

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO–METALURŠKI FAKULTET

Daniel M. Mijailović

**POROZNE ELEKTRODE NA BAZI
UGLJENIČNIH VLAKANA I SPINELA
PRELAZNIH METALA ZA PRIMENU U
SKLADIŠTENJU ELEKTRIČNE ENERGIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Daniel M. Mijailović

**POROUS ELECTRODES BASED ON CARBON
FIBERS AND TRANSITION METAL SPINELS
FOR ELECTRICAL ENERGY STORAGE
APPLICATIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Mentor:

dr Petar S. Uskoković, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

Članovi komisije:

akademik dr Velimir R. Radmilović, naučni savetnik u penziji

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

dr Dušica B. Stojanović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

dr Uroš Č. Lačnjevac, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

dr Vuk V. Radmilović, docent

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Petra Uskokovića na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Profesoru Uskokoviću se iskreno zahvaljujem kako na ideji za proučavanje ove aktuelne tematike, tako i na sugestijama i savetima tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se članovima komisije, akademiku dr Velimiru Radmiloviću i kolegi dr Vuku Radmiloviću na produktivnoj saradnji i izuzetno urađenoj strukturnoj karakterizaciji materijala. Takođe, zahvaljujem se dr Dušici Stojanović na pomoći oko procesiranja materijala i njihove termičke karakterizacije, kao i dr Urošu Lačnjevcu na usmeravanju oko elektrohemijskih istraživanja i tumačenju rezultata. Dr Vladimiru Joviću izražavam veliku zahvalnost na posvećenom vremenu i pomoći u oblasti elektrohemijskih analiza.

Zahvaljujem se svojim dragim kolegama i prijateljima sa Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju, kao i Centra za elektrohemiju IHTMa, na podršci u izradi ove doktorske disertacije. Veoma sam zahvalan prof. dr Štefanu Frojnbergeru koji mi je omogućio da produbim svoja znanja u oblasti skladištenja električne energije radom na Institutu za hemiju i tehnologiju materijala Tehničkog univerziteta u Gracu. Posebno sam zahvalan kolegama Christianu, Alenu, Alekseju, Yannu i Eleonore na naučnim diskusijama, sugestijama i uspešnim zajedničkim eksperimentima.

Dragim kolegama iz kancelarije Anđeli, Srđanu i Ivani se posebno zahvaljujem na motivaciji i strpljenju prilikom izrade ove disertacije. Svim svojim dragim prijateljima koji su bili i ostali uz mene tokom rada na ovoj doktorskoj disertaciji dugujem iskrenu zahvalnost.

Na samom kraju bih se zahvalio svojim roditeljima, Zorici i Milanu, koji su me sve ove godine bezrezervno podržavali i usmeravali tokom celokupnog školovanja.

Disertaciju posvećujem svojoj porodici, a posebno svojoj ženi Nini i njenom beskonačnom strpljenju, podršci, razumevanju i savetima tokom svih ovih godina rada na doktorskoj disertaciji.

POROZNE ELEKTRODE NA BAZI UGLJENIČNIH VLAKANA I SPINELA PRELAZNIH METALA ZA PRIMENU U SKLADIŠTENJU ELEKTRIČNE ENERGIJE

R e z i m e

Porozni materijali na bazi čistih ugljeničnih nanovlakana i kompozita ugljeničnih nanovlakana i spinela prelaznih metala, dobijeni jednostavnim metodama procesiranja, ispitani su kao elektrode u superkondenzatorima. Procene skladištenja električne energije čistih ugljeničnih nanovlakana su izvršene u uređajima sa simetričnom konfiguracijom gde su dobijene maksimalne vrednosti kapacitivnosti i gustine energije od 183 F g^{-1} i $4,1 \text{ Wh kg}^{-1}$, respektivno. Ove vrednosti su posledica specifične mezoporozne strukture koja omogućava olakšanu difuziju jona i visoke električne provodljivosti nanovlakana. Postignuta je i odlična stabilnost kapacitivnog učinka svih ugljeničnih elektroda od preko 95% nakon 5000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Ovakvi rezultati ukazuju na moguću praktičnu primenu ugljeničnih nanovlakana u superkondenzatorima.

Ugljenična nanovlakna su se pokazala i kao veoma atraktivna podloga za kombinovanje sa mešovitim kobalt–mangan spinelima. Fazni sastav nanokristala spinela, sa procenjenim srednjim prečnikom od oko 13 do 60 nm, uspešno je kontrolisan variranjem odnosa metalnih prekursora u procesu elektropredenja. Kompozitna nanovlakna u alkalnoj sredini se ponašaju kao materijali sa baterijskim karakteristikama i imaju visoke vrednosti kapaciteta do $68,5 \text{ mAh g}^{-1}$. Testiranjem samonosivih kompozitnih elektroda u simetričnim uređajima dobijene su visoke vrednosti kapacitivnosti i do 384 F g^{-1} . Postignuta je i odlična stabilnost učinka sa preko 95% svih ispitanih elektroda. Superiorna gustina energije od $11,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ pri niskim brzinama promene potencijala, i superiorna gustina električne snage od $2,6 \text{ kW kg}^{-1}$ je uporediva sa komercijalno dostupnim superkondenzatorima, što ima značajne implikacije na praktično skladištenje električne energije putem novih materijala.

Ključne reči: poliakrilonitril, elektropredenje, ugljenična nanovlakna, spinel, skladištenje električne energije, superkondenzator

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj:

POROUS ELECTRODES BASED ON CARBON FIBERS AND TRANSITION METAL SPINELS FOR ELECTRICAL ENERGY STORAGE APPLICATIONS

Abstract

Porous materials based on neat carbon nanofibers and composites of carbon nanofibers and transition metal spinels, produced by simple processing methods, were tested as electrodes in supercapacitors. The estimation of energy storage of neat carbon nanofibers were performed in devices with symmetrical configuration with maximum capacitance and energy density values for carbon nanofibers of 183 F g^{-1} and 4.1 Wh kg^{-1} , respectively. These values are a consequence of the specific mesoporous structure that enables facile diffusion of ions and high electrical conductivity of nanofibers. Excellent stability of the capacitive performance of all carbon electrodes of over 95% was achieved after 5000 charge/discharge cycles. These results indicate the possible practical application of carbon nanofibers in supercapacitors.

Carbon nanofibers have also proven to be a very attractive substrate to combine with mixed cobalt-manganese spinels. The phase composition of spinel nanocrystals, with an estimated diameter of about 13 to 60 nm, has been successfully controlled by varying the ratio of metal precursors in the electrospinning process. Composite nanofibers in alkaline environment behave like materials with battery characteristics and have high values of capacity up to 68.5 mAh g^{-1} . By testing self-supporting composite electrodes in symmetric devices, high capacitance values up to 384 F g^{-1} were obtained. Excellent stability was achieved with over 95% of all tested electrodes. The superior energy density of 11.5 Wh kg^{-1} at low potential sweep rates, and the superior power density of 2.6 kW kg^{-1} are comparable to commercially available supercapacitors, which has significant implications for the practical electrical energy storage through new materials.

Keywords: polyacrylonitrile, electrospinning, carbon nanofibers, spinel, electrical energy storage, supercapacitor

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Materials Engineering

UDC number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Motivacija	1
1.2. Ciljevi doktorske disertacije	4
1.3. Kratak pregled sadržaja doktorske disertacije	4
2. TEORIJSKE OSNOVE.....	6
2.1. Ugljenična (nano)vlakna za skladištenje električne energije	6
2.1.1. Ugljenik i alotropske modifikacije	6
2.1.2. Istorijat, struktura i svojstva ugljeničnih (nano)vlakana na bazi poliakrilonitrila	8
2.1.3. Procesiranje ugljeničnih nanovlakana elektropredenjem	10
2.1.4. Porozna ugljenična nanovlakna kao elektrode superkondenzatora	12
2.2. Ugljenično–spinelna kompozitna nanovlakna za skladištenje električne energije	15
2.2.1. Struktura oksida prelaznih metala sa spinelnom strukturom	15
2.2.2. Procesiranje spinela i njihovih kompozita u formi elektropredenih nanovlakana	16
2.2.3. Primena spinela/spinelnih kompozita u skladištenju električne energije	17
2.3. Pregled elektrohemijskih tehnologija za skladištenje električne energije.....	19
2.3.1. Litijum–jonska baterija vs. superkondenzator	20
2.3.2. Kondenzatori sa električnim dvojnim slojem.....	21
2.3.3. Pseudokondenzatori	24
2.3.4. Razlikovanje (pseudo)kapacitivnih od materijala sa karakteristikama baterija	27
3. EKSPERIMENTALNI DEO	31
3.1. Materijali	31
3.2. Procesiranje ugljeničnih nanovlakana	31
3.2.1. Elektropredjenje polimernih nanovlakana	31
3.2.2. Termička obrada	31
3.2.3. Sintaza poliakrilonitril (PAN) polimera.....	32
3.3. Procesiranje ugljenično–spinelnih kompozitnih nanovlakana.....	34

