuje pseudokapacitivno ponašanje u datom opsegu potencijala, koje je verovatno rezultat prisustva funkcionalnih grupa na površini aktivirane ugljenične tkanine [168]. Integracijom cikličnih voltamograma sa slike 4.46 određena je ukupna količina skladištenog naelektrisanja elektrode F – CF od  $\sim 10,6 \mu\text{Ah}$  što je skoro 19 puta veća vrednost u odnosu na P – CF ( $0,55 \mu\text{Ah}$ ).

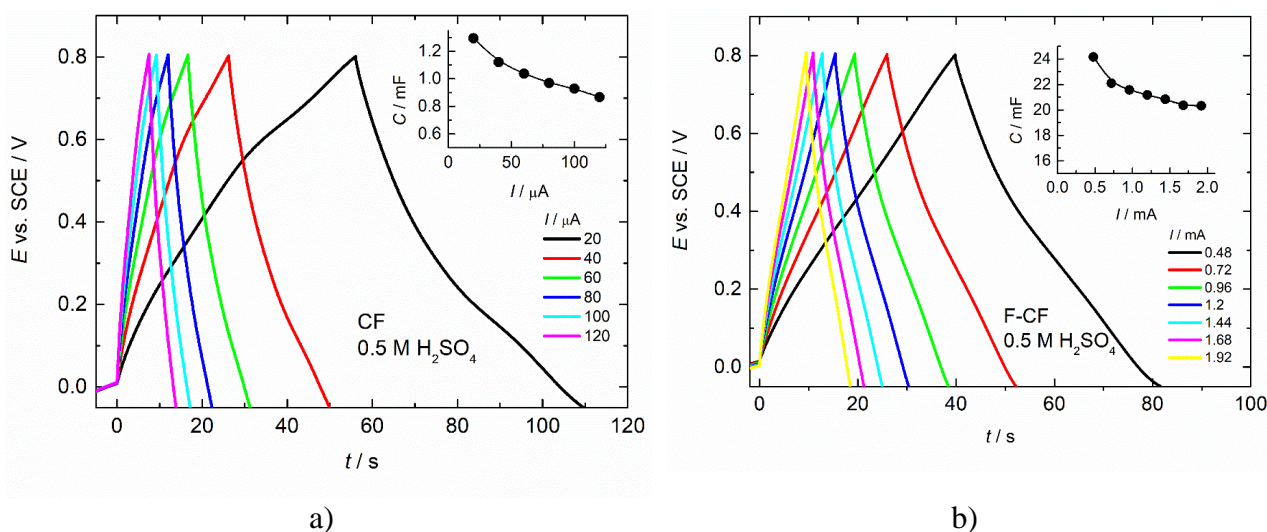


Slika 4.46. Ciklični voltamogrami elektroda F – CF i P – CF u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Povećana elektrohemijska aktivnost F – CF koja se ogleda u značajno većem kapacitetu skladištenja naelektrisanja koje je dobijeno snimanjem cikličnih voltamograma u poređenju sa P – CF se može pripisati uvođenju kiseoničnih funkcionalnih grupa [54]. Dokazano je da primena različitih

metoda koje dovode do uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa poput karbonilnih, karboksilnih, ili hidrokislnih na površini ugljenične tkanine dovodi do višestrukog povećanja elektrohemijske aktivnosti u poređenju sa nefunkcionalizovanim ugljeničnim materijalima [45,47–49,54,169,170]. Prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa dovodi do rasta broja redoks-aktivnih mesta na površini elektrode koja mogu da olakšaju adsorpciju elektroaktivnih vrsta i time dovedu do povećanja elektrohemijske aktivnosti [54]. Takođe, njihovo prisustvo može potencijalno da dovede do bolje kvašljivosti materijala čime je omogućeno brže prodiranje elektrolita i time poboljšanje kinetike reakcije [54].

Bolje elektrohemijsko ponašanje elektrode F – CF u odnosu na P – CF takođe je potvrđeno i snimanjenem galvanostatskih krivih prikazanih na slici 4.47. Elektrohemijsko ponašanje elektrode P – CF je ispitivano galvanostatskom metodom u opsegu jačina struje od 20 do 120  $\mu\text{A}$ , dok je opseg struja za elektrodu F – CF bio značajno veći od 0,48 do 1,92 mA. Slika 4.47, kao i ciklični voltamogrami na slici 4.46, pokazuje da je elektrohemijska aktivnost elektrode F – CF značajno veća u poređenju sa P – CF elektrodom, tako na primer, pražnjenje elektrode P – CF jačinom struje od 40  $\mu\text{A}$  traje oko 50 s, dok se isto vreme pražnjenja za elektrodu F – CF postiže pri jačini struje od 720  $\mu\text{A}$ , što je ekvivalentno povećanju aktivnosti 18 puta. Sa galvanostatskih krivih datih elektroda određene su vrednosti kapacitivnosti i njihova zavisnost je prikazana na dodacima slike 4.47a za elektrodu P – CF i 4.47b za elektrodu F – CF. Kapacitivnosti elektrode P – CF se povećanjem jačine struje od 20 do 120  $\mu\text{A}$  smanjuju od vrednosti 1,29 do 0,87 mF, dok se za elektrodu F – CF kapacitivnosti nalazi u opsegu od 24 do 20,3 mF. Elektroda F – CF pri 24 puta većim strujama pražnjenja daje oko 12 puta veću kapacitivnost u odnosu na elektrodu P – CF, što je nedvosmislena potvrda o većoj elektrohemijskoj aktivnosti elektrode F – CF.

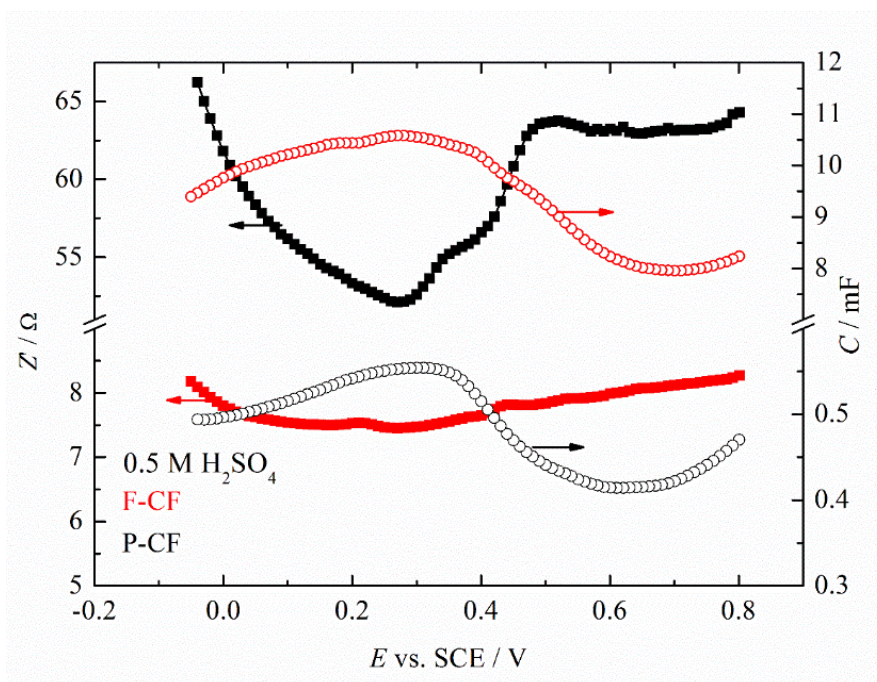


Slika 4.47. Krive punjenja/pražnjenja elektrode a) P – CF, b) F – CF. Dodatak na slikama a) i b): Zavisnost kapacitivnosti elektroda od jačine struje.

U cilju kvalitativnog poređenja električnih karakteristika elektroda P – CF i F – CF primenom Mott – Schottky analize određena je zavisnost realnog dela impedanse ( $Z'$ ) i kapacitivnost elektroda (C) od potencijala na 1 Hz tokom pražnjenja sa korakom od 10 mV uz korišćenje R|C kola. Rezultati analize su prikazani na slici 4.48. Vrednosti impedanse elektrode P – CF se značajno menja pri pražnjenju i kreće se u opsegu od 60 - 55  $\Omega$ , dok je sa druge strane impedansa elektrode F – CF pod istim uslovima približno konstantna i ima značajno manju vrednost od  $\sim 7 \Omega$ . Rezultati Mott – Scottky analize pokazuju da ja provodnost CF značajno poboljšana aktiviranjem rastvorom natrijum-hipohlorita. Bolja provodnost se verovatno može objasniti manjom kontaktnom otpornošću ugljeničnih vlakana nakon aktiviranja. Takođe, veća kapacitivnost elektrode F – CF je verovatno

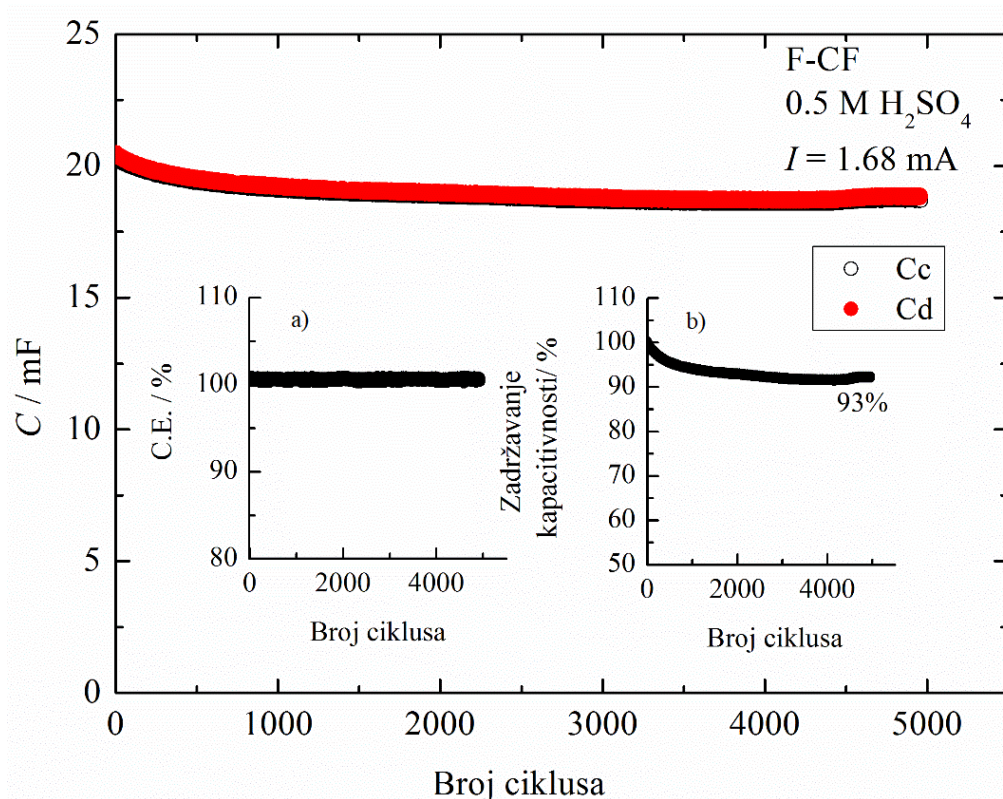


posledica prisustva kiseoničnih funkcionalnih grupa na aktiviranoj ugljениčnoj tkanini koja služe kao redoks centri na kojima je adsorpcija anjona / katjona olakšana, čime je povećana pseudokapacitivna komponenta skladištenja naelektrisanja funkcionalizovane elektrode [45,47,55].



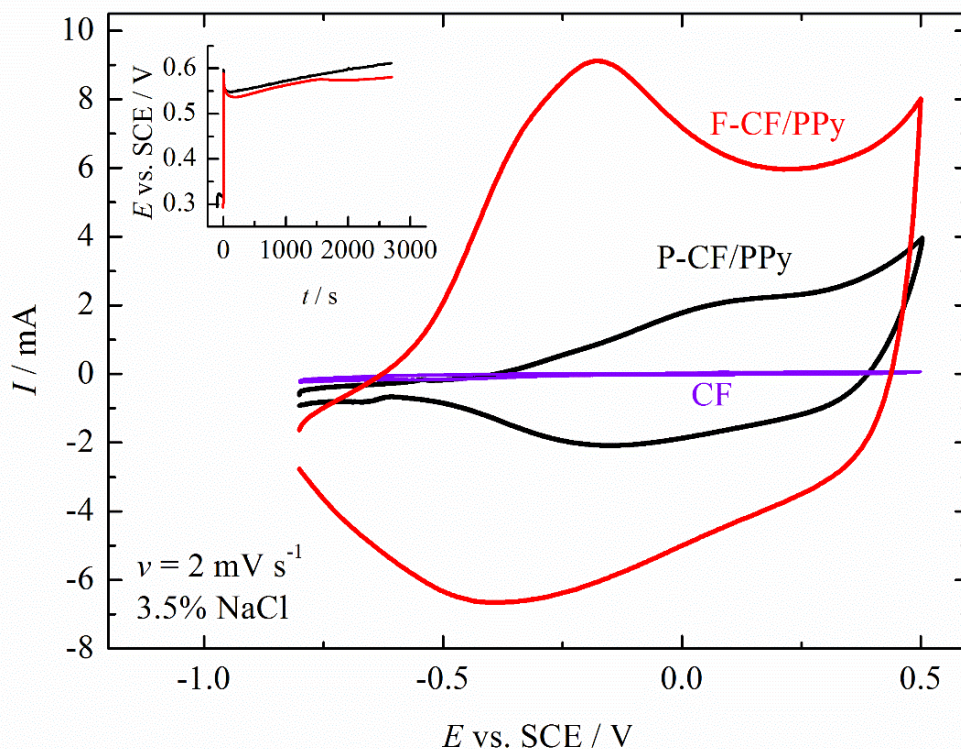
Slika 4.48. Zavisnost realnog dela impedanse ( $Z'$ ) i kapacitivnost ( $C$ ) elektroda P – CF i F – CF od potencijala na 1 Hz tokom pražnjenja sa korakom od 10 mV uz korišćenje R|C kola.

Ponašanje elektrode F – CF pri ciklizaciji ispitano je u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem elektrode jačinom struje od 1,68 mA i rezultati su prikazani na slici 4.49, koja pokazuje dobro ciklizaciono ponašanje elektrode uz malo opadanje kapacitivnosti na 93% inicijalne vrednosti nakon 5000 ciklusa (dodatak b na slici 4.49) koje je verovatno posledica degradacije funkcionalnih grupa na površini elektrode [54], dok je efikasnost iskorišćenja kapacitivnosti nakon 5000 ciklusa 100% (dodatak a na slici 4.49).



Slika 4.49. Ciklizaciono ponašanje elektrode F – CF pri jačini struje  $I = 1,68$  mA u  $0,5$  M  $H_2SO_4$ . Dodatak: a) Efikasnost iskorišćenja kapaciteta, b) Zadržavanje kapacitivnosti.