3.3.1.	Elektropredenje hibridnih nanovlakana	34
3.3.2.	Termička obrada	34
3.4.	Strukturna karakterizacija	35
3.4.1.	Metoda rendgenske difrakcije (XRD)	35
3.4.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	36
3.4.3.	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	38
3.5.	Spektroskopska karakterizacija	39
3.5.1.	Spektroskopija na bazi disperzije energije X-zraka (EDS)	39
3.5.2.	Spektroskopija gubitka energije primarnog snopa elektrona (EELS)	40
3.5.3.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)	41
3.5.4.	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR)	41
3.5.5.	Spektroskopija nuklearne magnetne rezonance (¹ H NMR)	41
3.6.	Analiza poroznosti	42
3.7.	Termička karakterizacija	43
3.7.1.	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	43
3.7.2.	Termogravimetrijska analiza (TGA)	43
3.8.	Elektrohemijska karakterizacija	44
3.8.1.	Elektrohemijske ćelije i priprema elektroda	44
3.8.2.	Ciklična voltametrij (CV)	46
3.8.3.	Galvanostatsko punjenje/pražnjenje (GCD)	48
3.8.4.	Impedansna merenja	49
4.	REZULTATI	51
4.1.	Ugljenična nanovlakna i ugljenična nanovlakna dopirana kobaltom	51
4.2.	CNF@Co _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ kompozitna nanovlakna	62
4.3.	CNF@CoMn ₂ O ₄ kompozitna nanovlakna	80
4.4.	CNF@Co ₂ MnO ₄ kompozitna nanovlakna	91

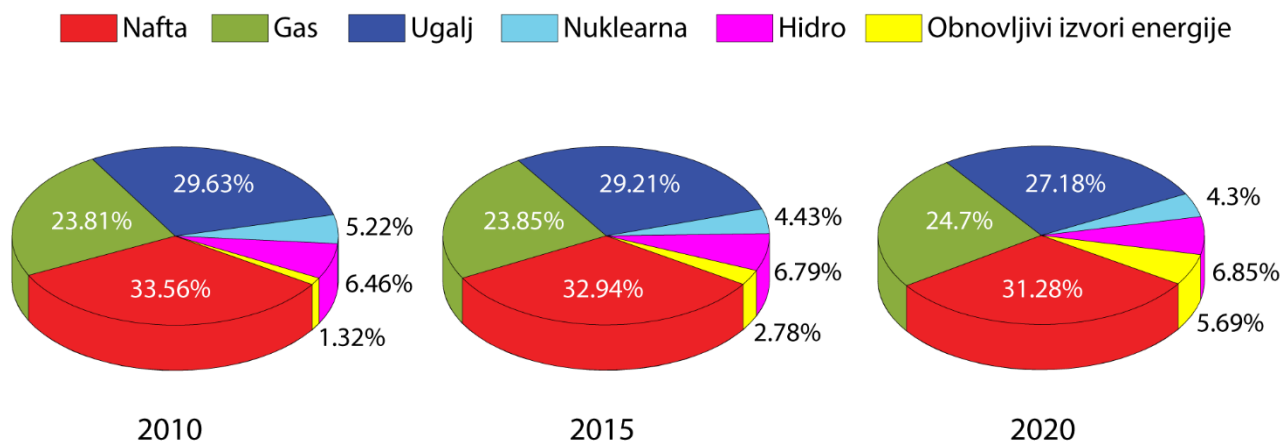
5. DISKUSIJA REZULTATA	96
5.1. Ugljenična nanovlakna i ugljenična nanovlakna dopirana kobaltom	96
5.2. CNF@Co _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ kompozitna nanovlakna	99
5.3. CNF@CoMn ₂ O ₄ kompozitna nanovlakna	103
5.4. CNF@Co ₂ MnO ₄ kompozitna nanovlakna	105
6. ZAKLJUČAK I BUDUĆI PRAVCI ISTRAŽIVANJA	106
7. LITERATURA.....	108

1. UVOD

1.1. Motivacija

Energija je od suštinskog značaja za život čoveka. Ona predstavlja „zlatnu nit“ koja povezuje ekonomski rast, ljudski razvoj i održivost životne sredine. Stoga se sa pravom može reći da energija ima vitalnu ulogu za čovečanstvo [1]. Procenjeno je da je u 2020. godini potrošeno oko 557 EJ (oko 154722 TWh) primarne energije, a predviđeno je da će potražnja za energijom značajno da poraste u narednim decenijama [2]. Glavni razlozi su stalno povećanje broja stanovnika i brzi napredak mnogoljudnih i zemalja u razvoju, pre svega Kine i Indije. Procene su da bi do 2050. godine svetska populacija mogla da dostigne broj od 9,7 milijardi, što predstavlja porast više od 25% u narednih trideset godina [3].

Detaljne analize i izveštaji renomiranih institucija, poput Internacionalne agencije za energiju (*eng.* International Energy Agency, IEA), pokazuju da su i dalje dominantni izvori primarne energije fosilna goriva (ugalj, nafta i prirodni gas). Prema poslednjem IEA izveštaju iz 2021. godine, došlo je do očekivanog pada svetske potrošnje energije od oko 5% u 2020. godini, usled COVID-19 pandemije. Jedino je za vreme Velike depresije i tokom svetskih ratova zabeležen veći pad. U isto vreme, došlo je do smanjenja korišćenja nafte i uglja u odnosu na period pre pandemije, dok su obnovljivi izvori energije (pre svega energija vetra i Sunca) znatno manje pogođeni i dostižu rekordne vrednosti. Kada se analizira period između 2010. i 2020. godine, udeo obnovljivih izvora u ukupnoj svetskoj potrošnji doživljava značajan porast (slika 1.1) [4].



Slika 1.1. Ukupna svetska potrošnja energije podeljena na udeo odgovarajućih primarnih izvora energije za 2010, 2015 i 2020. godinu. Analizirano prema [2,5,6].

Električna energija je jedan od najvažnijih oblika energije u životima potrošača širom sveta. Ona je neophodna da bi se zadovoljile svakodnevne potrebe: mobilnost, osvetljenje, grejanje, hlađenje, kuvanje *itd.* Udeo električne energije u ukupnoj svetskoj potrošnji iznosi oko 20%, sa predviđenim porastom u narednim godinama. Procenjuje se da će potražnja za električnom energijom da poraste za više od 1000 TWh u 2022. godini u odnosu na godinu pre [4].

Upotreba fosilnih goriva za proizvodnju električne energije se suočava sa brojnim socijalnim, političkim i ekološkim problemima. Ograničene količine ovih resursa, uzimajući u obzir sve veće buduće potrebe za električnom energijom, ostaju jedan od njihovih većih nedostataka [7]. Pored toga, sagorevanjem ovih goriva, oslobađaju se velike količine brojnih zagađivača poput CO_x, SO_x, NO_x, pepela, sporednih proizvoda organskog porekla, što dovodi do ogromnih problema kada je reč o zaštiti životne sredine [1]. S tim u vezi, korišćenje fosilnih goriva je doprinelo povećanju koncentracije ugljen–dioksida (CO₂) u atmosferi koja je premašila 412,5 ppm (*eng.* parts per million) u 2020. godini, što je novi rekord – 50% više u poređenju sa početkom industrijske revolucije [7]. Iz tih razloga, jedan od ciljeva Pariskog sporazuma, potpisanog 2015. godine, jeste postizanje CO₂ neutralnosti do 2050. godine [8].

Da bi se postigla CO₂ neutralnost, udeo obnovljivih izvora u globalnoj proizvodnji energije treba da poraste na 60% do 2030. godine. Istovremeno, udeo nuklearne energije treba da bude nešto veći od 10%, a udeo uglja da padne na 6%. Neophodno je i da se skoro petostruko poveća kapacitet uređaja za konverziju solarne u električnu energiju do 2030. godine, a svaki drugi prodati automobil treba da bude na električni pogon [4]. U skladu sa tim, ulažu se ogromni napor u korišćenju obnovljivih izvora energije (pre svega energija vetra i Sunca, geotermalna, hidroenergija) koji su održivi, neiscrpni i ne zagađuju životnu sredinu [1]. Kako cena ovih izvora energije sve više opada, javlja se i dodatni izazov – kako prevazići nesklad između proizvodnje električne energije i njene upotrebe. Naime, najbolje vreme za proizvodnju električne energije snagom Sunca je tokom podneva i leti, dok je najveća potreba za električnom energijom u večernjim satima i u zimskim periodima. Kada je reč o proizvodnji električne energije snagom vetra, ovakvi trendovi se ne mogu uočiti. Pomenuti nesklad između proizvodnje i korišćenja električne energije dovodi do njenog rasipanja.

Elegantnije i efikasnije korišćenje obnovljivih izvora energije podrazumeva upotrebu tehnologija za skladištenje energije, poput elektrohemijskog skladištenja električne energije. Revolucija u skladištenju energije bi trebalo da dovede do masovnijeg korišćenja električnih vozila, koja više neće koristiti naftu i tako će se znatno smanjiti emitovanje štetnih gasova nego što je to slučaj sa konvencionalnim vozilima. Dodatno, razvoj tehnologija za skladištenje energije bi trebalo da dovede do velikih promena i kada je reč o električnoj mreži. Nove tehnologije skladištenja energije bi podrazumevale postojanje „banke“ za električnu energiju koja može da skladišti rezerve električne energije i da je upotrebljava u bilo kom trenutku. Ovakva vrsta fleksibilnosti je od suštinskog značaja da bi obnovljiva električna energija postala široko rasprostranjena. Jeftino skladištenje energije bi omogućilo kupcima da koriste električnu energiju kada je najpovoljnije, na primer tokom noći, kao i da skladište tu energiju do sledeće upotrebe. Trenutno se višak energije proizvedene od lokalnih solarnih panela prodaje nazad u mrežu, a vlasnik kuće koristi električnu struju iz mreže kada nema Sunca. Međutim, u budućnosti bi bilo moguće lokalno skladištenje energije iz solarnih panela koja se kasnije može koristiti prema sopstvenim potrebama.

Komercijalne zgrade, univerzitetski kampusi, fabrike i vojne baze bi imale različite potrebe, zahtevajući mikromreže prilagođene njihovim posebnim potrebama proizvodnje, skladištenja i upotrebe električne energije. Ovako raznolike mikromreže bi bile mnogo efikasnije i isplativije kupcima od mreža sa jedinstvenim pristupom koji nude komunalna preduzeća. Osim toga, takav interaktivan sistem raznolikih mikromreža omogućio bi veću pouzdanost i fleksibilnost, ali i sigurnost. Vremenske nepogode poput munja, oluje, uragana ili pak terorističkih napada ne bi onemogućavale napajanje električnom energijom. Umesto toga, neoštećene mikromreže bi delile uskladištenu energiju sa susedima koji su ostali bez energije [9].

Šta je potrebno za postizanje ovih ciljeva? Neophodne su visoke performanse i jeftino skladištenje električne energije u najraznovrsnijim uređajima. Jednostavne procene ukazuju na to da su neophodna petostruka poboljšanja u pogledu performansi i troškova tehnologija za skladištenje električne energije [7]. Do ovih poboljšanja neće doći usled postepenog napretka današnjih litijum–jonskih baterija, kao jedne od dominantnijih tehnologija. Biće neophodne konceptualne inovacije i kvalitativno različiti pristupi koji prevazilaze ove tehnologije. Iako su ogromni naponi posvećeni razvoju novih litijumskih tehnologija sa poboljšanom gustom energije, poput litijum–metal baterija [10,11], litijum–sumpor baterija [12,13], i litijum–vazduh baterija [14,15], ne treba zanemariti njihovu električnu snagu. Kako se poboljšava gustina električne energije, produžava se i vreme punjenja, odnosno snižava se električna snaga. Pa tako, vreme punjenja električnog vozila može biti i do dvesta puta duže od vremena punjenja goriva za konvencionalni automobil.

Superkondenzatori, uređaji koji skladište električnu energiju putem elektrostatičkih i elektrohemijskih procesa, upravo se odlikuju sposobnošću visoke električne snage. Pored toga, imaju i niz drugih atraktivnih svojstava poput trenutnog punjenja i dugačkog radnog veka ($>10^6$ ciklusa punjenja/praznjenja). Međutim, glavni nedostatak ove tehnologije je niska gustina električne energije u komercijalnim uređajima koja varira od 5 do 8 Wh kg⁻¹, odnosno 7 do 10 Wh L⁻¹. Performanse superkondenzatora, kao i ostalih tehnologija za skladištenje električne energije, određuju materijali od kojih su sačinjene elektrode, a koji mogu drastično uticati na povećanje kapacitivnosti u odgovarajućem opsegu potencijala, što istovremeno dovodi i do povećanja gustine skladištene energije [16].

Porozna ugljenična nanovlakna se posebno ističu kao elektrode visokih performansi zbog svojih jedinstvenih fizičko–hemijskih svojstava, kao što su odlična hemijska stabilnost, i izuzetna električna i toplotna provodljivost. Takođe, idealne su podloge za nanošenje materijala sa pseudokapacitivnim ili baterijskim karakteristikama. Pri tome, ugljenična nanovlakna imaju veliki potencijal komercijalizacije u superkondenzatorima, jer je relativno jednostavno dobiti samonosive elektrode bez korišćenja aditiva/veziva koji utiču na povećanje električne otpornosti i smanjenje performansi. Spinel na bazi oksida mangana i kobalta su veoma interesantni sa aspekta komercijalne primene jer poseduju visoke vrednosti kapacitivnosti/kapaciteta, zavisno od dominantnog mehanizma skladištenja energije. Imajući u vidu njihovu nižu električnu provodljivost i kraći radni vek u odnosu na porozne ugljenične materijale, kombinovanje spinela sa ugljeničnim nanovlaknima otvara brojne mogućnosti dobijanja novih elektroda naprednih performansi [17]. Shodno tome, PREDMET ISTRAŽIVANJA OVE DOKTORSKE DISERTACIJE je razvoj novih poroznih elektrodnih materijala na bazi ugljeničnih nanovlakana i spinela oksida prelaznih metala za primenu u skladištenju električne energije.

1.2. Ciljevi doktorske disertacije

Osnovni cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije je bio dizajniranje, procesiranje i karakterizacija novih elektrodnih materijala na bazi ugljeničnih nanovlakana i spinela kobalta i mangana za primenu u superkondenzatorima. Specifični ciljevi su obuhvatali:

- usavršavanje metode procesiranja samonosivih ugljeničnih nanovlakana razvijene površine koristeći različite kombinacije polimernih prekursora i elektrohemijsko testiranje takvih elektroda (bez aditiva) u kondenzatorima sa električnim dvojnim slojem; uspostavljanje korelacija sa strukturom;
- usavršavanje metode procesiranja novih ugljenično–spinelnih kompozitnih materijala, sa osvrtnom na dobijanje elektroprodenih nanovlakana (i) kontrolisane morfologije, sa što je moguće manjim dimenzijama prečnika nanovlakana; (ii) razvijene mezoporozne strukture, (iii) optimalne raspodele veličine pora, i (iv) sa površinskim funkcionalnim grupama koje će dodatno poboljšati elektrohemijske karakteristike;
- ispitivanje elektrohemijskih karakteristika novih ugljenično–spinelnih kompozitnih elektroda u tro– i dvo–elektrodnom sistemu sa simetričnom konfiguracijom i definisanje uređaja sa najoptimalnijim performansama.

1.3. Kratak pregled sadržaja doktorske disertacije

TEORIJSKE OSNOVE DOKTORSKE DISERTACIJE obuhvataju literaturni pregled koji se direktno odnosi na predmet istraživanja ove disertacije. Prikazana su strukturna i fizičko–hemijska svojstva ugljeničnih (nano)vlakana dobijenih elektroprodenjem polimernih prekursora na bazi polimera poliakrilonitrila (PAN), što omogućava dobijanje samonosivih poroznih ugljeničnih nanovlakana visokih performansi. Dat je i uporedni pregled relevantnih elektrohemijskih rezultata ugljeničnih nanovlakana na bazi PAN–a. Dodatno, opisane su specifične strukture i fizičko–hemijska svojstva kompozita sačinjenih od ugljeničnih nanovlakana i spinela na bazi kobalta i mangana, procesiranih metodom elektroprodenja i naknadnom termičkom obradom. Date su karakteristike osnovnih elektrohemijskih tehnologija za skladištenje električne energije sa najvažnijim elektrodnim materijalima i odgovarajućim mehanizmima skladištenja energije, u cilju ispravne klasifikacije novih elektrodnih materijala.

PRVI DEO REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE je posvećen procesiranju i karakterizaciji poroznih ugljeničnih nanovlakana, dobijenih termičkom obradom elektroprodenih polimernih nanovlakana na bazi poliakrilonitrila/polivinilpirolidona. Koristeći različitu kombinaciju polaznih materijala, dobijene su samonosive ugljenične elektrode koje su primenjene u kondenzatorima sa električnim dvojnim slojem. Kako je poznato da elektrohemijske performanse ugljeničnih elektroda zavise od načina pripreme, ispitivane su elektrode bez dodavanja aditiva/veziva čiji su parametri prethodno optimizovani. Posebna pažnja je posvećena korelaciji kapacitivnih karakteristika elektroda sa površinskim svojstvima, poput specifične površine i raspodele pora i površinskih grupa.

U DRUGOM DELU REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE je prikazano dobijanje novih ugljenično–spinelnih kompozitnih nanovlakana sa detaljnom strukturnom, spektroskopskom, termičkom i elektrohemijском karakterizacijom. Kompozitna nanovlakna su formirana kalcinacijom hibridnih elektropredenih vlakana, što predstavlja jednostavan i napredan način dobijanja novih elektroda. Tokom procesa elektropredenja, variranjem molskog odnosa metalnih prekursora u rastvoru i naknadnom termičkom obradom, ispitan je fazni sastav spinela čija je redoks aktivnost imala presudan značaj na elektrohemijske performanse. Pored toga, razmatran je i uticaj površinskih svojstava poput realne površine i raspodele pora u nanovlaknima. Istraživanje obuhvata i testiranje/poređenje elektroda sa najoptimalnijim karakteristikama u posebno konstruisanim uređajima za potrebe ove doktorske disertacije, a koji imaju ulogu da oponašaju procese u komercijalno dostupnim superkondenzatorima.