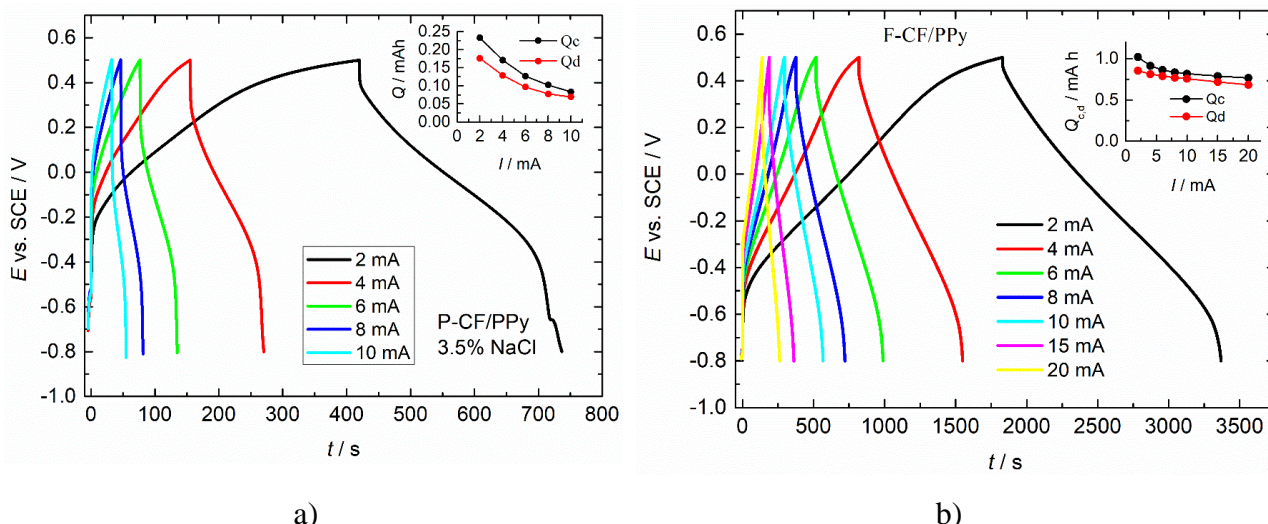
Nakon elektrohemijškog i električnog ispitivanja uticaja aktivacije ugljenične tkanine rastvorom natrijum-hipohlorita i dobijenih boljih elektrohemijških i električnih parametara date elektrode u poređenju sa neaktiviranom ugljeničnom tkaninom, ispitan je uticaj aktivacije CF na elektrohemijško taloženje PPy. Kao što je u eksperimentalnom radu navedeno, pod istim uslovima kao i na hemijski netretiranom CF elektrohemijški je nataložen polipirol na funkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini i na dodatku slike 4.50. prikazane su galvanostatske krive sinteze polipirola na P – CF (crna linija) i F – CF (crvena linija) koje pokazuju zanemarljivo odstupanje. Na slici 4.50, prikazan je ciklični voltamogram F – CF/ PPy, P – CF/ PPy i čistog CF u 3,5% NaCl pri brzini promene potencijala od  $\nu = 2$  mV  $s^{-1}$ . Sa slike 4.50, se vidi da se uticaj supstrata, CF, na ukupni kapacitet elektroda može zanemariti. Na osnovu rezultata ciklične voltametrije može se zaključiti da aktivacija ugljenične tkanine i potom funkcionalizacija polipirolom ima presudnu ulogu na povećanje kapaciteta elektrode. Kao što se sa date slike vidi elektroda F – CF/ PPy se karakteriše višestruko većim kapacitetom u poređenju sa elektrodom P – CF/ PPy što se ogleda u značajno većoj površini cikličnog voltamograma. Takođe, ciklični voltamogrami elektroda prikazani na slici 4.50, ukazuju da reakcija dopovanja elektrode F – CF/ PPy započinje na nižim potencijalima u poređenju sa P – CF/PPy što govori da je energija aktivacije smanjena i da je kinetika reakcije dopovanja/dedopovanja PPy poboljšanja aktivacijom ugljenične tkanine [45].



Slika 4.50. Ciklični voltamogrami elektroda F – CF/ PPy, P – CF/ PPy i CF u 3,5% NaCl,  $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . Dodatak: Galvanostatske krive sinteze polipirola na F – CF i P – CF elektrodama.

Bolje elektrohemijsko ponašanje elektrode F – CF/ PPy je potvrđeno snimanjem galvanostatskih krivih elektroda u rastvoru za karakterizaciju i rezultati su prikazani na slici 4.51a za elektrodu P – CF/ PPy i 4.51b za elektrodu F – CF/ PPy, dok su na dodacima slike 4.51a i b date zavisnosti kapaciteta punjenja i pražnjenja datih elektroda u funkciji jačine struje. Slike 4.51 a i b pokazuju da je kapacitet elektrode F – CF/PPy gotovo 4 puta veći u poređenju sa elektrodom P – CF/ PPy. Takođe, sa dodataka na slikama 4.51a i b, na kojima je data zavisnost kapaciteta punjenja/pražnjenja elektroda od jačine struje se vidi da su kapaciteti pražnjenja/punjenja elektrode F – CF/ PPy pod manjim uticajem jačine struje u poređenju sa elektrodom P – CF/ PPy za koju se opaža značajno veći pad kapaciteta sa povećanjem jačine struje.



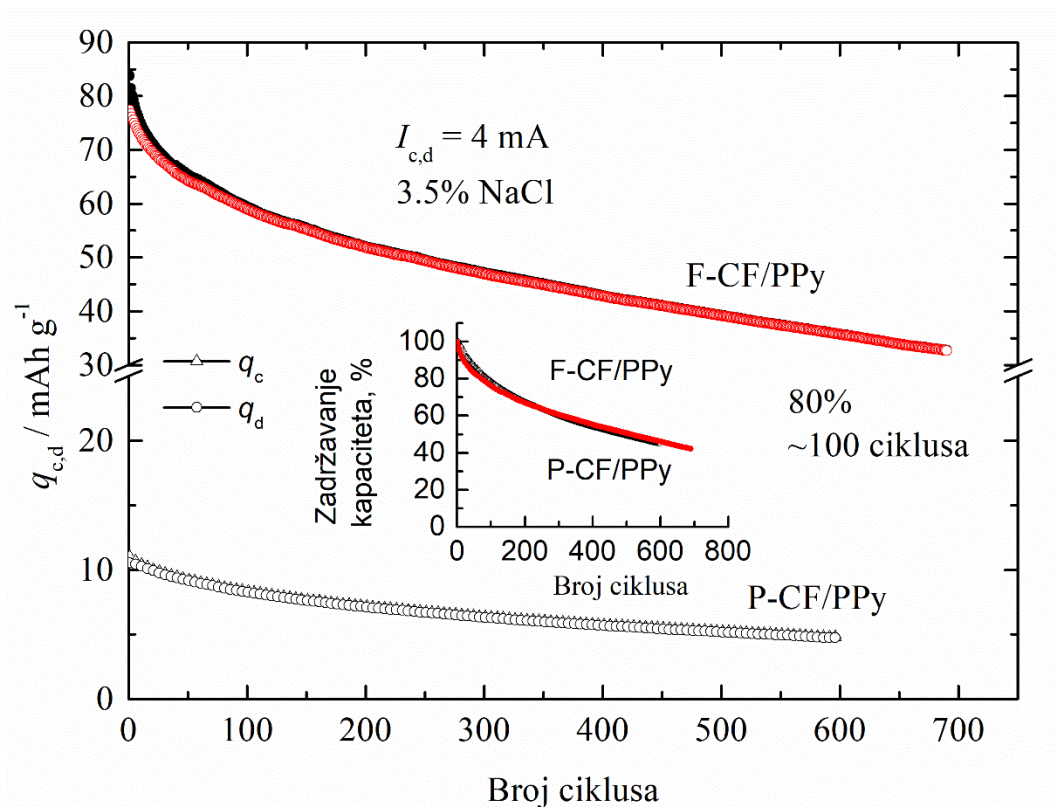


Slika 4.51. Galvanostatske krive punjenja/pražnjenja elektrode a) P – CF/ PPy i b) F – CF/ PPy.

Na osnovu rezultata ciklične voltametrije i galvanostatskog punjenja/pražnjenja elektroda P – CF/ PPy i F – CF/ PPy može se izvesti zaključak da je funkcionalizacija uspešna sa aspekta povećanja inicijalnog kapaciteta i elektrohemijskog ponašanja elektrodnog materijala.

Ciklizacione osobine elektroda F – CF/ PPy i P – CF/ PPy su ispitivane u 3,5% rastvoru NaCl primenom galvanostatskog cikliziranja jačinom struje od 4 mA i rezultati su dati na slici 4.52, dok je na dodatku prikazana zavisnost zadržavanja inicijalnog kapaciteta elektroda tokom cikliziranja. Sa slike 4.52, se vidi da iako se elektroda F – CF/ PPy karakteriše većim inicijalnim kapacitetom, obe elektrode pokazuju gotovo identičan trend pada kapaciteta na ~ 80% inicijalne vrednosti nakon 100 ciklusa. Na osnovu ovog eksperimenta se može odbaciti hipoteza da podloga utiče na mehanizam degradacije PPy i da je on dominantno uslovljen anodnom granicom potencijala.

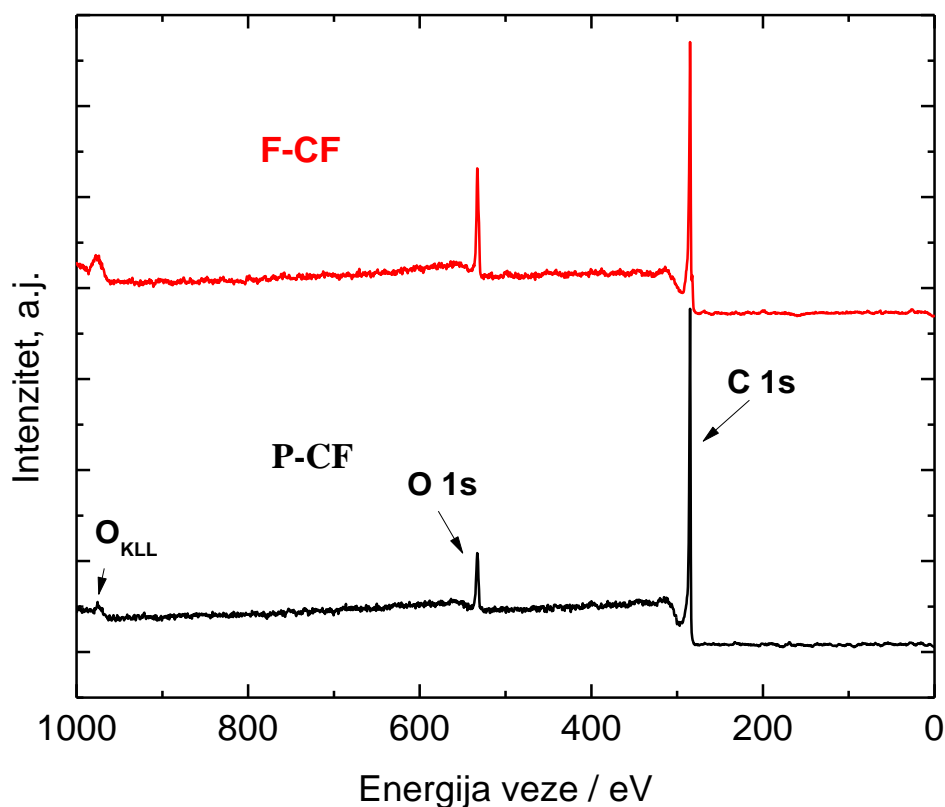




Slika 4.52. Ponašanje elektroda F-CF/PPy i P-CF/PPy tokom ciklizacije jačinom struje  $I_{c,d} = 4$  mA u 3,5% NaCl. Dodatak: Zadržavanje kapaciteta elektroda tokom cikliziranja.

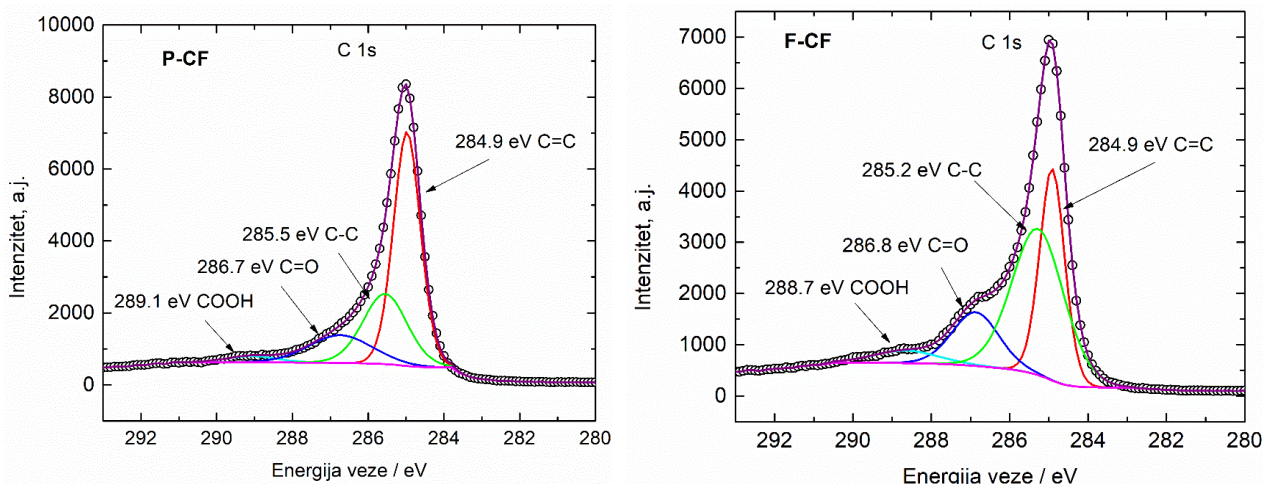
Kako bi se objasnile razlike u elektrohemijском ponašanju elektroda P – CF i F – CF i njihovim kompozitima sa PPy, sintetisani elektrodni materijali su ispitivani fotoelektronskom spektroskopijom X zraka (XPS), skenirajućom elektronskom mikroskopijom i određivanjem ugla kvašenja.

Hemijska karakterizacija površine elektroda P – CF i F – CF je ostvarena površinski osjetljivom metodom fotoelektronske spektroskopije X zraka (XPS) kako bi se stekli uvidi o uticaju aktivacije površine nosača na elektrohemijско ponašanje sintetisanih elektrodni materijala i na slici 4.53 dati su pregledni spektri elektroda F – CF i P – CF. Pregledni spektri obe elektrode sadrže C 1s i O 1s linije kao što je i očekivano. Kvantitativnom analizom je određen atomski udeo ugljenika i kiseonika za elektrodu P – CF od 91,8% i 8,2%, redom. Nakon tretiranja ugljениčne tkanine natrijum-hipohloritom procentni sastav kiseonika se znatno povećao i kvantitativna analiza je pokazala da je atomski procenat ugljenika i kiseonika za elektrodu F – CF 84,7% i 15,3%, odnosno da je nakon aktivacije natrijum-hipohloritom odnos O/C dva puta veći.

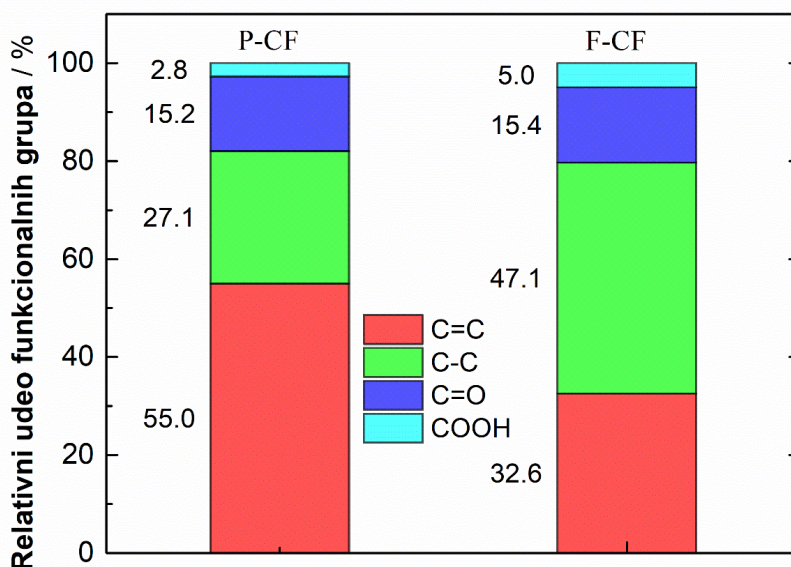


Slika 4.53. Pregledni XPS spektri elektroda F – CF i P – CF.

Spektri visoke rezolucije C 1s linije za elektrode P – CF i F – CF su dati na slikama 4.54 a i b. Za oba uzorka spektralna linija C 1s je dekonvoluirana na 4 komponente koje ukazuju na različite tipove hemijskih veza za C 1s atome. Energija veze na 284,9 eV odgovara prisustvu  $sp^2$  C=C hemijskoj vezi ugljenika, komponenta na 285,5 eV za elektrodu P – CF, odnosno 285,2 za F – CF se može pripisati defektnom ugljeniku, odnosno  $sp^3$  C-C hemijskoj vezi. Energija veze uočena na 286,7 eV za P – CF, odnosno na 286,8 eV za F – CF potiče od prisustva karbonilne C=O grupe, dok mali pikovi na 289,1 eV, odnosno 288,7 eV za F – CF odgovaraju karboksilnoj COOH grupi [171,172]. Udeo funkcionalnih grupa P – CF i F – CF elektroda dat je u vidu histograma, slika 4.55, sa kog se jasno vidi da nakon aktivacije ugljenične tkanine natrijum-hipohloritom dolazi do značajnog rasta udela defektnog  $sp^3$  C atoma sa 27,06% za netretiranu na 47,10% za hemijski aktiviranu elektrodu, a takođe aktivacija elektrode dovodi do rasta udela i karboksilne i karbonilne grupe.