2. TEORIJSKE OSNOVE

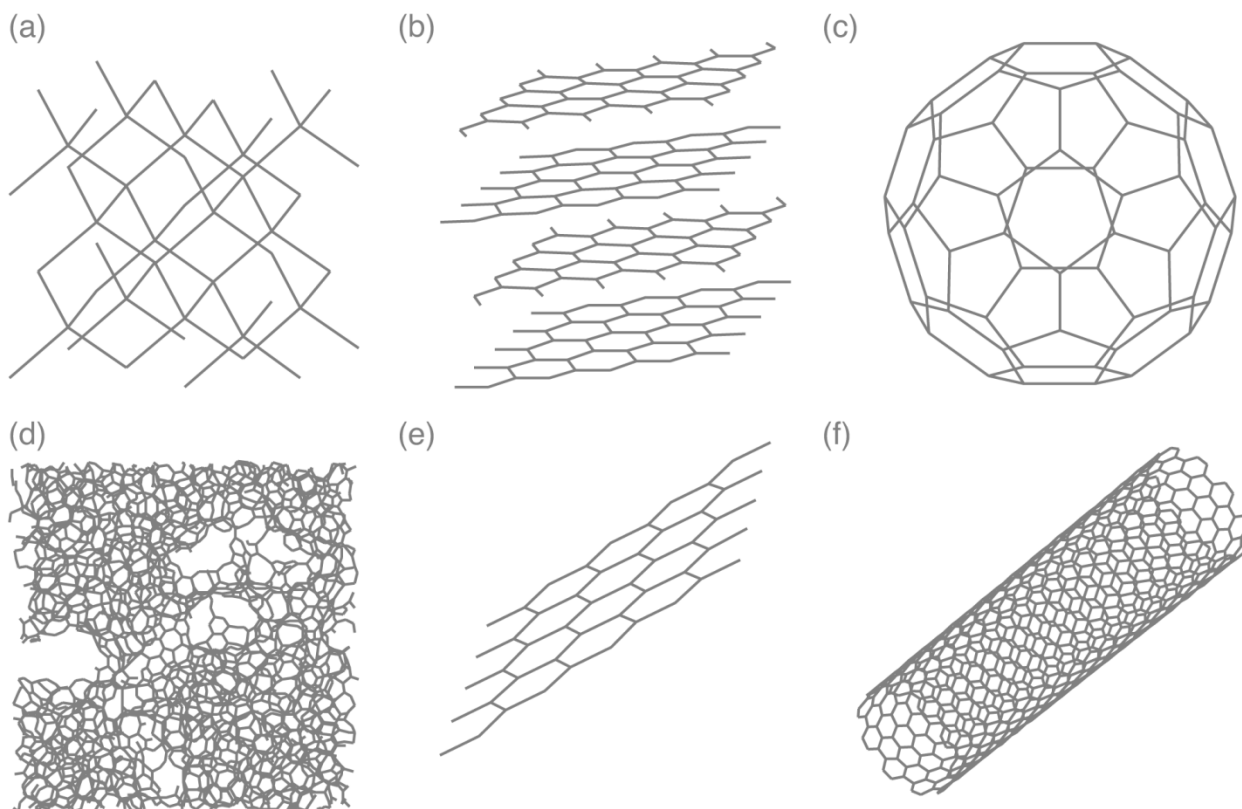
2.1. Ugljenična (nano)vlakna za skladištenje električne energije

2.1.1. Ugljenik i alotropske modifikacije

Svaki hemijski element je poseban, ali neki elementi su posebniji od drugih. Od svih predstavnika periodnog sistema, element sa atomskim brojem šest, *ugljenik*, ima ogroman uticaj na naš život. Ovaj element je svuda oko nas, te se tako može pronaći u papiru svake knjige, mastilu na njenim stranicama i lepku koji je povezuje u celinu, u cipelama koje nosimo, sintetičkim vlaknima i šarenim bojama odeće. U svakom zalogaju hrane, u piću; u gorivima od prirodnog gasa do benzina; u olovci i dijamantskim prstenovima; u aspirinu i nikotinu, kodeinu i kofeinu i svim drugim lekovima; u svakoj plastici, od nameštaja do sunčanih naočara *itd.* Sa druge strane, ugljenik omogućava život jer je svaka ćelija u ljudskom telu izgrađena upravo od ugljenika. Koža i kosa, krv i kosti, mišići i tetive sastavljeni su od ovog elementa. Kora, list, koren i cvet biljaka, voće, polen i nektar, pčela i leptir – svi sadrže u sebi esencijalni ugljenik. Može se slobodno reći da živimo na planeti ugljenika [18].

Zajedno sa vodonikom, gradi najveći broj hemijskih jedinjenja u prirodi. Razlog je tendencija ugljenika da stvara hemijske veze sa skoro svim hemijskim elementima na beskonačno različite načine. Većina ovih jedinjenja se izučava u oblasti organske hemije, dok određeni broj pripada neorganskoj hemiji ili nauci o materijalima. Elementarni ugljenik se javlja u obliku dve prirodne alotropske modifikacije, dijamanta i grafita, koje imaju veoma različita fizičko–hemijska svojstva [19]. Dijamant, sastavljen od sp^3 –hibridizovanih atoma ugljenika (slika 2.1a), je termodinamički stabilan u atmosferskim uslovima i odlikuje se transparentnošću, poluprovodničkim svojstvima i velikom tvrdoćom (po Mosovoj skali oko 10). Suprotno tome, grafit je sp^2 –hibridizovani ugljenični materijal (slika 2.1b), sa suprotnim svojstvima, uključujući neprozirnost, visoku električnu provodljivost i mekoću (tvrdoća po Mosovoj skali 1–2). Konceptualno, moguće je dobiti najrazličitije sintetičke alotropske modifikacije menjanjem redosleda vezivanja sp^3 –, sp^2 – i sp –hibridizovanih atoma ugljenika [20]. Otkriće fullerena, posebno bakminsterfullerena sa formulom C_{60} (slika 2.1c), označilo je početak ere sintetičkih ugljeničnih alotropskih modifikacija [21]. C_{60} se sastoji od sferne mreže strukturno ekvivalentnih sp^2 –hibridizovanih atoma ugljenika u obliku fudbalske lopte. Amorfni porozni ugljenik (slika 2.1d) poseduje visoku specifičnu površinu, jeftino se sintetiše i lako mu se prilagođavaju svojstva. Optimalna veličina i geometrija pora poroznog ugljenika je od velikog značaja za različite primene [22].

U poslednje vreme ugljenični nanomaterijali, sa svojim strukturnim jedinicama na nanometarskom nivou, izazivaju pažnju kako u akademskoj zajednici tako i u industriji zbog svojih superiornih svojstava. Tipični predstavnici „nove generacije“ ugljenika su: grafen, ugljenične nanocevi, ugljenična nanovlakna *itd.* Grafen je dvo–dimenzionalna (2D) struktura u kojoj su sp^2 –hibridizovani atomi ugljenika raspoređeni u heksagonalnom obliku, a koji ujedno izgrađuje ugljenične nanocevi kao jedno–dimenzionalne (1D) strukture sa prečnicima na nanometarskom nivou (slika 2.1e i f). Ovakve specifične strukture utiču na njihova neverovatna fizičko–hemijska i mehanička svojstva, poput najveće poznate električne provodljivosti, termičke stabilnosti i izuzetno male mase [23,24].



Slika 2.1. Strukture alotropskih modifikacija ugljenika. (a) dijamant, (b) grafit, (c) fuleren C₆₀, (d) amorfni ugljenik, (e) grafen i (f) ugljenična nanocjev. Modifikovano prema [25].

Poređenje relevantnih fizičko–hemijskih svojstava alotropskih modifikacija ugljenika [26,27,28,29,30] je dato u tabeli 2.1. Kao što se može videti u tabeli 2.1, ugljenična nanovlakna tipično poseduju nižu električnu provodljivost i manju površinu od ugljeničnih nanocjevi. Međutim, imaju jedinstvene prednosti u odnosu na sve ostale alotropske modifikacije, a to je jednostavno dobijanje disperzija i niska cena procesiranja, te se tipično koriste kao ojačanja u polimernim nanokompozitima [31].

Tabela 2.1. Fizičko–hemijska svojstva odabranih ugljeničnih alotropskih modifikacija.

Ugljenik	Svojstva			
	Relativna gustina (g cm ⁻³)	Električna provodljivost (S cm ⁻¹)	Toplotna provodljivost (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Specifična površina (m ² g ⁻¹)
Aktivni ugalj	0,13–2,0	5–30	~ 0,4	10–1443
Ugljenične nanocjevi	0,8–1,8	10 ² –10 ⁶	2000–6000	50–1315
Grafit	1,9–2,3	4000 (u ravni) 3,3 (c–osa)	298 (u ravni) 2,2 (c–osa)	1–20
Grafen	2,3	10 ⁶	600–5000	500–2630
Ugljenična nanovlakna	1,5–2,0	10 ⁻⁷ –10 ³	5–1600	20–2500

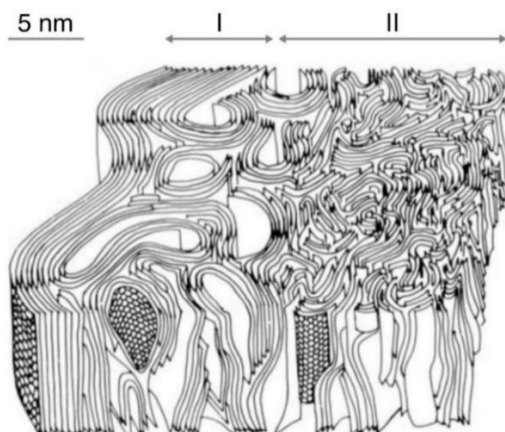
2.1.2. Istorijat, struktura i svojstva ugljeničnih (nano)vlakana na bazi poliakrilonitrila