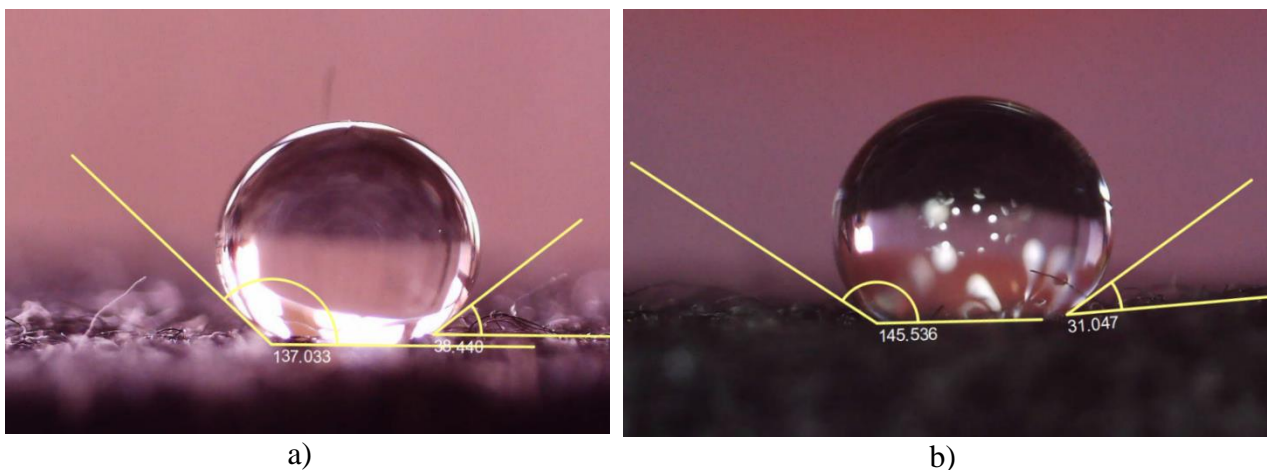
a) b)  
Slika 4.54. Detaljni spektri C 1s elektorda a) P – CF i b) F – CF.



Slika 4.55. Udeo funkcionalnih grupa elektroda P – CF i F – CF.

Rezultati XPS analize su pokazali da nakon tretiranja površine CF dolazi do značajnog povećanja kiseoničnih funkcionalnih grupa i defektnog ugljenika na površini supstrata. U literaturi je posvećena velika pažnja uticaju kiseoničnih grupa uvedenih različitim postupcima aktivacije na elektrohemijsko ponašanje i mehanička svojstva ugljeničnih materijala [48,53,54,118,171–173]. Utvrđeno je da veći broj kiseoničnih funkcionalnih grupa dovodi do smanjenja energetske barijere za proces hemisorpcije i olakšava proces adsorpcije jona prisutnih u elektrolitu i time povećava pseudokapacitivnu komponentu skladištenja naelektrisanja [54,118]. Takođe, prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa značajno povećava i kvašljivost ugljeničnih materijala [118,173]. DFT kalkulacijom je pokazano da je sa aspekta adsorpcije polipirolnog monomera na ugljeničnim vlaknima najbolje prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa, i to posebno karboksilne, u kombinaciji sa defektnim ugljenikovim atomom [118].

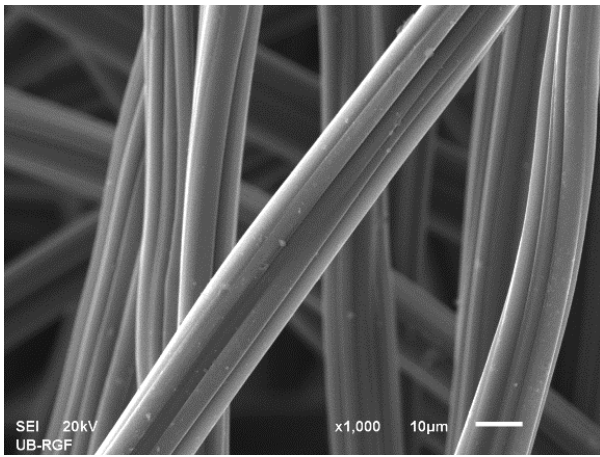
Merenje ugla kvašenja elektroda P – CF i F – CF pokazuje da se nakon funkcionalizacije CF opaža povećanje ugla kvašenja sa 137,03° za elektrodu P – CF na 145,54° za elektrodu F – CF, slika 4.56. Ovakvi rezultati su u saglasnosti sa analizom dobijenom primenom XPS metode koja je pokazala značajno povećanje udela defektnog  $sp^3$  hibridizovanog C atoma na funkcionalizovanoj površini CF koja dovodi do veće hidrofobnosti površine ugljeničnog nosača nakon modifikacije [174].



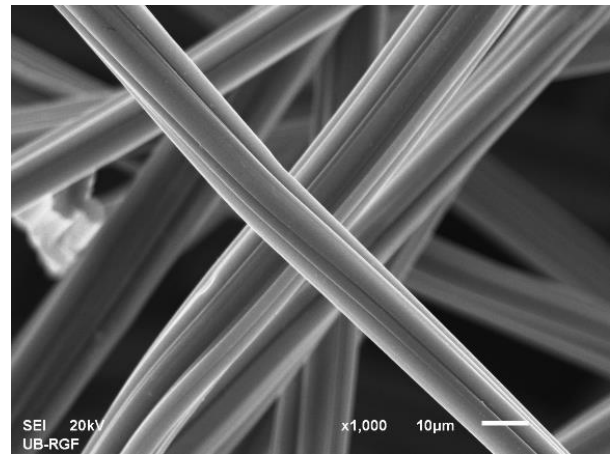
Slika 4.56. Ugao kvašenja elektroda a) P – CF i b) F – CF.

Na osnovu pregleda literature i rezultata XPS analize mogla bi se izvesti hipoteza da aktivacija ugljenične tkanine oksidacionim sredstvom, natrijum-hipohloritom, dovodi do porasta udela defektnog ugljenika i kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje sinergetskim efektom olakšavaju adsorpciju monomera pirola na CF, kao i kretanje unutar interlančane strukture ugljenične tkanine, čime dolazi do formiranja većeg broja prekursora nukleacije, sprečavanja agregacije polipirola u određenoj meri i formiranja kompaktnijeg taloga polimernog materijala bez praznih oblasti na ugljeničnom nosaču. Kako bi se data hipoteza ispitala, morfologija uzoraka je ispitivana primenom skenirajuće elektronske mikroskopije. Na slici 4.57 su prikazane SEM slike a) P – CF, b) F – CF, c) P – CF/ PPy i d) F – CF/ PPy. Poređenjem SEM prikaza elektroda P – CF i F – CF se ne može uočiti razlika u morfologiji ugljeničnih vlakana pre i nakon aktivacije natrijum-hipohloritom. Međutim, ono što je jako zanimljivo je poređenje SEM slika elektroda P – CF/ PPy (c) i F – CF/ PPy (d) sa kojih se jasno može uočiti da na netretiranom CF postoje oblasti na kojima nema sintetisanog PPy, odnosno oblasti poznate u literaturi kao neiskorišćene zapremine (*eng*: dead volume) [118]. Sa druge strane, natrijum-hipohloritom aktivirani CF ima mnogo veću količinu PPy koji pokazuje tipičnu globularnu strukturu [64].

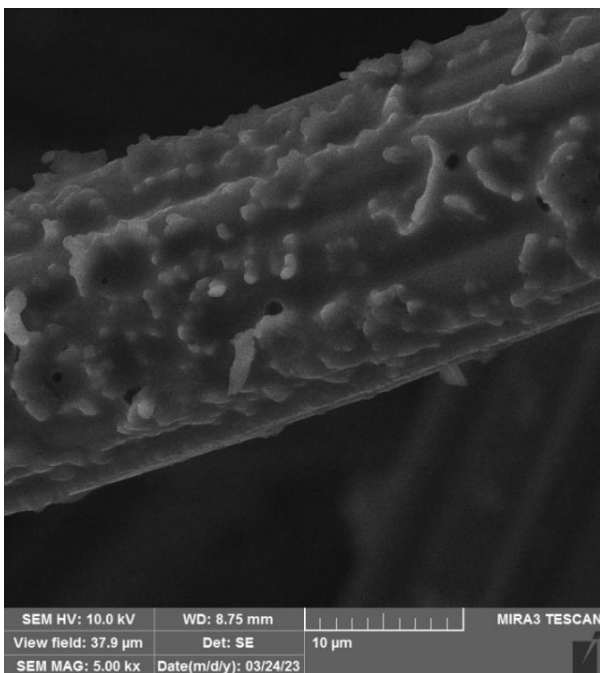




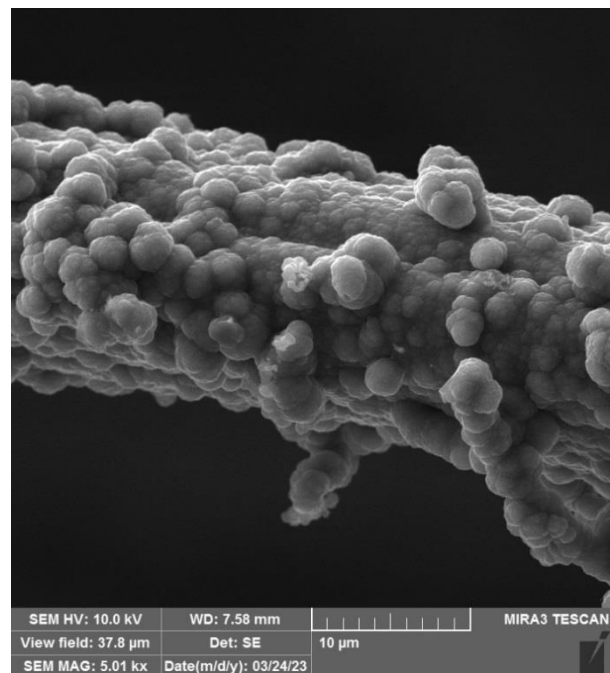
a)



b)



c)



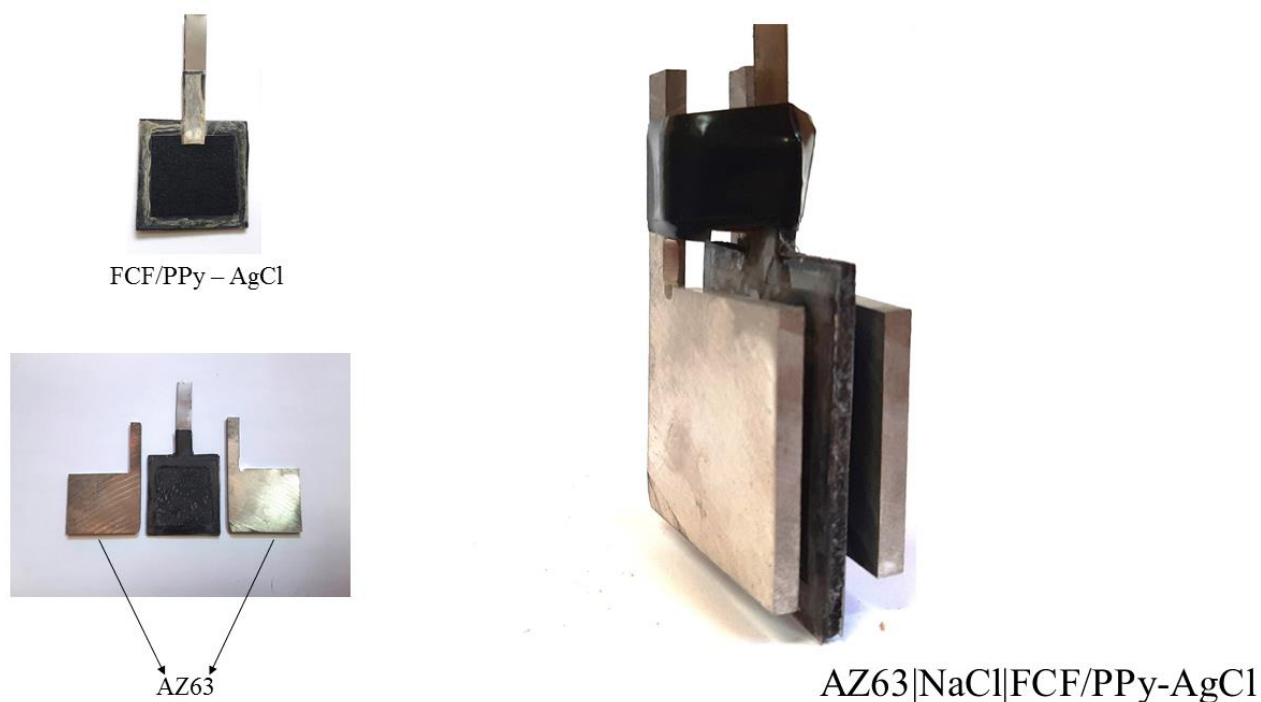
d)

Slika 4.57. SEM prikaz a) P – CF, b) F – CF, c) P – CF/ PPy i d) F – CF/ PPy.

Ispitivanje elektrodnih materijala XPS i SEM tehnikama je pokazalo da funkcionalizacija ugljenične tkanine natrijum-hipohloritom rezultuje povećanjem sadržaja defektnog ugljenika i kiseoničnih funkcionalnih grupa koje sinergetski deluju na povećanje adsorpcije pirolnih monomera na ugljeničnoj tkanini i dobijanja ravnomernijeg polimernog filma, čime su elektrohemijske karakteristike elektrode značajno poboljšane. Može se izvesti zaključak da je za dobijanje kompaktnog polimernog filma na CF i time elektrodnog materijala na bazi PPy sa zadovoljavajućom elektrohemijском aktivnošću neophodan proces funkcionalizacije CF, a takođe je pokazano da se uspešna aktivacija i funkcionalizacija CF može ostvariti primenom jeftinog i komercijalno dostupnog rastvora NaClO u energetski nezahtevnom postupku sa benignim uticajem na životnu sredinu.

## 4.6 Konstrukcija i karakteristike realne ćelije

Literaturni podaci govore da sistem na bazi katode od AgCl pokazuje najbolje karakteristike u pogledu energije i snage u poređenju sa ostalim primarnim sistemima na bazi Mg, međutim uprkos tome i dalje ne postoji efikasan metod siteze katode na bazi AgCl [11]. Sistem AgCl|Ag se može reverzibilno prazniti i puniti i time koristiti kao punjiva katoda u sistemima na bazi Mg, stoga je najpre, pri izradi disertacije predložen novi metod sinteze AgCl katode koji se pokazao dobrim u pogledu energije i snage, ali sa nedostatkom u vidu male vrednosti površinskog kapaciteta. Kako bi se otklonio ovaj nedostatak u daljem radu je korišćen nosač visoko razvijene površine CF prethodno fncionalizovan elektroprovodnim polimerom PPy kako bi se omogućio bolji kontakt ugljeničnih vlakana i depozita AgCl [11]. Međutim, ovako sintetisan elektrodni materijal je pokazao malu vrednost inicijalnog kapaciteta koja je objašnjena slabim stepenom adsorpcije monomera pirola na hidrofobnu površinu ugljenične tkanine i zato je testirana hipoteza o uticaju funkcionalizacije površine nosača rastvorom natrijum-hipohlorita na elektrohemijsko ponašanje polipirola. Na osnovu detaljnog sagledavanja svih, napred ukratko sumiranih, eksperimentalnih rezultata, zaključeno je da među ispitanim elektrodnim materijalima najbolje karakteristike može pokazati elektroda na bazi funkcionalizovane ugljenične tkanine, polipirola i AgCl (**FCF/PPy-AgCl**) i ona je iskorišćena za konstrukciju ćelije čiji je rad simuliran u realnim uslovima. Slika 4.58 prikazuje izgled korišćenih elektroda i realne ćelije.

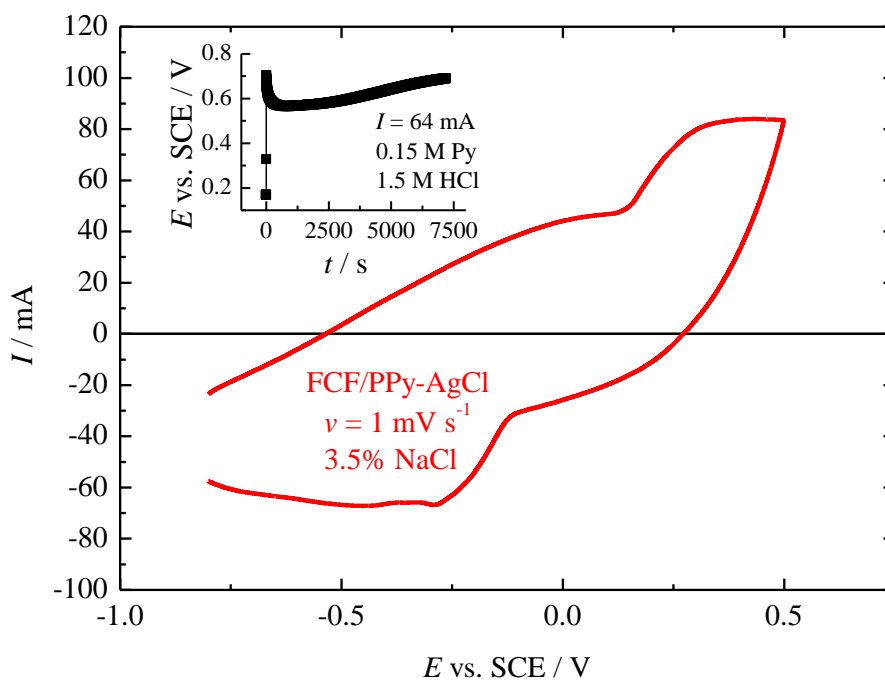


Slika 4.58. Izgled elektroda i realne ćelije AZ63|NaCl|FCF/PPy-AgCl.

Ćelija se sastoji od dve anode na bazi legure magnezijuma AZ63 koje su postavljene planparalelno i između kojih je postavljena pozitivna elektroda FCF/PPy-AgCl, slika 4.58. Kako bi se smanjio omski pad napona u elektrolitu i sprečio kratki spoj pozitivna elektroda, elektrohemijski aktivna sa obe strane, postavljena je na rastojanju 2 mm u odnosu na negativne elektrode. Ponašanje

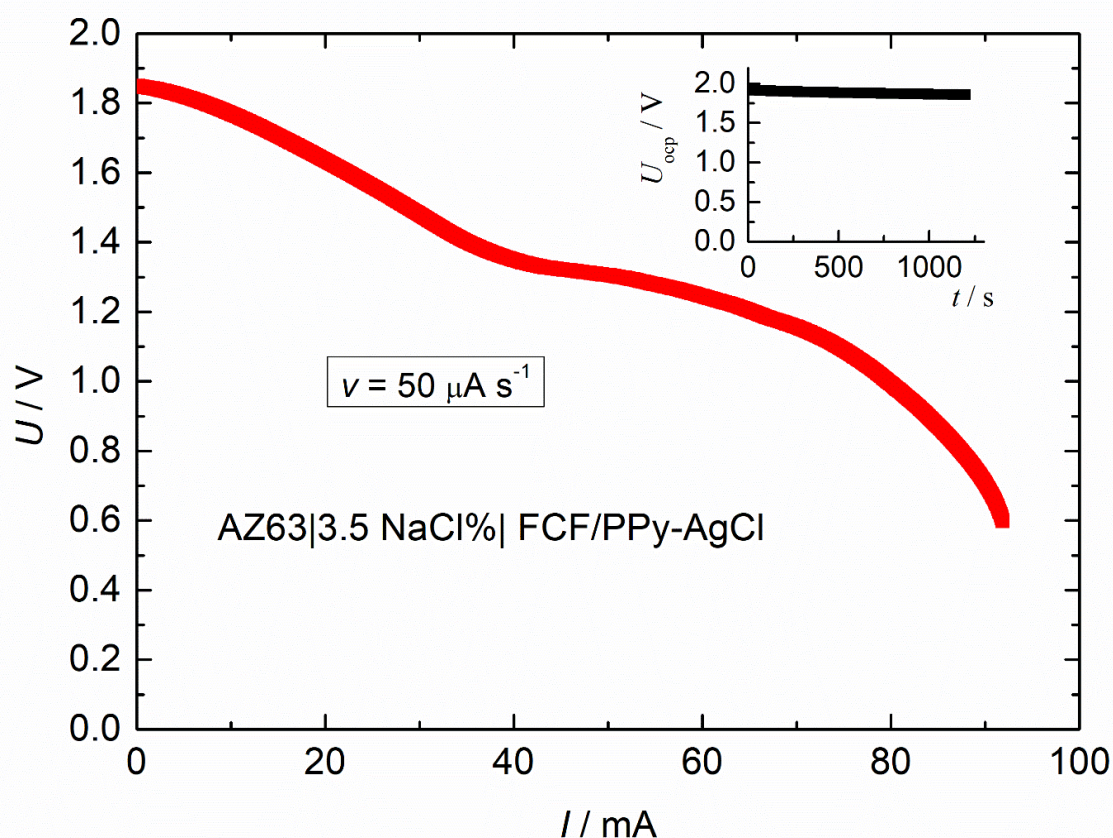
sistema je ispitivano u simuliranoj morskoj vodi u otvorenom sudu zapremine 3 L kako bi dobijeni rezultati odgovarali radu ćelije u realnim uslovima (slika 4.58).

Na elektrodu od ugljenične tkanine, koja je prethodno aktivirana rastvorom natrijum-hipohlorita, sa obe strane, ukupne površine  $32 \text{ cm}^2$ , je elektrohemijski sintetisan polipirol. Galvanostatska kriva elektrohemijske sinteze polipirola na  $F - CF$  je prikazana na dodatku slike 4.59, sa kog se može uočiti da je potencijal polimerizacije usled velikog omskog otpora na  $\sim 0,7 \text{ V vs. SCE}$ . Nakon elektropolimerizacije polipirola na elektrodu je nanet sloj srebo – hlorida primenom tri modifikovana SILAR ciklusa i snimljen je ciklični voltamogram elektrode FCF/PPy-AgCl, prikazan na slici 4.59. Na cikličnom voltamogramu elektrode FCF/PPy-AgCl se ne mogu uočiti karakteristični pikovi koji odgovaraju reakcijama oksidacije Ag do AgCl i potom u katodnom delu redukciji AgCl do Ag, a koje se jasno mogu videti na CV elektrode CF/PPy - AgCl (slika 4.40). Ova pojava se može objasniti činjenicom da je masa nanetog sloja AgCl od 70 mg isuviše velika i da se usled difuzionih ograničenja reakcije u čvrstom stanju ne može uočiti pik koji odgovara navedenim reakcijama, već se umesto njega i u anodnom i katodnom delu uočava rame. Ekstrapolacijom katodnog i anodnog ramena dobija se ravnotežni potencijal  $\text{AgCl|Ag}$  od  $\sim 0 \text{ V}$ . U anodnom delu cikličnog voltamograma paralelno se odvijaju reakcije dopovanja PPy i potom na potencijalima većim od  $0 \text{ V vs. SCE}$  dolazi do oksidacije Ag do AgCl, dok se u katodnom delu odvijaju reakcije dedopovanja PPy i redukcija AgCl do Ag. Takođe, u katodnom delu cikličnog voltamograma može se na potencijalima negativnijim od  $-0,25 \text{ V vs. SCE}$  uočiti i reakcija redukcije kiseonika.



Slika 4.59. Ciklični voltamogram elektrode FCF/PPy - AgCl. Dodatak: Elektrohemijska sinteza FCF/PPy.

Nakon 7 dana od snimanja CV, a u cilju ispitivanja uticaja stabilnosti materijala tokom skladištenja, elektroda je iskorišćena za konstrukciju ćelije prikazane na slici 4.58. Kontakt negativnih elektroda je povezan sa priključkom referentne elektrode uređaja i time je ustvari magnezijumska legura postala kvazi referentna i svi potencijali, odnosno napon ćelije, su određeni prema kvazi-referentnoj elektrodi. Na dodatku slike 4.60 prikazana je zavisnost napona otvorenog kola tokom vremena sa koje se vidi da je sistem stabilan. Nakon snimanja napona otvorenog kola snimljena je galvanodinamička polarizaciona kriva prikazana, slika 4.60, pri brzini od  $v = 50 \mu\text{A s}^{-1}$ .

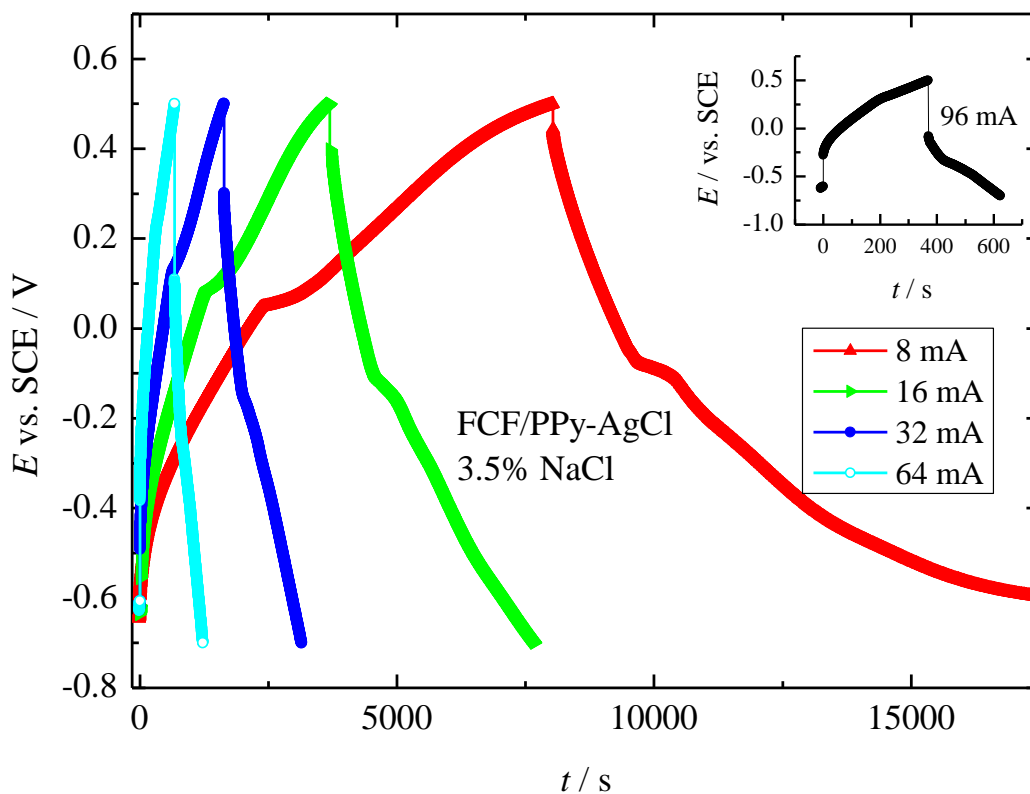


Slika 4.60. Polarizaciona kriva ćelije AZ63|NaCl|FCF/PPy-AgCl. Dodatak: Napon otvorenog kola ćelije.

Početni blago strmi deo polarizacione krive odgovara reakciji dedopovanja PPy i potom se na  $\sim 1,40$  V javlja promena nagiba i uočava se prisustvo blagog platoa napona koji odgovara reakciji redukcije AgCl do Ag koja se dešava paralelno sa daljim dedopovanjem PPy, što je u saglasnosti sa cikličnim voltamogramom elektrode FCF/PPy-AgCl. Pri naponima nižim od 0,6 V dolazi do difuzionih ograničenja reakcija u sistemu. Sa slike 4.60 se vidi da se napon od 1 V postiže za jačinu struje od 80 mA, što odgovara specifičnoj struji od  $320 \text{ mA g}^{-1}$  aktivnog katodnog materijala.

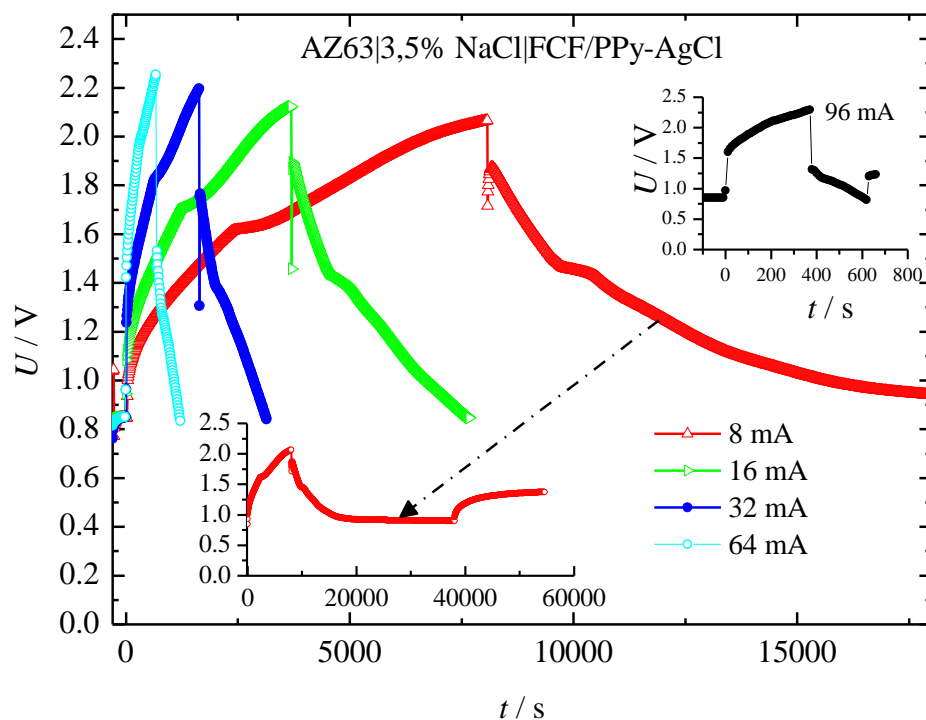
Struktura promene potencijala elektrode FCF/PPy-AgCl tokom punjenja/pražnjenja prikazana je na slici 4.61. Kako bi se izbegla anodna degradacija PPy potencijal punjenja je ograničen na 0,5 V vs. SCE. Punjenje elektrode se do 0 V vs. SCE odigrava gotovo linearno, a potom dolazi do promene na krivoj punjenja, javlja se blagi plato koji odgovara reakciji oksidacije Ag do AgCl i potom dalji rast potencijala uz simultano odvijanje reakcije dopovanja PPy i reakcije u čvrstoj fazi, oksidacije Ag do AgCl. Pražnjenje se odvija gotovo linearno do potencijala od  $\sim -0,07$  V vs. SCE nakon čega se javlja blagi plato koji odgovara redukciji AgCl do Ag, dok je dalji pad potencijala posledica istovremenog odvijanja reakcija dedopovanja PPy i reakcije redukcije AgCl koja se odigrava u čvrstoj fazi. Na dodatku slike 4.61 je prikazano punjenje/pražnjenje elektrode velikom jačinom struje gde se vidi da pri velikim jačinama struje elektroda može da da veliku snagu.





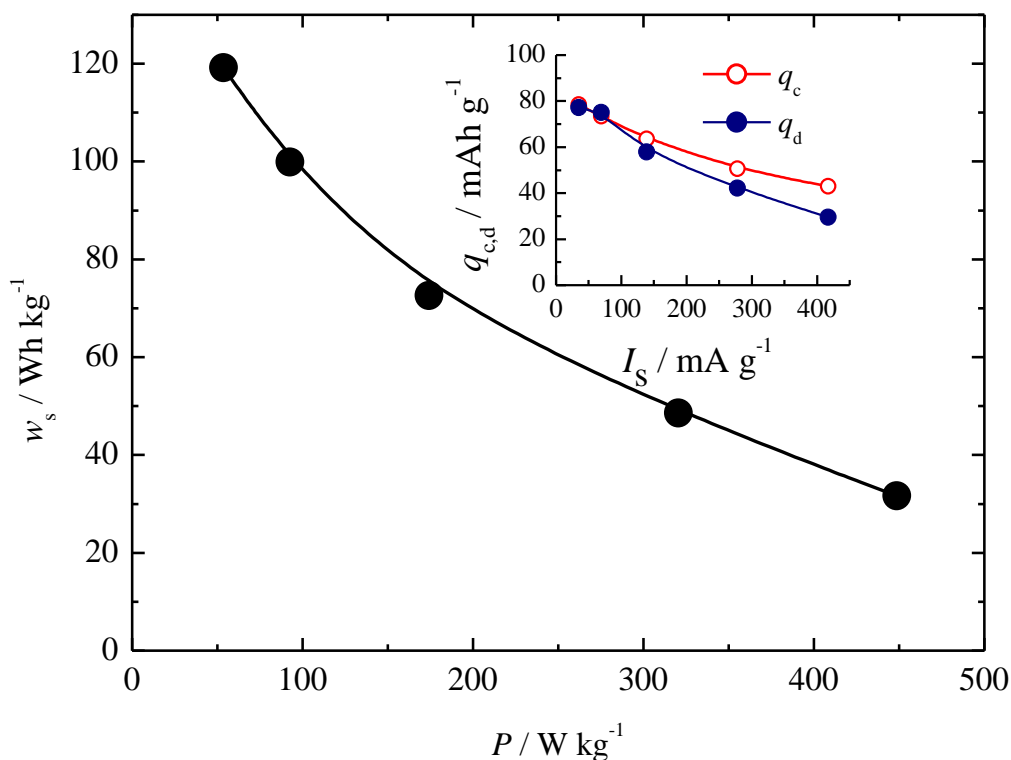
Slika 4.61. Struktura potencijala elektrode FCF/PPy–AgCl tokom punjenja/pražnjenja. Dodatak: Punjenje/Pražnjenje elektrode velikom jačinom struje.