Polazne komponente za dobijanje ugljeničnih (nano)vlakana se uglavnom baziraju na: sintetičkom polimeru poliakrilonitrilu (PAN) i odgovarajućim kopolimerima, celuloznim vlaknima i mezofaznoj smoli iz nafte. PAN sa kopolimerima je najvažniji prekursor zbog visokog prinosa ugljenika, odličnih svojstava formiranja vlakana i jedinstvene hemije koja omogućava sintezu velikih grafitnih ravni. Shodno tome, udeo PAN-a u ukupnoj svetskoj proizvodnji ugljeničnih vlakana iznosi oko 90% [32]. Ovaj polimer je poznat od kasnih dvadesetih godina prošlog veka, na osnovu nemačke patentne literature. Prvi put je sintetisan 1930. godine od strane nemačkog hemijskog konglomerata IG Farben [33]. PAN nije mogao da formira vlakna zbog nerastvorljivosti u uobičajenim industrijskim rastvaračima u to vreme i zbog više tačke topljenja od tačke termičkog razlaganja. Priprema PAN vlakana postala je moguća tokom Drugog svetskog rata uz razvoj odgovarajućih rastvarača za pređenje, poput dimetil formamida (DMF) otkrivenog u američkom hemijskom konglomeratu DuPont. Ovaj konglomerat je prvi komercijalizovao akrilna vlakna pod trgovačkim imenom Orlon kasnih 1940-ih [34]. Industrijsku proizvodnju akrilnih vlakana pratile su i druge kompanije koje su koristile drugačije rastvarače ili druge komonomere sa akrilonitrilom ili druge tehnike pređenja. Akrilonitril (AN), monomer PAN-a, lako polimerizuje u prisustvu anjonskih inicijatora/slobodnih radikala i zračenjem svetlosti. Anjonska polimerizacija AN-a je manje važna u poređenju sa slobodno radikalskom polimerizacijom, jer se često javljaju sporedne reakcije i dobijaju žuti proizvodi [35]. Polimerizacija slobodnim radikalima može biti indukovana konvencionalnim inicijatorima (2,2'-azobis (izobutironitril) (AIBN), benzoil peroksid, *itd.*) na temperaturama ispod 100 °C [36] ili redoks sistemima (npr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i FeSO_4) u vodenom medijumu na niskim temperaturama (20°C i niže) [37]. Kiseonik je veoma jak inhibitor polimerizacije akrilonitrila. U prisustvu kiseonika, formiraju se peroksidi dok se kiseonik ne potroši. Tada polimerizacija može dovesti do eksplozije usled termičkog razlaganja peroksida [35,37].

PAN je polimer neobičnih fizičko-hemijskih svojstava. Uprkos tome što je ataktičan, PAN je kristaliničan polimer za razliku od većine vinilnih polimera. Visoko dipolarne nitrilne grupe koje se međusobno odbijaju unutar polimernog lanca i formiraju veze između lanaca određuju stepen kristaliničnosti. Ove interakcije utiču na formiranje heksagonalne strukture koja se karakteriše tipičnim (100) i (110) difrakcionim ravnima pri 2θ refleksijama na 17 i 29°, respektivno, sa širim difrakcionim pikom na oko 25° koji se vezuje za nepravilnu strukturu [38]. Usled pomenutih snažnih interakcija između nitrilnih grupa, PAN je jedino rastvorljiv u polarnim rastvaračima kao što su dimetilformamid (DMF), dimetil sulfoksid (DMSO), dimetil sulfon (DMSO_2), dimetil acetamid (DMAc), i vodeni rastvor etilen karbonata i odgovarajućih neorganskih soli poput tiocijanata, perhlorata, cink hlorida i litijum bromida. Interesantno je da PAN degradira ispod temperature topljenja, na oko 300 °C [39].

Ugljenična vlakna su inženjerski materijali cilindričnog oblika sa prečnicima u mikrometarskom opsegu (obično 5-10 μm). Prema Internacionalnoj uniji za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC, *eng.* International Union of Pure and Applied Chemistry), ova vlakna imaju turbostratičnu strukturu, tj. kristalnu strukturu u kojoj su bazalne ravni ugljenika nepravilno složene, i sadrže najmanje 92 mas.% ugljenika [40]. U poređenju sa drugim alotropskim modifikacijama ugljenika, struktura ugljeničnih vlakana je kompleksna. Da bi se bolje razumela mikrostruktura ugljeničnog vlakna na bazi PAN-a, moguće je razmatrati različite modele. Diefendorf sa saradnicima [41] je razvio model u kome se nalaze ugljenične fibrile bez međusobnih veza i praznina. Džonson sa saradnicima [42] je predložio tro-dimenzionalni strukturni model koji je prikazan na slici 2.2. Ovaj model sugerše kompleksnu slojevitou strukturu u kojoj mogu da se razdvoje dve oblasti.

Spoljašnji „trakasti“ omotač (oblast I) koji se sastoji od grafenskih slojeva i praznina u obliku iglica (1-2 nm) okružuje unutrašnji deo (oblast II) koji se sastoji od neuređenih i presavijenih slojeva. Ova specifična struktura je kasnije i potvrđena putem Ramanske spektroskopije [43]. Međutim i pored toga što je ovakva morfologija usvojena u literaturi, nije u potpunosti razjašnjen mehanizam dobijanja ugljeničnog vlakna [44].

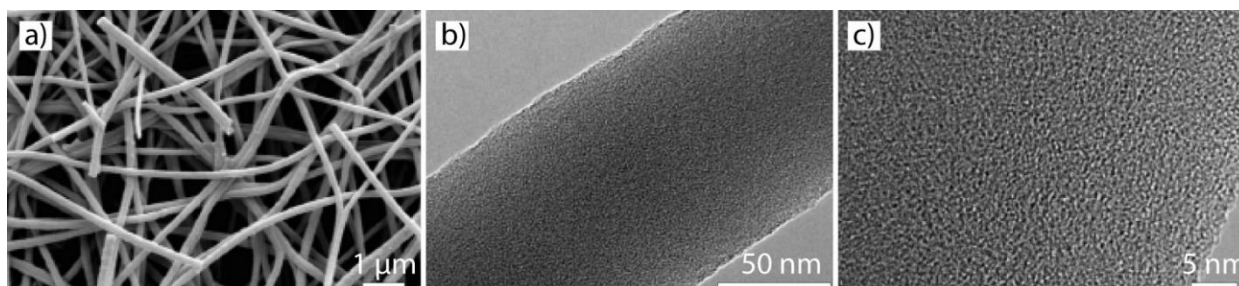


Slika 2.2. Šematski prikaz mikrostrukture ugljeničnog vlakna baziranog na PAN polimeru sa (I) spoljašnjim i (II) unutrašnjim omotačem prema modelu Džonsona i saradnika. Modifikovano iz [42].

Sa druge strane, ugljenična nanovlakna (CNF, *eng.* carbon nanofibers) predstavljaju kvazi-1D ugljenične materijale sa prečnicima u nanometarskom opsegu (10–500 nm) [45,46]. CNF na bazi PAN-a poseduju nekoliko prednosti u odnosu na ostale alotropske modifikacije ugljenika:

- i. odnos dužine/prečnika od preko nekoliko stotina omogućava formiranje provodne mreže;
- ii. velika površina omogućava taloženje i enkapsulaciju metala/metalnih oksida u visokim koncentracijama;
- iii. poseduju odličnu mehaničku čvrstoću i fleksibilnost što omogućava njihovo direktno korišćenje kao samonosivih elektrodnih materijala za uređaje za skladištenje energije.

Tipična morfologija glatkih ugljeničnih nanovlakana sa prečnicima u opsegu od 100 do 300 nm je prikazana na slici 2.3 [47].



Slika 2.3. Mikrofotografije (a) skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i (b,c) transmisione elektronske mikroskopije (TEM) ugljeničnih nanovlakana na bazi poliakrilonitrila. Modifikovano prema [47].