Simultano sa merenjem potencijala elektrode FCF/PPy – AgCl meren je i napon ćelije i rezultati su prikazani na slici 4.62 u vidu zavisnosti napona od vremena. Uočava se linearan rast napona do ~1,6 V, a potom dolazi do promene nagiba kao posledica istovremenog odigravanja reakcije dopovanja polipirola i oksidacije Ag do AgCl. Pri pražnjenju se uočava naizgled čudno ponašanje i inicijalni pad napona. Upoređivanjem slika 4.61 i 4.62 može se zaključiti da ovaj pad napona nije posledica rada FCF/PPy – AgCl. Pri ciklizacionom ispitivanju legure magnezijuma AZ63 pri zadavanju anodnih pulseva uočeni su oštri pikovi koji su verovatno posledica rastvaranja Zn i Al prisutnih u leguri, (videti poglavalje 4.1). Početni pad napona je posledica rada negativne elektrode. Nakon svega nekoliko mikrosekundi dolazi do rastvaranja površinskih korozivnih produkata i potom su karakteristike pražnjenja ćelije uglavnom uslovljene radom pozitivne elektrode.



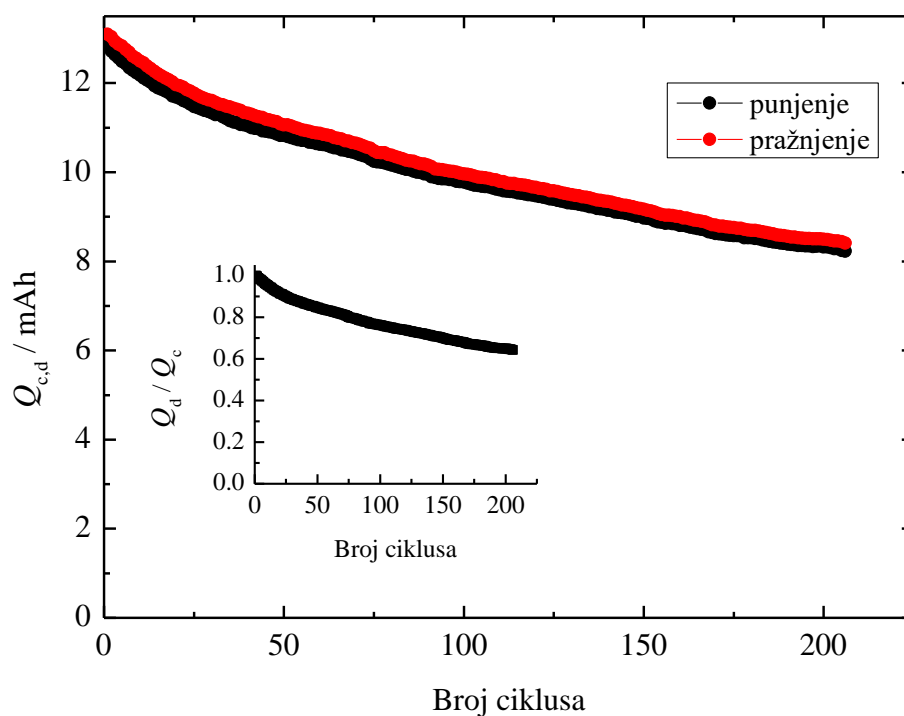
Slika 4.62. Naponska karakteristika ćelije AZ63|3,5% NaCl|FCF/PPy-AgCl.

Pri pražnjenju ćelije, a kao što je i ranije opaženo na cikličnom voltamogramu (slika 4.59), malim strujama dolazi do stabilizacije potencijala na  $\sim 1,0$  V. Može se pretpostaviti, da je stabilizacija potencijala verovatno posledica redukcije kiseonika na katodi. Pokazano je da provodni polimeri u dedopovanom stanju mogu da se ponašaju kao donori elektrona i učestvuju u reakciji redukcije kiseonika [175,176]. Khomenko i sar., [175] su pokazali da elektroprovodni polimeri PANI i PPy mogu da redukuju kiseonik do peroksida u rastvorima HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Autori su pretpostavili da je kinetika reakcije redukcije kiseonika najverovatnije ograničena formiranjem adsorpcionog kompleksa elektroprovodnog polimera i kiseonika na pozicijama 3 i 4 u prstenu. Wu i sar., [177] su takođe pokazali da se katodni materijali na bazi polipirola i polianilina nakon pražnjenja mogu obnoviti uvođenjem kiseonika i da pokazuju veliki potencijal za korišćenje u gorivnim spregovima [178].



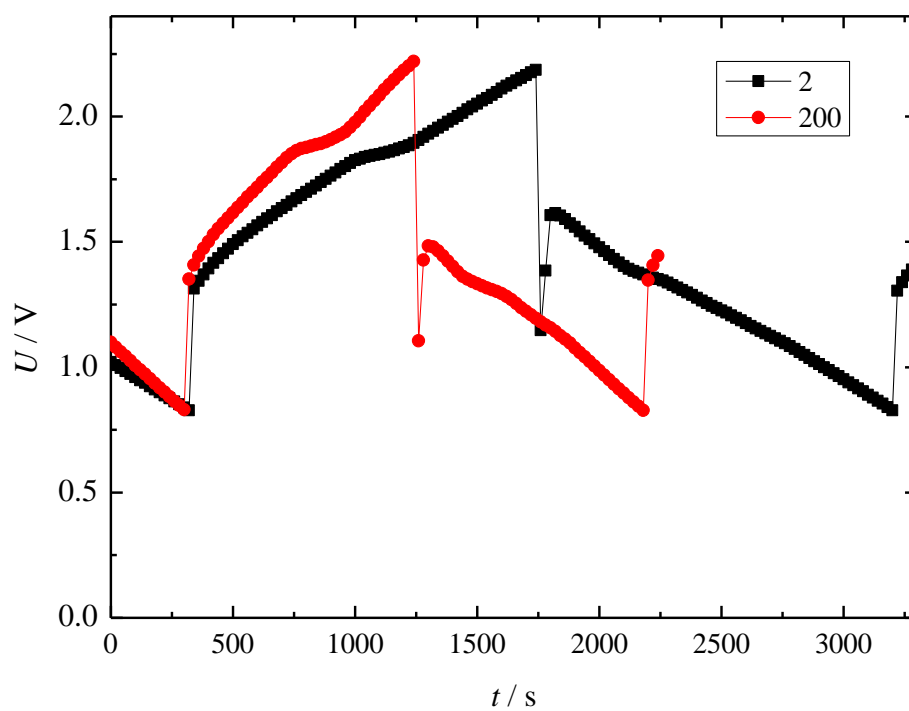
Slika 4.63. Ragonov dijagram ćelije AZ63|3,5% NaCl|FCF/PPy–AgCl (računat na aktivnu masu pozitivne elektrode.) Dodatak: Zavisnost specifičnog kapaciteta punjenja/pražnjenja u funkciji specifične struje.

Integracijom kriva pražnjenja ćelije datih na slici 4.62 i primenom jednačina 4.23 i 4.24 određene su vrednosti specifične energije i snage ćelije po aktivnoj masi pozitivne elektrode i rezultati su prikazani na slici 4.63 u vidu Ragonovog dijagrama. Specifična energija ćelije se kreće od 120 do 32 Wh kg<sup>-1</sup>, dok je vrednost specifične snage u opsegu 52 do 450 W kg<sup>-1</sup>. Na dodatku slike 4.63 prikazana je zavisnost specifičnih kapaciteta punjenja i pražnjenja u funkciji specifične struje. Kao što je i uočeno snimanjem galvanostatskih krivih (slika 4.62) pri malim strujama verovatno dolazi do redukcije kiseonika i stoga su vrednosti kapaciteta punjenja i pražnjenja jako bliske. Povećanjem specifične struje dolazi do pada kapaciteta pražnjenja sa ~77 mAh g<sup>-1</sup> do 29,5 mAh g<sup>-1</sup>, dok je pad kapaciteta punjenja manje izražen i iznosi od 77 mAh g<sup>-1</sup> do 43 mAh g<sup>-1</sup>.



Slika 4.64. Ciklizacija ćelije AZ63|3,5% NaCl|FCF/PPy–AgCl ( $I= 32 \text{ mA}$ ).

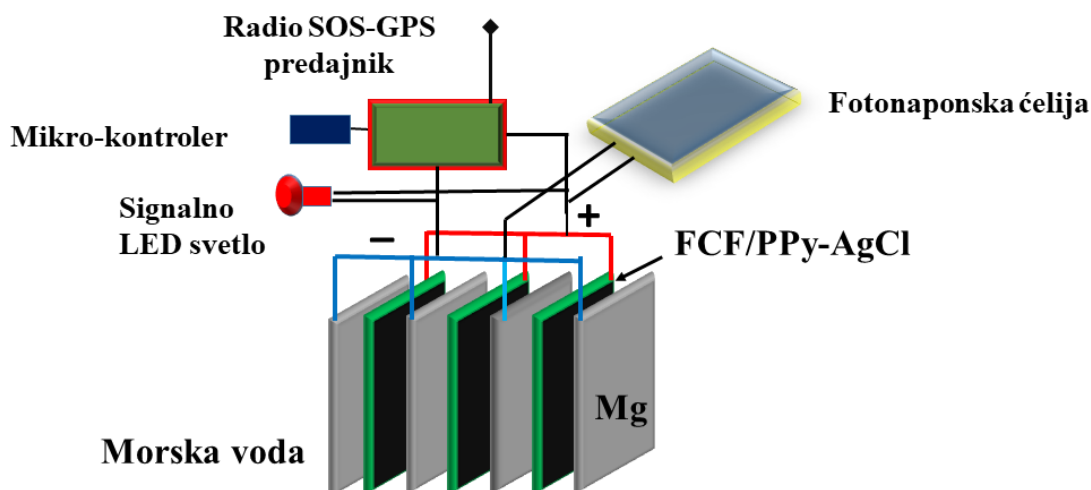
Ciklizaciono ponašanje ćelije ispitano je tokom 200 ciklusa jačinom struje od 32 mA i na slici 4.64 je data zavisnost kapaciteta punjenja i pražnjenja od broja ciklusa, a na dodatku slike je data zavisnost efikasnosti iskorišćenja kapaciteta od broja ciklusa. Kao što se sa slike 4.64 vidi pri uzastopnom cikliziranju dolazi do pada kapaciteta ćelije, pri čemu trend pada odgovara ciklizacionom ponašanju pozitivne elektrode. Na slici 4.65 je data naponska karakteristika ćelije nakon 2 i 200 ciklusa na kojoj se vidi da ćelija ne menja naponske karakteristike tokom pražnjenja, međutim kao što slika 4.64 pokazuje, dolazi do pada kapaciteta verovatno usled degradacije polimernog lanca kao posledica anodne degradacije.



Slika 4.65. Naponska karakteristika ćelije nakon 2 i 200 ciklusa.

#### 4.7 Potencijalna praktična primena sistema AZ63|NaCl|FCF/PPy-AgCl

Moguća primena istraživanog sistema mogla bi biti kao izvor energije čamaca za spasavanje. Naime, predstavljeni sistemi bi mogli da se koriste u hitnim situacijama kada ćelija može da se koristi u ograničenom vremenu, od nekoliko dana do nekoliko nedelja kao izvor napajanja različitih uređaja. Jedan takav primer je dat na slici 4.47. Spajanjem paralelno, na primer tri ćelije, opseg radnih struja i kapacitet prikazane ćelije bi se utrostručio. Relativno mali napon od 1 V do 1,2 V se lako može povećati primenom mikro DC-DC pretvaračkih elektronskih kola na primer, LT3525–3V ili LTC3525–5 V, sa dimenzijama 2mm × 2mm × 1mm, koji napon od 0,8-1,5 V pretvaraju u stabilan napon od 3 V ili 5 V.



Slika 4.47. Shematski prikaz sistema kao izvora energije čamca za spasavanje.

Intenzivnim razvojem mikroelektronike, ovakav sistem bi mogao napajati kontinualno, tokom dugog vremena u režimu rada pozitivne elektrode sa redukcijom kiseonika, posebno tokom noći, LED diode (eng: light emitting diode) sa niskom potrošnjom struje, 1–2 mA, slika 4.48a, čije su dimenzije 1,8 × 0,8 mm. Nekoliko LED dioda može isporučiti konstantno ili trepćuće signalno svetlo. Takođe, sistem se u režimu pojačanog pražnjenja može koristiti za povremeno emitovanje GPS-SOS signala za praćenje, putem radio predajnika niske potrošnje, 1–6 W, slika 4.48b. Ćelija se može puniti tokom dana malom fotonaponskom ćelijom, a kao primer se može uzeti ćelija od 5V sa strujom od 60 mA i dimenzijama 68 mm × 37 mm, slika 4.48c. Sve funkcije, osvetljenja, GPS-SOS emitovanje signala, punjenje ćelije se mogu regulisati preprogramiranim CPU kontrolerom minijaturnih dimenzija. Jedna od prednosti ispitane ćelije je niska cena i zanemarljiva brzina samopražnjenja tokom skladištenja, što nije slučaj sa klasičnim sistemima baterija.



Slika 4.48. Izgledi a) minijaturne LED diode, b) GPS-SOS emitera i c) minijaturne fotonaponske ćelije.

Daljim usavršavanjem elektrohemijske ćelije, mogla bi da se koristi i za druge primene, na primer za praćenje kvaliteta i fizičkih parametara priobalnih morskih voda uz korišćenje minijaturnih senzora.

## 5 ZAKLJUČAK

Cilj ove disertacije je bila sinteza i ispitivanje mogućnosti primene punjivih pozitivnih elektroda magnezijumskih sistema, koje bi mogle da obezbede električnu energiju tokom dužeg vremenskog perioda s obzirom da većina danas poznatih pozitivnih materijala pokazuje korozionu nestabilnost u agresivnoj morskoj vodi.

Najpre je elektrohemijskim metodama ispitano ponašanje magnezijumske legure AZ63 kao potencijalnog anodnog materijala za punjive magnezijumske sisteme sa elektrolitom na bazi morske vode. Praćenjem promene korozionog potencijala tokom vremena pokazano je da je promena potencijala praktično zanemarljiva i da se dati materijal može koristiti kao kvazi-referentna elektroda. Stoga su u daljem eksperimentalnom radu izmereni potencijali ispitivanih katodnih materijala prema kvazi-referentnoj magnezijumskoj elektrodi izjednačeni sa naponom ćelije. Snimanjem polarizacione krive elektrode AZ63 nakon 25 h cikliziranja nije primećena pasivacija što ukazuje da se  $Mg(OH)_2$  ili ne formira ili da eventualno formirani hidroksid ne utiče na karakteristike pražnjenja. Mikrofotografski prikaz legure AZ63 nakon cikliziranja je pokazao da tokom pražnjenja ipak dolazi do nehomogenog rastvaranja legure i formiranja hidroksida. Pri radu ćelije u realnim uslovima, u moru, usled protoka velike količine vode između pozitivne i negativne elektrode zadržavanje formiranog hidroksida na elektrodi bi bilo izbegnuto.

U cilju određivanja optimalnih uslova eksploatacije elektroda na bazi polipirola i srebro-hlorida najpre je ispitano njihovo ponašanje na definisanim podlogama: polipirola na grafitnoj i srebro-hlorida na srebrnoj podlozi kao model sistema.

Polipirol je sintetisan na grafitnoj podlozi elektrohemijskom galvanostatskom metodom iz rastvora hlorovodonične kiseline i monomera pirola, a uspešnost elektrohemijske sinteze potvrđena je primenom nedestruktivne metode infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom, kojom su identifikovane karakteristične funkcionalne grupe polipirola. Primenom elektrohemijskih metoda najpre je na osnovu mehanizma skladištenja naelektrisanja izvršena klasifikacija elektrodnog materijala. Na osnovu izgleda CV i GCD krivih izveden je zaključak da se elektroda ne ponaša ni čisto kapacitivno ni faradejski i da se može podvesti pod kategoriju redoks-kapacitivne elektrode koja pokazuje više sličnosti sa baterijskim tipovima materijala. Određena je anodna granica radnog potencijala elektrode. Primenom galvanostatske metode i cikličnom voltametrijom je ustanovljeno da se elektroda ponaša reverzibilno u opsegu potencijala od -0,8 V do 0,4 V vs. SCE. Ispitivanje kinetike procesa punjenja/pražnjenja je pokazalo dominantu difuzionu kontrolu procesa. Usled ogromne važnosti ciklizacione sposobnosti elektroda za primenu u elektrohemijskim izvorima ispitano je ciklizaciono ponašanje elektrode PPy/Gr i pokazano da je ciklizaciona stabilnost relativno loša, sa padom kapaciteta nakon 100 ciklusa na 68%, odnosno nakon 500 ciklusa na 37,5% inicijalnog kapaciteta. Pored strukturnih promena koje nastaju u polimernom lancu i formiranja soli pri ciklizaciji u rastvoru NaCl, jedan od glavnih razloga za gubitak ciklizacione sposobnosti je i anodna oksidacija polipirola, odnosno ireverzibilna degradacija lanca koja nastaje napadom jakih nukleofilnih vrsta koje dovode do formiranja funkcionalnih grupa na polimernom lancu i do gubitka kapaciteta.

Inicijalna ispitivanja ponašanja PPy na Gr kao model sistema su pokazala da se elektroda na bazi PPy može koristiti u punjivim Mg sistemima na bazi vodenih elektrolita ukoliko se otklone glavni nedostaci, mala anodna granica potencijala i loše ciklizaciono ponašanje. Ispitana su dva potencijalna rešenja za otklanjanje ovih nedostataka, korišćenje nosača visoko razvijene površine – ugljenične tkanine i sinteza kompozita sa AgCl, koji bi usled svoje nukleofilnosti potencijalno mogao da spreči napad nukleofilnih vrsta na polimerni lanac i pad kapaciteta.

Najpre je ispitano ponašanje AgCl|Ag elektrode formirane cikličnom galvanostatskom tehnikom u rastvoru natrijum-hlorida. Snimanjem polarizacione krive elektrode pretpostavljeno je da formirani film AgCl ima dvoslojnu strukturu, dok je metodom rendgenske difrakcije praha utvrđen fazni sastav i veličina kristalita elektrode od oko 70 nm. Elektrohemijske karakteristike potencijalne punjive ćelije na bazi Mg određene su snimanjem galvanostatskih krivi AgCl|Ag elektrode



korišćenjem legure AZ63 kao kvazi-referentne elektrode. Dobijene su vrednosti specifičnog kapaciteta u opsegu 180–130 mAh g<sup>-1</sup>, specifične snage od 260 do 4000 Wkg<sup>-1</sup> i specifične energije od 260 do 190 Wh kg<sup>-1</sup> koje pokazuju da se dati sistem može koristiti u realnim primenama. Međutim, glavni nedostatak elektrode je relativno mala vrednost površinskog kapaciteta ~0.5 to 1 mAh cm<sup>-2</sup>, što bi zahtevalo jako veliku površinu pozitivne elektrode u realnoj ćeliji. Stoga je zaključeno da je potrebno odabrati neki drugi vid sinteze elektrode.

Pretpostavka da funkcionalizacija ugljenične tkanine elektroprovodnim polimerom PPy može da poboljša kontakt između ugljeničnih vlakana i AgCl taloga čime bi se sprečio pad potencijala pri pražnjenju, kada bi se AgCl formirao na nefunkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini se pokazala ispravnom. Takođe, zbog činjenice da usled reverzibilne reakcije dopovanja/dedopovanja i polipirol poseduje značajnu elektrohemijsku aktivnosti ispitana je i mogućnost korišćenja CF/PPy elektrode kao punjive katode u magnezijumskim sistemima.

Poređenjem elektrohemijskog ponašanja CF/PPy i PPy/Gr elektroda je pokazano da promena podloge, korišćenje ugljenične tkanine visoko razvijene površine, blago poboljšava ciklizacionu sposobnost polipirola. Elektroda CF/PPy nakon 100 ciklusa zadržava 80% inicijalnog kapaciteta u poređenju sa PPy/Gr elektrodom kod koje nakon istog broja ciklusa kapacitet pada na 68%. Stoga je ispitano da li kompozit sa AgCl može da poboljša ciklizacione karakteristike elektrode. Eksperimentalni rezultati su pokazali da se modifikacija elektrode CF/PPy srebro-hloridom pokazala efikasnom u pogledu povećanja specifičnih kapaciteta, specifične energije i snage ćelije sa legurom AZ63. Takođe, kompozit CF/PPy–AgCl je pokazao bolje električne karakteristike u poređenju sa CF/PPy elektrodom. Međutim, pokazano je da se ciklizaciono ponašanje elektrode nije bitno promenilo formiranjem kompozita sa AgCl.

Elektrode CF/PPy i CF/PPy–AgCl su pokazale relativno malu vrednost stepena dopovanja (~0,09) i time malu vrednost inicijalnog kapaciteta što je objašnjeno neravnomernim taloženjem polipirola i formiranjem oblasti neiskorišćene zapremine („dead volume”). Zato je u cilju otklanjanja ovog nedostatka ispitana hipoteza da funkcionalizacija površine ugljeničnog nosača koja podrazumeva uvođenje defekata i kiseoničnih grupa može da se odrazi na bolju adsorpciju polipirolnih monomera na nosaču i dobijanje polimernog filma kompaktnije strukture.

Funkcionalizacija ugljenične tkanine komercijalnim rastvorom natrijum-hipohlorita dovela je do bolje električne provodnosti ugljenične tkanine, verovatno kao posledica smanjenja kontaktne otpornosti ugljeničnih vlakana nakon aktivacije, a takođe kapacitivnost F – CF elektrode je 19 puta povećana u odnosu na P – CF.

Nakon sinteze PPy na funkcionalizovanoj ugljeničnoj tkanini i poređenja osobina sa elektrodom P – CF/PPy pokazano je da je kapacitet F – CF/PPy elektrode četiri puta veći. Ispitivanje elektrodnih materijala XPS i SEM tehnikama je pokazalo da funkcionalizacija ugljenične tkanine natrijum-hipohloritom rezultuje povećanjem sadržaja defektnog ugljenika i kiseoničnih funkcionalnih grupa koje sinergetski deluju na povećanje adsorpcije pirolnih monomera na CF i dobijanja ravnomernijeg polimernog filma na nosaču, čime su elektrohemijske karakteristike elektrode značajno poboljšane. Ispitivanjem ciklizacionih karakteristika elektrode F – CF/PPy je pokazano da podloga nema dominantan uticaj na mehanizam degradacije polipirola i da je on verovatno u najvećoj meri uslovljen anodnom granicom potencijala.

Najbolje elektrohemijske i električne karakteristike među ispitivanim elektrodom materijalima pokazala je elektroda na bazi funkcionalizovane ugljenične tkanine, polipirola i AgCl (F – CF/PPy – AgCl) i ona je primenjena za konstrukciju ćelije čiji je rad simuliran u realnim uslovima. Dobijene su vrednosti specifične energije ćelije od 120 do 32 Wh kg<sup>-1</sup>, dok je vrednost specifične snage u opsegu 52 do 450 W kg<sup>-1</sup>, u zavisnosti od specifične struje. Niska cena datog sistema i zanemarljiva brzina samopražnjenja tokom skladištenja, što nije slučaj sa klasičnim sistemima baterija, pružaju mogućnost korišćenja date ćelije kao izvora energije čamca za spasavanje i senzora za praćenje kvaliteta i fizičkih parametara priobalnih morskih voda uz korišćenje minijaturnih senzora.

## 6 LITERATURA

- [1] B.N. Grgur, (2016). Alternativni izvori energije: principi konverzije i skladištenja, monografija, Inženjersko društvo za koroziju, Beograd.
- [2] B.N. Grgur, (2018). Elektrohemijska, udžbenik, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.
- [3] M. E. Metikoš-Huković, (2000). interni udžbenik. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [4] I. D. Memišević, M. Beoković, (2006). Elektrohemijski izvori energije i punjači akumulatora. Admiral Books.
- [5] G.Z. Chen, Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores, *Int. Mater. Rev.* 62 (2017) 173–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1240914>.
- [6] B. N. Grgur, On the Question of Energy and Power Potentials of the Electrode Materials in the Rechargeable Cells, *Int. J. Electrochem. Sci.* 16 (2021) ArticleID:210535. <https://doi.org/10.20964/2021.05.46>.
- [7] A. Noori, M.F. El-Kady, M.S. Rahmanifar, R.B. Kaner, M.F. Mousavi, Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1272–1341. <https://doi.org/10.1039/C8CS00581H>.
- [8] Linden, D., & Reddy, T. B. (2002). *Handbook of Batteries* 3 Ed. Amerika Serikat: The McGraw-Hills Companies.
- [9] H. Kobashi, M. Oshitani, (2009). Encyclopedia of Electrochemical Power sources. *Encyclopedia of Electrochemical Power sources*, 156-163.
- [10] S.T. Senthilkumar, W. Go, J. Han, L. Pham Thi Thuy, K. Kishor, Y. Kim, Y. Kim, Emergence of rechargeable seawater batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 22803–22825. <https://doi.org/10.1039/C9TA08321A>.
- [11] B.N. Grgur, J. Gojgić, M. Petrović, A novel method of preparing the silver chloride cathode for the magnesium seawater activated primary cell, *J. Power Sources.* 490 (2021) 229549. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229549>.
- [12] A.H. Al-Eggiely, A.A. Alguail, M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, B.N. Grgur, Seawater zinc/polypyrrole-air cell possessing multifunctional charge-discharge characteristics, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2769–2777. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3597-0>.
- [13] M. Shinohara, E. Araki, M. Mochizuki, T. Kanazawa, K. Suyehiro, Practical application of a sea-water battery in deep-sea basin and its performance, *J. Power Sources.* 187 (2009) 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.105>.
- [14] D. Min, R. Wang, F. Yan, N. Wang, L. Wang, Corrosion and discharge performance of Mg–9% Al–2.5% Pb alloy as anode for seawater activated battery, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 26 (2016) 2144–2151. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64330-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64330-3).
- [15] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 389 (2018) 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>.
- [16] A. Farooq, M. Hamza, Q. Ahmed, K.M. Deen, Evaluating the performance of zinc and aluminum sacrificial anodes in artificial seawater, *Electrochimica Acta.* 314 (2019) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.067>.
- [17] N. Wang, R. Wang, C. Peng, C. Hu, Y. Feng, B. Peng, Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24 (2014) 2427–2439. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63367-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63367-7).
- [18] M. Deng, L. Wang, D. Höche, S.V. Lamaka, D. Snihirova, B. Vaghefinazari, M.L. Zheludkevich, Clarifying the decisive factors for utilization efficiency of Mg anodes for primary aqueous batteries, *J. Power Sources.* 441 (2019) 227201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227201>.

- [19] X. Liu, J. Xue, P. Zhang, Z. Wang, Effects of the combinative Ca, Sm and La additions on the electrochemical behaviors and discharge performance of the as-extruded AZ91 anodes for Mg-air batteries, *J. Power Sources*. 414 (2019) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.092>.
- [20] M. Kong, L. Bu, W. Wang, Investigations on the discharge/charge process of a novel AgCl/Ag/carbon felt composite electrode used for seawater batteries, *J. Power Sources*. 506 (2021) 230210. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230210>.
- [21] I.C. Blake, Fiftieth Anniversary: The Anniversary Issue on Primary Cell: Silver Chloride-Magnesium Reserve Battery, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 202C. <https://doi.org/10.1149/1.2779735>.
- [22] Ø. Hasvold, T. Lian, E. Haakaas, N. Størkersen, O. Perelman, S. Cordier, CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea, *J. Power Sources*. 136 (2004) 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.023>.
- [23] Y. Ma, N. Li, D. Li, M. Zhang, X. Huang, Performance of Mg–14Li–1Al–0.1 Ce as anode for Mg-air battery, *J. Power Sources*. 196 (2011) 2346–2350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.097>.
- [24] M. Park, J. Kim, Y. Kim, N. Choi, J. Kim, Recent advances in rechargeable magnesium battery technology: a review of the field's current status and prospects, *Isr. J. Chem.* 55 (2015) 570–585. <https://doi.org/10.1002/ijch.201400174>.
- [25] Z. Guo, S. Zhao, T. Li, D. Su, S. Guo, G. Wang, Recent advances in rechargeable magnesium-based batteries for high-efficiency energy storage, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903591>.
- [26] R. Shah, V. Mittal, E. Matsil, A. Rosenkranz, Magnesium-ion batteries for electric vehicles: Current trends and future perspectives, *Adv. Mech. Eng.* 13 (2021). <https://doi.org/10.1177/16878140211003>.
- [27] D. Aurbach, M. Moshkovich, A. Schechter, R. Turgeman, Magnesium deposition and dissolution processes in ethereal grignard salt solutions using simultaneous EQCM-EIS and in situ FTIR spectroscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (1999) 31–34. <https://doi.org/10.1149/1.1390949>.
- [28] R. Mohtadi, F. Mizuno, Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 1291–1311. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.143>.
- [29] T.D. Gregory, R.J. Hoffman, R.C. Winterton, Nonaqueous electrochemistry of magnesium: applications to energy storage, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 775–780. <https://doi.org/10.1149/1.2086553>.
- [30] H.D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinshy, N. Pour, D. Aurbach, Mg rechargeable batteries: an on-going challenge, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2265–2279. <https://doi.org/10.1039/C3EE40871J>.
- [31] F. Liu, T. Wang, X. Liu, L.-Z. Fan, Challenges and recent progress on key materials for rechargeable magnesium batteries, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000787>.
- [32] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, Prototype systems for rechargeable magnesium batteries, *Nature*. 407 (2000) 724–727. <https://doi.org/10.1038/35037553>.
- [33] Z. Zhang, S. Dong, Z. Cui, A. Du, G. Li, G. Cui, Rechargeable Magnesium Batteries using Conversion-Type Cathodes: A Perspective and Minireview, *Small Methods*. 2 (2018) 1800020. <https://doi.org/10.1002/smt.201800020>.
- [34] V. Duffort, X. Sun, L.F. Nazar, Screening for positive electrodes for magnesium batteries: a protocol for studies at elevated temperatures, *Chem. Commun.* 52 (2016) 12458–12461. <https://doi.org/10.1039/C6CC05363G>.
- [35] R. Zhang, C. Ling, F. Mizuno, A conceptual magnesium battery with ultrahigh rate capability, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1487–1490. <https://doi.org/10.1039/C4CC08690B>.