2.1.3. Procesiranje ugljeničnih nanovlakana elektropredenjem

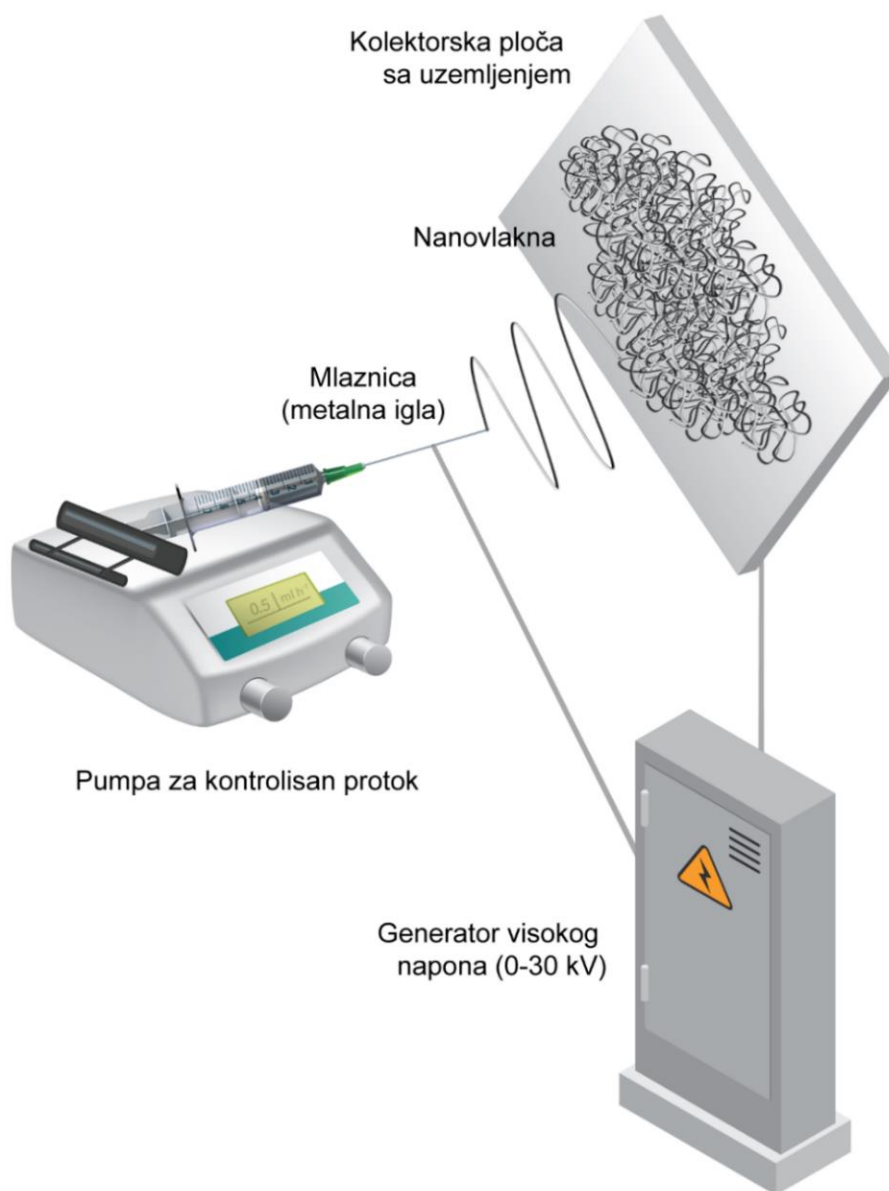
Dve glavne metode su razvijene za procesiranje ugljeničnih vlakana – hemijsko naparavanje (CVD, *eng.* chemical vapor deposition) [48] i predenje polimernih prekursora [49]. Međutim, ove metode su veoma skupe zbog neophodne opreme i imaju nizak prinos proizvoda. Proizvedena ugljenična vlakna putem CVD metode imaju hidrofobnu površinu što zahteva dodatno tretiranje i otežava uniformno raspoređivanje metalnih oksida. Sa druge strane, predenjem polimernih prekursora dobijaju se vlakna sa prečnicima većim od 5 μm što otežava difuziju elektrona i jona u jezgro ugljeničnih vlakana. Ovakva vlakna se retko koriste u sistemima za skladištenje električne energije. Elektropredenje (*eng.* electrospinning) je jednostavna, jeftina i raznovrsna metoda koja omogućava formiranje jedno–dimenzionalnih (1D) kontinualnih polimernih materijala sa prečnicima od nanometarskog do mikrometarskog nivoa pod dejstvom jakog električnog polja [50,51,52,53]. Ovakva vlakna se naknadnim termičkim tretmanom prevode u ugljenična (nano)vlakna što će biti detaljno prikazano u eksperimentalnom delu ove disertacije.

Osnovnu postavku elektropredenja čine tri glavne komponente: generator visokog napona, mlaznica i uzemljeni kolektor (slika 2.4). Napajanje obezbeđuje visoki napon do nekoliko desetina kilovolta koji se primenjuje između mlaznice i provodnog kolektora. Pod visokim električnim poljem, rastvor ili rastop polimera postaju naelektrisani i pod dejstvom elektrostatičkih sila formiraju konus, poznatiji i kao Tejlorova kupa [54]. Kada jačina električnog polja dostigne kritičnu vrednost, elektrostatičke sile prevazilaze površinski napon, usled čega dolazi do deformacije Tejlorove kupe. Mlaz tečnosti rastvora/rastopa polimera se izbacuje sa vrha Tejlorove kupe i izdužuje, krećući se do kolektorske ploče. Naelektrisani mlaz prolazi kroz nestabilan proces, koji dovodi do isparavanje rastvarača, očvršćavanja rastopa i formiranja neprekidnih čvrstih nanovlakana. Mlaznica je obično špric sa iglom, sa unutrašnjim prečnikom manjim od 1 mm, koji ima ulogu jedne od elektroda pri elektropredenju. Pumpa za špric je neophodna za obezbeđivanje konstantne i kontrolisane brzine protoka rastvora polimera.

Parametri elektropredenja kao što su viskoznost rastvora polimera, vrste rastvarača, primenjeni napon, rastojanje između igle i kolektora, brzina protoka rastvora za elektropredenja, temperatura i vlaga, snažno utiču na morfologiju i strukturu elektropredenih nanovlakana [55,56]. Među ovim parametrima, viskoznost rastvora polimera je najvažniji faktor od koga zavise formiranje i prečnik vlakana. Viskoznost zavisi od koncentracije polimera i njegove molekulske težine. Prethodne studije sa različitim polimernim sistemima su pokazale da se prečnik elektropredenja nanovlakana značajno smanjuje sa opadanjem koncentracije polimera [57,58]. Međutim, kada koncentracija polimera pređe kritičnu vrednost, kao krajnji proizvod će se pojaviti nanovlakna sa prisustvom struktura u obliku zrna, koje treba izbegavati tokom procesa [59]. Prema tome, elektropredena nanovlakna se karakterišu po morfološkim odlikama koje uključuju ujednačen prečnik, kružni poprečni presek i glatku površinu.

Transformacija elektropredenog PAN nanovlakna do ugljeničnog nanovlakna je složena i tipično uključuje tri glavna koraka:

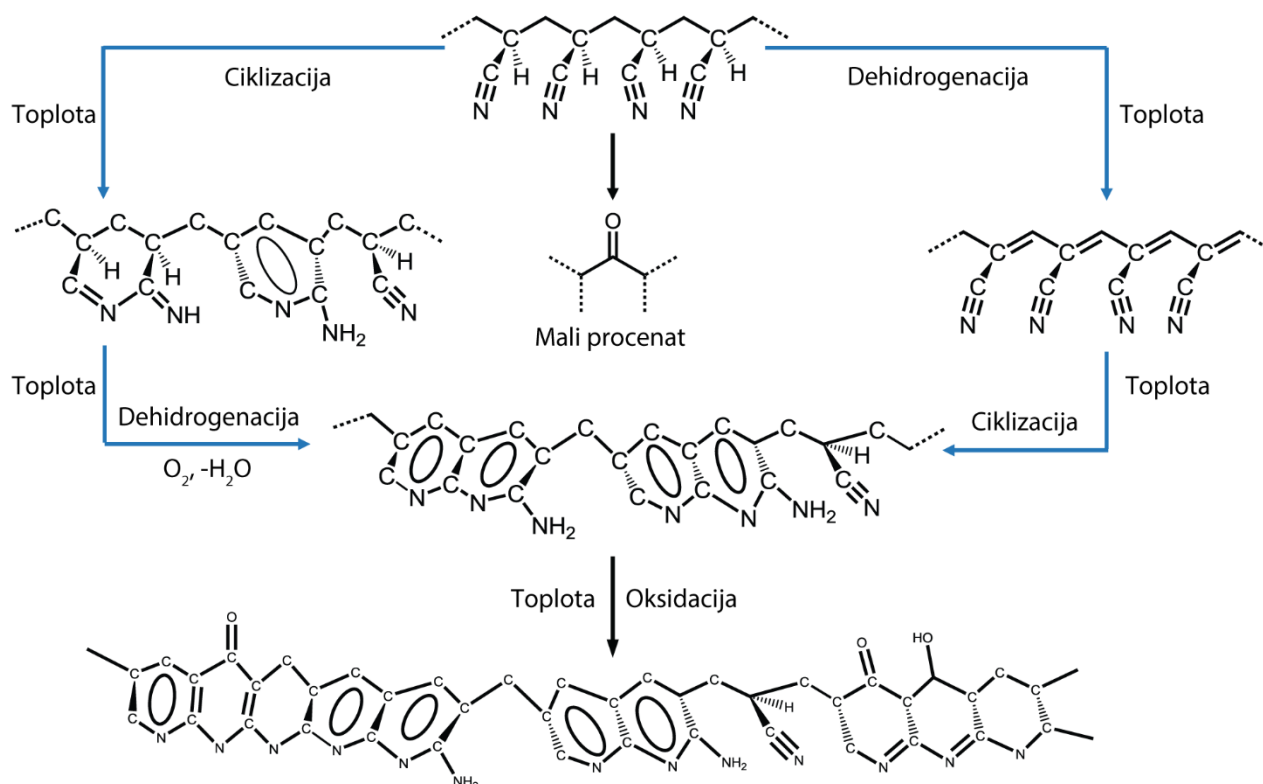
- i. Elektropredenje PAN polimera ili polimernih blendi na bazi PAN u nanovlakna;
- ii. Oksidativna stabilizacija polimernih nanovlakana između 180 i 300 °C;
- iii. Karbonizacija stabilizovanih vlakana u inertnoj atmosferi azota ili argona, između 400 i 1400 °C.



Slika 2.4. Šematski prikaz laboratorijske postavke za metodu elektropredjenja.

U termičkom procesu, postoji niz uzastopnih i konkurentnih reakcija koje formiraju različite međuprodukte. Najvažniji i najdugotrajniji korak je oksidativna stabilizacija PAN nanovlakana koja se prikazuje složenim hemijskim reakcijama ciklizacije, dehidrogenacije i oksidacije (slika 2.5). Rezultat stabilizacije je dobijanje lestvičaste strukture sa šestočlanim piridinskim prstenovima. Ova struktura omogućava dalju termičku obradu na povišenim temperaturama sa minimalnim ispravljanjem ugljeničnih materijala [44,60].

Ciklizacija je veoma važna reakcija stabilizacije PAN-a u kojoj se grupe sa trostrukom hemijskom vezom ($-C\equiv N-$) prevode u dvostruke hemijske veze ($-C=N-$). Toplota ciklizacije se raspoređuje u širokom temperaturnom opsegu u vazduhu, što sprečava degradaciju usled brzog oslobađanja toplote. Nedavne studije nuklearne magnetne rezonance (NMR) u čvrstom stanju su pokazale da stabilizacija na vazduhu formira šestočlane aromatične prstenove u PAN-u, za razliku od razdvojenih prstenova koje se formiraju u inertnoj atmosferi [61]. Tokom oksidativne stabilizacije, polimerno nanovlakno menja svoju boju od bele preko žuto/smeđe nijanse do konačnog crnog nanovlakna. Mehanizam promene boja nije u potpunosti objašnjen. Međutim, veruje se da je pojava crne boje posledica formiranja lestvičaste strukture [62].



Slika 2.5. Šematski prikaz hemijskih reakcija stabilizacije PAN-a sa naznačenim hemijskim reakcijama. Modifikovano iz [60].

Tokom procesa karbonizacije dolazi do dalje dehidrogenacije/denitrogenacije i formiraju se veći grafitni domeni. Skoro svi elementi, osim ugljenika, elimisani su iz vlakana kao sporedni proizvodi, što je praćeno izdvajanjem različitih gasova kao što su HCN, H₂O, O₂, H₂, CO, NH₃, CH₄. Prinos ugljenika obično iznosi između 50 i 60% u odnosu na originalni prekursor.

2.1.4. Porozna ugljenična nanovlakna kao elektrode superkondenzatora

Kim sa saradnicima je prvi primenio aktivirana elektropredena ugljenična nanovlakana za uređaje superkondenzatora [63]. Dobijena je maksimalna vrednost kapacitivnosti od 173 F g⁻¹ u vodenom rastvoru kalijum hidroksida (KOH). Nakon ovog istraživanja, razvijene su različite modifikacije elektropredenih ugljeničnih elektroda zajedno sa novim metodama procesiranja u cilju poboljšanja elektrohemijskih karakteristika superkondenzatora. Relevantni radovi su hronološki prikazani u tabeli 2.2.

Korišćene su različite strategije koje se mogu podeliti u tri grupe: (i) manipulacija morfologije nanovlakana kontrolom uslova termičke obrade (temperatura, vreme odgrevanja *itd.*), upotreba katalizatora tokom karbonizacije i/ili aktivacije, kombinacija PAN-a sa različitim polimernim prekursorima kao što su polivinilpirolidon (PVP), poli(metil metakrilat) (PMMA), Nafion, celuloza acetat (CA) *itd.*; (ii) ugradnja redoks aktivnih komponenti sa pseudokapacitivnim i baterijskim mehanizmima u ugljenična nanovlakna (pogledati poglavlje 2.2 i 2.3); i (iii) poboljšanje električne provodljivosti sa veoma provodnim materijalima poput ugljeničnih nanocevi i metalnih nanočestica [64].

Tabela 2.2. Elektropredena ugljenična nanovlakna na bazi PAN-a kao elektrode superkondenzatora u vodenim elektrolitima.

Prekursor	Uslovi termičke obrade	Prečnik vlakna (nm)	Specifična površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Elektrohemijske performanse	Ref.
10 mas.% PAN u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 700–800 °C u azotu i pari (karbonizacija i aktivacija)	200–400	1230	173 F g^{-1} (10 mA g^{-1} , 30 mas.% KOH)	[63]
10 mas.% PAN u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu i pari (karbonizacija i aktivacija)	200–350	1160	134 F g^{-1} (1 mA cm^{-2} , 6M KOH)	[65]
PAN i Ru–acetilacetonat u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu i pari (karbonizacija i aktivacija)	200–900	428–531	391 F g^{-1} (1 mA cm^{-2} , 6M KOH)	[66]
10 mas.% PAN i ZnCl_2 u DMF-u	240 °C (stabilizacija) 700 °C u argonu (karbonizacija) 600 °C u H_2O_2 (aktivacija)	200–350	310–550	140 F g^{-1} (1 mA cm^{-2} , 6M KOH)	[67]
PAN i CA u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu (karbonizacija i aktivacija)	250–700	1160	245 F g^{-1} (1 mA cm^{-2} , 6M KOH)	[68]
7,2 mas.% PAN i 0,8 mas.% CNT u DMF-u	240 °C (stabilizacija) 700 °C u argonu (karbonizacija) 650 °C u H_2O_2 pari (aktivacija)	500	810	310 F g^{-1} (100 mA g^{-1} , 1M H_2SO_4)	[69]
PAN i $\text{Ni}(\text{OAc})$ u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 1000 °C u azotu (karbonizacija)	150–210	/	164 F g^{-1} (250 mA g^{-1} , 6M KOH)	[70]
PAN i PVP u DMF-u	300 °C (stabilizacija) 300–970 °C u azotu (karbonizacija) 850 °C u CO_2 (aktivacija)	/	531	220 F g^{-1} (100 mA g^{-1} , 1M H_2SO_4)	[71]
PAN i AgNO_3 u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu i pari (karbonizacija i aktivacija)	350	1096	150 F g^{-1} (1 mA cm^{-2} , 6M KOH)	[72]
PAN i Nafion u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 700–800 °C u argonu (karbonizacija)	200–400	1600	210 F g^{-1} (1000 mA g^{-1} , 1M H_2SO_4)	[73]
10 mas.% PAN i H_3PO_4 u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu (karbonizacija)	200–300	709	156 F g^{-1} (500 mA g^{-1} , 6M KOH)	[74]
PAN i H_3PO_4 u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu (karbonizacija)	/	10,3–63,6	225 F g^{-1} (500 mA g^{-1} , 1M H_2SO_4)	[75]

Prekursor	Uslovi termičke obrade	Prečnik vlakna (nm)	Specifična površina (m ² g ⁻¹)	Elektrohemijske performanse	Ref.
PAN i lignin u DMF-u	250 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu (karbonizacija)	172–421	675	216,8 F g ⁻¹ (1000 mA g ⁻¹ , 6M KOH)	[76]
PAN i PMMA u DMF-u	250 °C (stabilizacija) 900 °C u azotu (karbonizacija)	360	683,5	141 F g ⁻¹ (500 mA g ⁻¹ , 6M KOH)	[77]
PAN–tetraetil ortosilikat (TEOS) u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 800–900 °C u azotu, pari i CO ₂ (karbonizacija i aktivacija)	89–212	404–1624	220 F g ⁻¹ (1 mA cm ⁻² , 6 M KOH)	[78]
PAN–tetraetil ortosilikat (TEOS) u DMF-u	280 °C (stabilizacija) 600–1000 °C u azotu (karbonizacija)	300–500	1886	103 F g ⁻¹ (1000 mA g ⁻¹ , 1M Na ₂ SO ₄)	[79]
PAN–b–PMMA	280 °C (stabilizacija) 800 °C u azotu (karbonizacija)	364	503	360 F g ⁻¹ (1000 mA g ⁻¹ , 6 M KOH)	[80]

Karakteristike i raspodela pora elektropredenih ugljeničnih nanovlakana najviše utiču na elektrohemijske performanse superkondenzatora. Ključno otkriće je da se kapacitivnost povećava u subnanometarskim ugljeničnim porama (<1 nm) [81]. Da bi se izgradila efikasna porozna struktura, neophodno je zadovoljiti sledeće uslove: (i) uskladiti veličine pora prema veličini solvatisanih jona u elektrolitu; veće i manje pore dovode do značajnog pada kapacitivnosti; (ii) Odgovarajuća distribucija veličine pora; porozna struktura sa optimalnim odnosom pora (mezo-mikro, makro, *itd.*) može povećati pozitivne efekte pora u elektropredenim nanovlaknima, posebno u kombinaciji sa efikasnim vlaženjem pora. Makropore se ponašaju kao rezervoari jona elektrolita, a mezopore kao kanali za difuziju jona elektrolita. Mikropore igraju dominantnu ulogu u skladištenju jona i doprinose visokoj specifičnoj površini i kapacitivnosti u poređenju sa mezoporama i makaporama [64].