- [36] Ø. Hasvold, N. Størkersen, Electrochemical power sources for unmanned underwater vehicles used in deep sea survey operations, *J. Power Sources*. 96 (2001) 252–258. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00685-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00685-6).
- [37] D. Cao, L. Wu, Y. Sun, G. Wang, Y. Lv, Electrochemical behavior of Mg–Li, Mg–Li–Al and Mg–Li–Al–Ce in sodium chloride solution, *J. Power Sources*. 177 (2008) 624–630.
- [38] L. Liu, M. Schlesinger, Corrosion of magnesium and its alloys, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1733–1737. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.025>.
- [39] N. Wang, R. Wang, C. Peng, Y. Feng, B. Chen, Effect of hot rolling and subsequent annealing on electrochemical discharge behavior of AP65 magnesium alloy as anode for seawater activated battery, *Corros. Sci.* 64 (2012) 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.024>.
- [40] A. Atrens, W. Dietzel, The negative difference effect and unipositive Mg<sup>+</sup>, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 292–297. <https://doi.org/10.1002/adem.200600275>.
- [41] R. Balasubramanian, A. Veluchamy, N. Venkatakrishnan, R. Gangadharan, Electrochemical characterization of magnesium/silver chloride battery, *J. Power Sources*. 56 (1995) 197–199. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)80034-E](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)80034-E).
- [42] M. Hiroi, Pressure effects on the performance and the emf of the Mg–AgCl seawater battery, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 203–211. <https://doi.org/10.1007/BF00726087>.
- [43] B.N. Grgur, B.Z. Jugović, M.M. Gvozdenović, Influence of chloride ion concentration on initial corrosion of AZ63 magnesium alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 32 (2022) 1133–1143. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65861-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65861-8).
- [44] A.A. Abaalkhail, B.A. Alshammari, G.N. Almutairi, F.S. Alenazey, M.F. Alotibi, A.M. Alenad, A.G. Alharbi, T.S. Almoneef, B.M. AlOtaibi, Enhancing the Performance of a Metal-Free Self-Supported Carbon Felt-Based Supercapacitor with Facile Two-Step Electrochemical Activation, *Nanomaterials*. 12 (2022) 427. <https://doi.org/10.3390/nano12030427>.
- [45] T.X. Huong Le, M. Bechelany, M. Cretin, Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review, *Carbon*. 122 (2017) 564–591. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.078>.
- [46] Y. Zhao, C. Liu, Q. Lu, O. Ahmad, X. Pan, M. Daria, Recent progress on freestanding carbon electrodes for flexible supercapacitors, *New Carbon Mater.* 37 (2022) 875–897. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60637-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60637-1).
- [47] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23710–23725. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>.
- [48] U. Kamran, Y.-J. Heo, J.W. Lee, S.-J. Park, Functionalized carbon materials for electronic devices: a review, *Micromachines*. 10 (2019) 234. <https://doi.org/10.3390/mi10040234>.
- [49] B. Ouyang, Y. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, H.J. Fan, R.S. Rawat, Plasma surface functionalization induces nanostructuring and nitrogen-doping in carbon cloth with enhanced energy storage performance, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 17801–17808. <https://doi.org/10.1039/C6TA08155J>.
- [50] G. Wang, H. Wang, X. Lu, Y. Ling, M. Yu, T. Zhai, Y. Tong, Y. Li, Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2676–2682. <https://doi.org/10.1002/adma.201304756>.
- [51] W. Wang, W. Liu, Y. Zeng, Y. Han, M. Yu, X. Lu, Y. Tong, A novel exfoliation strategy to significantly boost the energy storage capability of commercial carbon cloth, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3572–3578. <https://doi.org/10.1002/adma.201500707>.
- [52] H. Jin, L. Zhou, C.L. Mak, H. Huang, W.M. Tang, H.L.W. Chan, High-performance fiber-shaped supercapacitors using carbon fiber thread (CFT)@ polyaniline and functionalized CFT electrodes for wearable/stretchable electronics, *Nano Energy*. 11 (2015) 662–670. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.055>.
- [53] X. Liu, W. Xu, D. Zheng, Z. Li, Y. Zeng, X. Lu, Carbon cloth as an advanced electrode material for supercapacitors: progress and challenges, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 17938–17950. <https://doi.org/10.1039/D0TA03463K>.

- [54] X. Wei, X. Jiang, J. Wei, S. Gao, Functional groups and pore size distribution do matter to hierarchically porous carbons as high-rate-performance supercapacitors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 445–458. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02336>.
- [55] J.-H. Lee, H.-J. Ahn, D. Cho, J.-I. Youn, Y.-J. Kim, H.-J. Oh, Effect of surface modification of carbon felts on capacitive deionization for desalination, *Carbon Lett.* 16 (2015) 93–100. <https://doi.org/10.5714/CL.2015.16.2.093>.
- [56] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1977) 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- [57] M. Gvozdenović, *Elektroprovodni polimeri*, Akademska Misao/Academic Mind, 2013.
- [58] Skotheim, T. A. (Ed.). (1997). *Handbook of conducting polymers*. CRC press.
- [59] T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov, Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.* 66 (1997) 443–457. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n05ABEH000261>.
- [60] S. Dhibar, C.K. Das, Silver nanoparticles decorated polypyrrole/graphene nanocomposite: A potential candidate for next-generation supercapacitor electrode material, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 44724. <https://doi.org/10.1002/app.44724>.
- [61] M. Gvozdenović, B. Jugović, B. Grgur, Nanostructured intrinsically conducting polymers formed by electrochemical synthesis, *Zastita Mater.* 57 (2016) 71–79. <https://doi.org/10.5937/ZasMat1601071G>.
- [62] F. Wolfart, D.P. Dubal, M. Vidotti, R. Holze, P. Gómez-Romero, Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 901–910. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2960-2>.
- [63] G. Sabouraud, S. Sadki, N. Brodie, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283–293. <https://doi.org/10.1039/a807124a>.
- [64] Y. Huang, H. Li, Z. Wang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Y. Huang, C. Zhi, Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, *Nano Energy.* 22 (2016) 422–438. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.047>.
- [65] M. Janačković, *Primena elektrodnih materijala na bazi polipirola u konverziji i akumulaciji električne energije*, (2017).
- [66] R. Ansari, Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies, *E-J. Chem.* 3 (2006) 186–201. <https://doi.org/10.1155/2006/860413>.
- [67] J. Heinze, Electronically conducting polymers. In: Steckhan, E. (eds) *Electrochemistry IV. Topics in Current Chemistry*, vol 152. Springer, Berlin, Heidelberg, (1990) <https://doi.org/10.1007/BFb0034363>.
- [68] B.N. Grgur, M. Janačković, B.Z. Jugović, M.M. Gvozdenović, The initial characteristics of the polypyrrole based aqueous rechargeable batteries with supercapattery characteristics, *Mater. Sci. Eng. B.* 243 (2019) 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.04.013>.
- [69] A.A. Alguail, A.H. Al-Eggiely, M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, B.N. Grgur, Battery type hybrid supercapacitor based on polypyrrole and lead-lead sulfate, *J. Power Sources.* 313 (2016) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.081>.
- [70] M. Janackovic, M. Gvozdenovic, B. Grgur, Polypyrrole|zinc supercapattery with the aqueous electrolyte, *Hem. Ind.* 71 (2017) 479–485. <https://doi.org/10.2298/HEMIND170322010J>.
- [71] R.B. Choudhary, S. Ansari, B. Purty, Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review, *J. Energy Storage.* 29 (2020) 101302. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101302>.
- [72] B. Gao, D. Wang, N. Qu, C. Zhao, Flexible Carbon Cloth Based PPy-Ag Nanoparticles Composite Film for Supercapacitors, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 394 (2018) 042005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/394/4/042005>.
- [73] A.L. Pang, A. Arsad, M. Ahmadipour, Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 1428–1454. <https://doi.org/10.1002/pat.5201>.

- [74] Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2002). *Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems*. CRC press.
- [75] Diaz, A. F., Bargon, J., & Skotheim, T. A. (1986). *Handbook of conducting polymers*. TA Skotheim Ed, 1, 82-100.
- [76] T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*, *Polymers*. 9 (2017) 150. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
- [77] J. Heinze, B.A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts*, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/cr900226k>.
- [78] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *Electrochemical polymerization of pyrrole*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 14? (1979) 635–636. <https://doi.org/10.1039/C39790000635>.
- [79] P. Pfluger, M. Krounbi, G.B. Street, G. Weiser, *The chemical and physical properties of pyrrole-based conducting polymers: The oxidation of neutral polypyrrole*, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 3212–3218. <https://doi.org/10.1063/1.445237>.
- [80] R.J. Waltman, J. Bargon, *Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology*, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 76–95. <https://doi.org/10.1139/v86-015>.
- [81] M. Zhou, J. Heinze, *Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 2. Influence of Acidity on the Formation of Polypyrrole and the Multipathway Mechanism*, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 8443–8450. <https://doi.org/10.1021/jp990161t>.
- [82] D.P. Dubal, S.H. Lee, J.G. Kim, W.B. Kim, C.D. Lokhande, *Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3044–3052. <https://doi.org/10.1039/c2jm14470k>.
- [83] O. Dall, A.; Dascola, G.; Varacca, V.; Bocchi, V, in: 1968: p. C267.
- [84] G.P. Gardini, *The Oxidation of Monocyclic Pyrroles*, in: A.R. Katritzky, A.J. Boulton (Eds.), *Academic Press*, 1973: pp. 67–98. [https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(08\)60432-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60432-8).
- [85] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 149 (1983) 101–113. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80561-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80561-0).
- [86] R.J. Waltman, J. Bargon, *Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations*, *Tetrahedron.* 40 (1984) 3963–3970. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(84\)85074-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(84)85074-7).
- [87] J. Lukkari, M. Alanko, V. Pitkaenen, K. Kleemola, J. Kankare, *Photocurrent spectroscopic study of the initiation and growth of poly (3-methylthiophene) films on electrode surfaces with different adsorption properties*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8525–8535.
- [88] B.R. Scharifker, E. García-Pastoriza, W. Marino, *The growth of polypyrrole films on electrodes*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 300 (1991) 85–98. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85385-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85385-3).
- [89] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, *On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers*, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 989–997. <https://doi.org/10.1021/jp066413p>.
- [90] M.S. Freund, B.A. Deore, *Self-doped conducting polymers*, John Wiley & Sons, 2007.
- [91] S. Bouden, A. Dahi, F. Hauquier, H. Randriamahazaka, J. Ghilane, *Multifunctional Indium Tin Oxide Electrode Generated by Unusual Surface Modification*, *Sci. Rep.* 6 (2016) 36708. <https://doi.org/10.1038/srep36708>.
- [92] P. Debye, *Reaction rates in ionic solutions*, *Trans. Electrochem. Soc.* 82 (1942) 265.
- [93] P. Audebert, J.-M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms*, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11923–11929.
- [94] J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky,  $\sigma$ -“Dimers”—key intermediates and products during generation and redox switching of conjugated oligomers and polymers, *Synth. Met.* 119 (2001) 49–52.

- [95] G.H. Hansen, R.M. Henriksen, F.S. Kamounah, T. Lund, O. Hammerich, Oxidative coupling and polymerization of pyrroles: Part I. The electrochemical oxidation of 2, 4-dimethyl-3-ethylpyrrole in acetonitrile, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 4936–4955.
- [96] G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, The role of water in the electrochemical polymerization of pyrroles, *Electrochimica Acta*. 34 (1989) 881–884. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87124-5).
- [97] C.K. Chiang, C. Fincher Jr, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [98] M.M. Jevremović, Fizičko-hemijska karakterizacija polianilina sintetisanog u mikrotalasnom polju, Univerzitet u Beogradu(2014).
- [99] J.L. Bredas, G.B. Street, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309–315. <https://doi.org/10.1021/ar00118a005>.
- [100] M. Wan, *Conducting polymers with micro or nanometer structure*, Springer, 2008.
- [101] A.K. Mishra, *Conducting Polymers: Concepts and Applications*, *J. At. Mol. Condens. Nano Phys.* 5 (2018) 159–193. <https://doi.org/10.26713/jamcnp.v5i2.842>.
- [102] M. Heydari Gharahcheshmeh, K.K. Gleason, Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers, *Mater. Today Adv.* 8 (2020) 100086. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100086>.
- [103] T.A. Skotheim, J. Reynolds, *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*, CRC press, 2006.
- [104] J.-L. Brédas, B. Thémans, J. Fripiat, J.-M. André, R. Chance, Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 6761.
- [105] M. Heydari Gharahcheshmeh, M.M. Tavakoli, E.F. Gleason, M.T. Robinson, J. Kong, K.K. Gleason, Tuning, optimization, and perovskite solar cell device integration of ultrathin poly(3,4-ethylene dioxythiophene) films via a single-step all-dry process, *Sci. Adv.* 5 (2019) eaay0414. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay0414>.
- [106] D. Maddison, J. Unsworth, Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous solutions, *Synth. Met.* 30 (1989) 47–55. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90640-1](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90640-1).
- [107] B. Sun, J. Jones, R. Burford, M. Skyllas-Kazacos, Stability and mechanical properties of electrochemically prepared conducting polypyrrole films, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 4024–4029. <https://doi.org/10.1007/BF01168967>.
- [108] J. Ko, H. Rhee, S. Park, C. Kim, Morphology and electrochemical properties of polypyrrole films prepared in aqueous and nonaqueous solvents, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 905. <https://doi.org/10.1149/1.2086576>.
- [109] W. Liang, J. Lei, C.R. Martin, Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole, *Synth. Met.* 52 (1992) 227–239.
- [110] H. Müstedt, H. Naarmann, G. Köhler, Electrical Conductivity of Modified Poly-Acetylenes and Polypyrroles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 129–136.
- [111] S. Roth, H. Bleier, W. Pukacki, Charge transport in conducting polymers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 223–233.
- [112] A.M. Bryan, L.M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, J.M. D’Arcy, Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5989–5998. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01762>.
- [113] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources.* 196 (2011) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
- [114] X. Wu, C. Wang, Z. Wang, Y. Qin, Y. Kong, Nanostructured Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/polypyrrole hybrids grown on carbon cloth for battery-type supercapacitor electrode, *Synth. Met.* 286 (2022) 117034. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117034>.
- [115] T. Liu, L. Finn, M. Yu, H. Wang, T. Zhai, X. Lu, Y. Tong, Y. Li, Polyaniline and Polypyrrole Pseudocapacitor Electrodes with Excellent Cycling Stability, *Nano Lett.* 14 (2014) 2522–2527. <https://doi.org/10.1021/nl500255v>.



- [116] X. Miao, Q. Chen, Y. Liu, X. Zhang, Y. Chen, J. Lin, S. Chen, Y. Zhang, Performance comparison of electro-polymerized polypyrrole and polyaniline as cathodes for iodine redox reaction in zinc-iodine batteries, *Electrochimica Acta*. 415 (2022) 140206. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140206>.
- [117] Y.-S. Sung, L.-Y. Lin, Systematic Design of Polypyrrole/Carbon Fiber Electrodes for Efficient Flexible Fiber-Type Solid-State Supercapacitors, *Nanomaterials*. 10 (2020) 248. <https://doi.org/10.3390/nano10020248>.
- [118] Y. Chen, Z. Yin, D. Huang, L. Lei, S. Chen, M. Yan, L. Du, R. Xiao, M. Cheng, Uniform polypyrrole electrodeposition triggered by phytic acid-guided interface engineering for high energy density flexible supercapacitor, *J. Colloid Interface Sci.* 611 (2022) 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.090>.
- [119] R. Devi, K. Tapadia, T. Maharana, Casting of carbon cloth enrobed polypyrrole electrode for high electrochemical performances, *Heliyon*. 6 (2020) e03122. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03122>.
- [120] D.-Y. Feng, Y. Song, Z.-H. Huang, X.-X. Xu, X.-X. Liu, Rate capability improvement of polypyrrole via integration with functionalized commercial carbon cloth for pseudocapacitor, *J. Power Sources*. 324 (2016) 788–797. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.112>.
- [121] L. Hao, D. Yu, Progress of conductive polypyrrole nanocomposites, *Synth. Met.* 290 (2022) 117138. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117138>.
- [122] Z. Li, R. Yu, C. Yue, T. Tian, Z. Guo, J. Mu, X. Zhang, G. Wang, Z. Zhang, H. Che, Nickel phosphide nanoparticles decorated on polypyrrole nanowires as battery-type electrodes for hybrid supercapacitors, *Synth. Met.* 291 (2022) 117163. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117163>.
- [123] D.S. Macedo, M. Vepsäläinen, D. Acharya, C.D. Wood, D. Wen, L. Thomson, S. Peacock, T. Rodopoulos, C.F. Hogan, An unusually stable solid state Ag|AgCl reference electrode for long term continuous measurements based on a crosslinked poly (vinyl acetate)/KCl composite, *Electrochimica Acta*. 368 (2021) 137636. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137636>.
- [124] H.-R. Lim, N. Hillman, Y.-T. Kwon, Y.-S. Kim, Y.-H. Choa, W.-H. Yeo, Ultrathin, long-term stable, solid-state reference electrode enabled by enhanced interfacial adhesion and conformal coating of AgCl, *Sens. Actuators B Chem.* 309 (2020) 127761. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127761>.
- [125] D. Stoica, P.J. Brewer, R.J. Brown, P. Fisticaro, Influence of fabrication procedure on the electrochemical performance of Ag/AgCl reference electrodes, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 10009–10015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.089>.
- [126] V.I. Birss, C.K. Smith, The anodic behavior of silver in chloride solutions—I. The formation and reduction of thin silver chloride films, *Electrochimica Acta*. 32 (1987) 259–268. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85033-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85033-8).
- [127] M. Deng, L. Wang, B. Vaghefinazari, W. Xu, C. Feiler, S.V. Lamaka, D. Höche, M.L. Zheludkevich, D. Snihirova, High-energy and durable aqueous magnesium batteries: Recent advances and perspectives, *Energy Storage Mater.* 43 (2021) 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.09.008>.
- [128] T.B. Reddy, Linden's handbook of batteries, McGraw-Hill Education, 2011.
- [129] N. Wang, R. Wang, C. Peng, C. Hu, F. Yan, P. Bing, Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2014) 2427–2439. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63367-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63367-7).
- [130] J. Li, Z. Chen, J. Jing, J. Hou, Electrochemical behavior of Mg-Al-Zn-Ga-In alloy as the anode for seawater-activated battery, *J. Mater. Sci. Technol.* 41 (2020) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.052>.
- [131] J.F. Martínez-Osuna, F.J. Ocampo-Torres, L. Gutiérrez-Loza, E. Valenzuela, A. Castro, R. Alcaraz, C. Rodríguez, L.R. Ulloa, Coastal buoy data acquisition and telemetry system for monitoring oceanographic and meteorological variables in the Gulf of Mexico, *Measurement*. 183 (2021) 109841. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109841>.
- [132] W. Ma, Q. Cheng, Y. Gao, L. Xu, N. Yu, An ultra-low-power embedded processor with variable micro-architecture, *Micromachines*. 12 (2021) 292. <https://doi.org/10.3390/mi12030292>.

- [133] C.-C. Lai, M.-Y. Chung, C.-T. Lo, Nitric acid oxidation of electrospun carbon nanofibers as supercapacitor electrodes, *Text. Res. J.* 87 (2017) 2337–2348. <https://doi.org/10.1177/0040517516671>.
- [134] M. Kahoush, N. Behary, A. Cayla, B. Mutel, J. Guan, V. Nierstrasz, Surface modification of carbon felt by cold remote plasma for glucose oxidase enzyme immobilization, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 1016–1024. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.155>.
- [135] W. Qin, F. Vautard, L.T. Drzal, J. Yu, Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber–matrix interphase, *Compos. Part B Eng.* 69 (2015) 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.014>.
- [136] A. Kaur, K.I. Jeong, S.S. Kim, J.W. Lim, Optimization of thermal treatment of carbon felt electrode based on the mechanical properties for high-efficiency vanadium redox flow batteries, *Compos. Struct.* 290 (2022) 115546. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115546>.
- [137] W. Xu, D. Snihirova, M. Deng, L. Wang, B. Vaghefinazari, C. Wang, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, D. Höche, A mathematical model describing the surface evolution of Mg anode during discharge of aqueous Mg-air battery, *J. Power Sources.* 542 (2022) 231745.
- [138] G. Williams, N. Birbilis, H.N. McMurray, The source of hydrogen evolved from a magnesium anode, *Electrochem. Commun.* 36 (2013) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.08.023>.
- [139] B. Vaghefinazari, D. Snihirova, C. Wang, L. Wang, M. Deng, D. Höche, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, Exploring the effect of sodium salt of Ethylenediaminetetraacetic acid as an electrolyte additive on electrochemical behavior of a commercially pure Mg in primary Mg-air batteries, *J. Power Sources.* 527 (2022) 231176. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231176>.
- [140] M.B. Arvas, S. Yazar, Y. Sahin, The Synthesis of 2, 6-Pyridinedicarboxylic Acid Modified Porous Polypyrrole Electrodes and Its Energy Storage Application, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 11 (2022) 113006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/aca17c>.
- [141] C. MA, P. SG, G. PR, M. RN, S. Shashwati, P. VB, Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films, *Soft Nanosci. Lett.* 2011 (2011). <https://doi.org/10.4236/sn.2011.11002>.
- [142] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy storage data reporting in perspective—guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1902007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- [143] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science.* 343 (2014) 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>.
- [144] B.E. Conway, Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539. <https://doi.org/10.1149/1.2085829>.
- [145] X. Yang, A.L. Rogach, Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900747. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900747>.
- [146] K. Qi, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, Corrosion of conductive polypyrrole: Effects of continuous cathodic and anodic polarisation, *Corros. Sci.* 69 (2013) 376–388. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.006>.
- [147] C. Wu, J. Wang, Y. Bai, X. Li, Significant effect of cations on polypyrrole cycle stability, *Solid State Ion.* 346 (2020) 115216. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115216>.
- [148] Bull, R. A., Fan, F. R. F., & Bard, A. J., Polymer Films on Electrodes: VII. Electrochemical Behavior at Polypyrrole-Coated Platinum and Tantalum Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(1982) 1009. <https://doi.org/10.1149/1.2124000>
- [149] Y. Li, R. Qian, Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 1727–1731. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00392-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00392-8).
- [150] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications.* 2001, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, n.d.
- [151] Ardizzone, S., G. Fregonara, and S. Trasatti. "“Inner” and “outer” active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes." *Electrochimica Acta* 35.1 (1990) [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X)

- [152] J. Wang, Y. Xu, J. Wang, X. Du, Toward a high specific power and high stability polypyrrole supercapacitors, *Synth. Met.* 161 (2011) 1141–1144. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.01.011>.
- [153] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 1547–1552. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.032>.
- [154] Y. Song, T.-Y. Liu, X.-X. Xu, D.-Y. Feng, Y. Li, X.-X. Liu, Pushing the Cycling Stability Limit of Polypyrrole for Supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 4626–4632. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501709>.
- [155] T.F. Otero, J.G. Martinez, Structural Electrochemistry: Conductivities and Ionic Content from Rising Reduced Polypyrrole Films, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 1259–1264. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302514>.
- [156] K. Qi, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, Corrosion of conductive polypyrrole: Effects of environmental factors, electrochemical stimulation, and doping anions, *Corros. Sci.* 60 (2012) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.013>.
- [157] C. Debiemme-Chouvy, T.T.M. Tran, An insight into the overoxidation of polypyrrole materials, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 947–950. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.024>.
- [158] F. Pargar, H. Kolev, D.A. Koleva, K. van Breugel, Microstructure, surface chemistry and electrochemical response of Ag|AgCl sensors in alkaline media, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 7527–7550. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2083-0>.
- [159] C.M. Li, C.Q. Sun, W. Chen, L. Pan, Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 474–477. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.065>.
- [160] R.C. Peres, J. Pernaut, M. De Paoli, Polypyrrole/dodecylsulfate: Effects of different synthesis conditions, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 29 (1991) 225–231. <https://doi.org/10.1002/pola.1991.080290210>.
- [161] A.H. Al-Eggiely, Possible application of the polypyrrole-zinc system as a sea-water battery, Univerzitet u Beogradu-Tehnološko-metalurški fakultet, 2017.
- [162] B.N. Grgur, M.M. Gvozdenović, J. Stevanović, B.Z. Jugović, V.M. Marinović, Polypyrrole as possible electrode materials for the aqueous-based rechargeable zinc batteries, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 4627–4632. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.056>.
- [163] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To be or not to be pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [164] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, *ACS Nano.* 12 (2018) 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b01914>.
- [165] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12647. <https://doi.org/10.1038/ncomms12647>.
- [166] M. Careem, Y. Velmurugu, S. Skaarup, K. West, A voltammetry study on the diffusion of counter ions in polypyrrole films, *J. Power Sources.* 159 (2006) 210–214. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.026>.
- [167] N.S. Arul, J.I. Han, Polypyrrole nanostructures//activated carbon based electrode for energy storage applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 7890–7900. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01109-2>.
- [168] S. Jiang, T. Shi, X. Zhan, H. Long, S. Xi, H. Hu, Z. Tang, High-performance all-solid-state flexible supercapacitors based on two-step activated carbon cloth, *J. Power Sources.* 272 (2014) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.049>.
- [169] D. Ye, Y. Yu, J. Tang, L. Liu, Y. Wu, Electrochemical activation of carbon cloth in aqueous inorganic salt solution for superior capacitive performance, *Nanoscale.* 8 (2016) 10406–10414. <https://doi.org/10.1039/C6NR00606J>.
- [170] T. Zhang, C.H. Kim, Y. Cheng, Y. Ma, H. Zhang, J. Liu, Making a commercial carbon fiber cloth having comparable capacitances to carbon nanotubes and graphene in supercapacitors through a “top-down” approach, *Nanoscale.* 7 (2015) 3285–3291. <https://doi.org/10.1039/C4NR06812B>.

- [171] C. Moreno-Castilla, M. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*. 38 (2000) 1995–2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00048-8).
- [172] A.C. Pina, A. Amaya, J.S. Marcuzzo, A.C. Rodrigues, M.R. Baldan, N. Tancredi, A. Cuña, Supercapacitor electrode based on activated carbon wool felt, *C*. 4 (2018) 24. <https://doi.org/10.3390/c4020024>.
- [173] C.-L. Liu, W.-S. Dong, G.-P. Cao, J.-R. Song, L. Liu, Y.-S. Yang, Influence of KOH followed by oxidation pretreatment on the electrochemical performance of phenolic based activated carbon fibers, *J. Electroanal. Chem.* 611 (2007) 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.003>.
- [174] P. Jakóbczyk, G. Skowierzak, I. Kaczmarzyk, M. Nadolska, A. Wcisłó, K. Lota, R. Bogdanowicz, T. Ossowski, P. Rostkowski, G. Lota, Electrocatalytic performance of oxygen-activated carbon fibre felt anodes mediating degradation mechanism of acetaminophen in aqueous environments, *Chemosphere*. 304 (2022) 135381. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135381>.
- [175] V. Khomenko, V. Barsukov, A. Katashinskii, The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 1675–1683. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.024>.
- [176] B.N. Grgur, Metal | polypyrrole battery with the air regenerated positive electrode, *J. Power Sources*. 272 (2014) 1053–1060. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.033>.
- [177] A. Wu, E.C. Venancio, A.G. MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes, *Synth. Met.* 157 (2007) 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.03.008>.
- [178] Y. Guo, M. Yang, R.-C. Xie, R. G. Compton, The oxygen reduction reaction at silver electrodes in high chloride media and the implications for silver nanoparticle toxicity, *Chem. Sci.* 12 (2021) 397–406. <https://doi.org/10.1039/D0SC04295A>.

## Biografija

**Aleksandra S. Popović, master inž. tehnologije** rođena je 09.07.1997. godine u Surdulici. 15.09.2022. izabrana je za asistenta na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, iz naučne oblasti elektrohemija. Osnovnu i srednju školu završila je u Vladičinom Hanu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2016. godine kao prvoplasirana na prijemnom ispitu. Osnovne studije na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo, izborno područje Elektrohemijsko inženjerstvo, završila je u julu 2020. godine, sa prosečnom ocenom 9,98. Tokom osnovnih akademskih studija dobila je: pet nagrada „Panta S. Tutundžić“ koje dodeljuje Tehnološko-metalurški fakultet za ostvareni uspeh (za školsku 2016/2017, 2017/2018, 2018/2019 2019/2020 i za konačan uspeh na osnovnim studijama); priznanje Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh tokom studija; nagradu „Gordana Jokić Kašiković i Dragiša Kašiković, za najbolje studente TMF, ETF i Mašinskog fakulteta”; prva je dobitnica nagrade „Nedeljko Krstajić“ za najbolje diplomiranog studenta smera Elektrohemijsko inženjerstvo; nagradu „Student generacije Univerziteta u Beogradu 2020”, kao najbolji student Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Master studije je završila na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, juna 2021. godine, sa prosečnom ocenom 10,0 tokom kojih je dobila Stipendiju „Dositeja“. Tokom master studija, angažovana je kao demonstrator na predmetu Održivi razvoj, pod rukovodstvom prof. Darka Radosavljevića. Nakon završetka master studija tokom 2021. godine volontirala je na Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u laboratoriji za Atomsku fiziku. Doktorske studije upisala je 2021. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, pod mentorstvom prof. dr Branimir Grgura. U zvanje istraživač pripravnik izabrana je novembra 2021. godine, a za Asistenta za užu naučnu oblast Elektrohemija pri katedri za Fizičku hemiju i elektrohemiju, 15.09.2022. Tokom 2023. godine boravila je tri meseca na Nacionalnom institutu za hemiju u Ljubljani, u okviru istraživačke grupe renomiranog naučnika dr Nejca Hodnika, gde se bavila istraživanjima materijala za reakciju izdvajanja vodonika

Član je Elektrohemijske sekcije Srpskog hemijskog društva, i Međunarodnog društva za Elektrohemiju (ISE).

### Spisak objavljenih naučnih i stručnih radova u sklopu disertacije

#### Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. A.S. Popović, M.M. Gvozdrenović, A. Janković, B.Z. Jugović, B.N. Grgur, Polypyrrole on graphite: An exemplary model system for comprehensive electrochemical analysis of energy storage materials, *Synthetic Metals*. 297 (2023) 117386 <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117386>.

2. A.S. Popović, B.N. Grgur, Carbon felt-polypyrrole-silver chloride composite as a rechargeable positive electrode for the seawater magnesium cell, *Synthetic Metals*. 295 (2023) 117359. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117359>.

#### Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. A.S. Popović, D. Jugović, B.N. Grgur, Electrochemical formation and behavior of silver and lead chlorides as potential cathodes for quasi-rechargeable magnesium seawater cell, *J Mater Sci: Mater Electron*. 34 (2023) 1155. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10558-9>.

#### Predavanje po pozivu sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M32)

1. **Aleksandra S. Popović**, Branimir N. Grgur, Polypyrrole-Silver Chloride Composite as Energy Storage Materials, *Contemporary batteries and supercapacitors: COIN2022, Book of Abstracts*, editor Milica Vujković, 1-2.06.2022, Belgrade, p. 18, ISBN 978-86-82139-86-7

### **Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)**

1. **Aleksandra S. Popović**, Branimir N. Grgur, Environmentally friendly cell with a rechargeable CF/AgCl-PPy cathode, Twenty-first Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Programme and the Book of Abstracts, November 29 – December 1, 2023, Belgrade, Serbia, p. 76. ISBN 978-86-80321-38-7

2. **Aleksandra S. Popović**, Branimir Grgur, Optimizing electrochemical analysis for the accurate characterization of electrode materials in energy storage applications: a comprehensive guide to electrochemically analyzing materials, 5th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Book of Abstracts - MME SEE 2023, Trebinje, BiH, p. 62 , ISBN 978-86-87183-33-9

3. **Aleksandra S. Popović**, Branimir N. Grgur, Carbon felt/PPy-functionalized/AgCl composite as cathode material for rechargeable Mg cell, Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Programme and the Book of Abstracts, November 30 – December 2, 2022, Belgrade, Serbia, 10-6, p 70. ISBN 978-86-80321-37-0

4. **Aleksandra S. Popović**, Branimir N. Grgur, Electrochemical Formation and Behavior of Silver and Lead Chlorides as Potential Cathodes for Rechargeable Magnesium Seawater Battery, Contemporary batteries and supercapacitors: COIN2022, Book of Abstracts, editor Milica Vujković, 1-2.06.2022, Belgrade, p 23, ISBN 978-86-82139-86-7

### **Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)**

1. **Aleksandra S. Popović**, Branimir N. Grgur, Kompozit polipirol/srebro-hlorid kao katodni materijal za punjive magnezijumske baterije, 58. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 9. i 10. jun 2022., EH-05, p 74, ISBN: 978-86-7132-079-5

2. **Aleksandra S. Popović**, Branimir N. Grgur, Carbon felt-polypyrrole-silver chloride composite as a positive material for rechargeable magnesium batteries; YOURS 2022, Young Researchers Conference 2022, 25. Maj, Beograd <https://www.jaes-series.com/yours2022.html>

## **Изјава о ауторству**

Име и презиме аутора Александра Поповић  
Број индекса 4025/2021

### **Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

### **Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_



## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Поповић

Број индекса : 4025/2021

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

## Потпис аутора

У Београду, \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза нових композитних материјала на бази угљеничне тканине-полипирила–сребро-хлорида као пуњивих катода за системе на бази магнезијума ”, аутора Александра С. Поповић, мастер инж. технологије, констатујем да утврђено подударање текста износи 8%. Овај степен подударности последица је коришћења уобичајених термина, нпр: На слици...је приказано, Са слике се може видети, Физичких величина и јединица, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

09.01.2024 године

Ментор

др Бранимир Гргур, ред. проф.