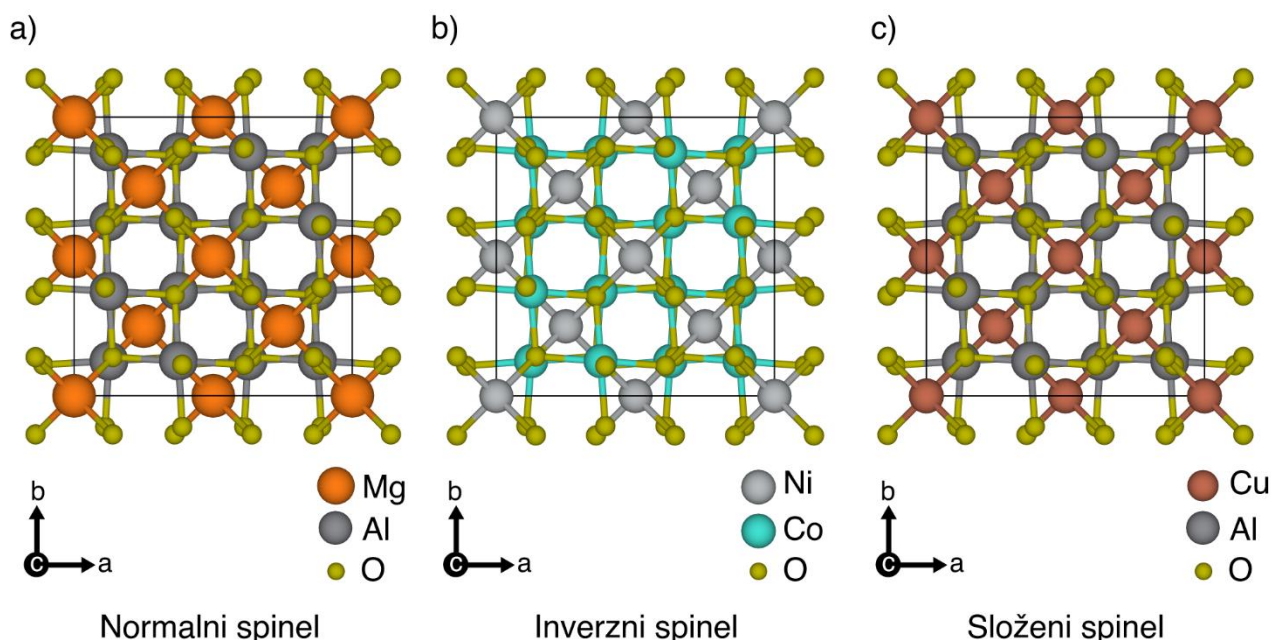
U svim navedenim radovima, upotrebljeni su različiti gasovi (vodena para, ugljen-dioksid, vazduh *itd.*) i hemijski regensi (natrijum hidroksid, kalijum hidroksid, fosforna, azotna kiselina *itd.*) za proces aktivacije elektropredenih ugljeničnih nanovlakana, kroz fizičku i/ili hemijsku aktivaciju. Na taj način, pored toga što se poboljšava struktura pora, utiče se i na površinske funkcionalne grupe. Razlog za to je veoma niska specifična površina elektropredenih ugljeničnih vlakana i samim tim niske vrednosti kapacitivnosti.

Elektropredene polimerne blende poput PAN/PVP [71], PAN/Nafion [73], PAN/PMMA [77] *itd.* omogućavaju veći stepen kontrole porozne strukture i performansi ugljeničnih nanovlakana, u poređenju sa ugljeničnim nanovlaknima dobijenim iz čistih PAN nanovlakana. Shodno tome, dobijene su i veće vrednosti površine i kapacitivnosti. U sistemu polimernih blendi, ugljenična nanovlakna sa različitim poroznim karakteristikama se kontrolišu masenim odnosa dva polimera, molekulskom masom polimera koji degradira i povećava poroznost, korišćenjem različitih kombinacija polimera *itd.*

2.2. Ugljenično–spinelna kompozitna nanovlakna za skladištenje električne energije

2.2.1. Struktura oksida prelaznih metala sa spinelnom strukturom

Oksidi prelaznih metala sa spinelnom strukturom se označavaju sa AB_2O_4 , gde dva metalna katjona A i B mogu biti mangan (Mn), kobalt (Co), nikl (Ni), magnezijum (Mg), cink (Zn), gvožđe (Fe), bakar (Cu) *itd.* Jedan metalni katjon zauzima centar tetraedarskih intersticijskih mesta u strukturi, dok drugi zauzima centar oktaedarskih intersticijskih mesta. Kako kiseonik u spinelima obično poseduje -2 oksidaciono stanje, da bi se zadržala elektronegativnost, katjon A obično usvaja $+2$ ili $+4$ oksidaciona stanja i odgovarajući B katjon usvaja $+3$ ili $+2$ oksidaciona stanja. Jedinična ćelija spinela sadrži 32 atoma kiseonika i 24 katjona, i opšte je prihvaćeno da 8 katjona zauzima $1/8$ tetraedarskih mesta dok 16 katjona zauzima $1/2$ oktaedarskih intersticija. Zavisno od toga kako su katjoni raspoređeni u strukturi, spineli se klasifikuju na tri tipa: normalni, inverzni i kompleksni spinel (slika 2.6) [82].



Slika 2.6. Reprezentativne strukture (a) normalnog spinela ($MgAl_2O_4$), (b) inverznog spinela ($NiCo_2O_4$) i (c) složenog spinela ($CuAl_2O_4$). Strukture su nacrtane u VESTA softverskom paketu.

U normalnom spinelu, gde se kao karakterističan primer može uzeti $MgAl_2O_4$, anjoni kiseonika formiraju kubnu rešetku, dok katjoni Mg^{2+} i Al^{3+} zauzimaju oktaedarska i tetraedarska mesta u rešetki. Neki atomi kiseonika mogu da se pomeraju od njihovih prvobitnih položaja do međuprostora ostalih atoma ili da potpuno napuste kristalnu rešetku, stvarajući šupljine (vakansije). Pored kubne rešetke, ovaj spinel može da ima i tetragonalnu fazu. U inverznom spinelu, gde se kao karakterističan primer može uzeti $NiCo_2O_4$, katjoni nikla se nalaze na oktaedarskim mestima, a atomi kobalta su ravnomerno raspoređeni i na oktaedarskim i na tetraedarskim lokacijama. Većina radova u literaturi smatra da su mešoviti redoks parovi nikla (Ni^{3+}/Ni^{2+}) i kobalta (Co^{3+}/Co^{2+}) prisutni u oksidacionom stanju ovog spinela [83]. U složenom spinelu, gde se kao karakterističan primer može uzeti $CuAl_2O_4$, Cu^{2+} i Al^{3+} katjoni zauzimaju i tetraedarska i oktaedarska mesta.

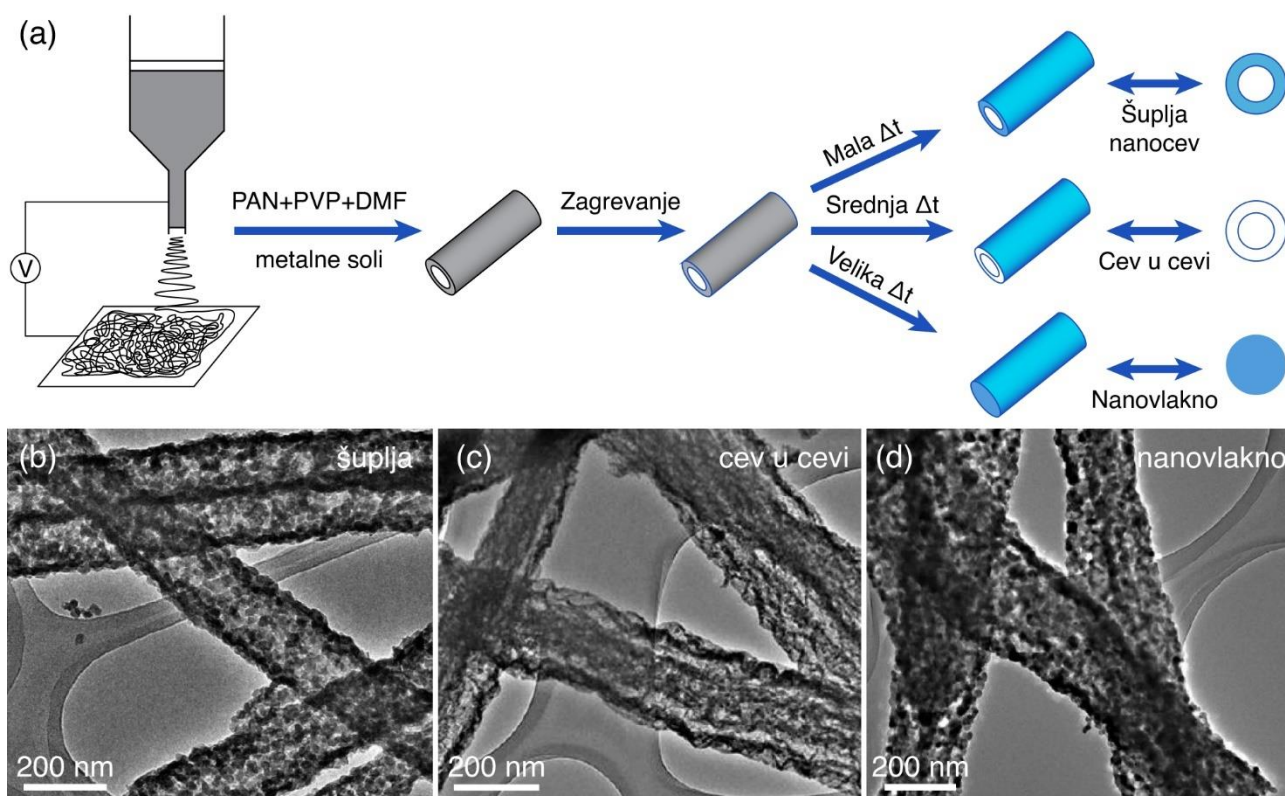
2.2.2. Procesiranje spinela i njihovih kompozita u formi elektropredenih nanovlakana

Postoji veliki broj metoda za procesiranje jedno–dimenzionalnih (1D) spinelnih nanostruktura. Široko su rasprostranjene metode bazirane na rastvorima, poput hidrotermalne [84], solvotermalne [85], i metoda na sobnoj temperaturi [86], obično u kombinaciji sa termičkom obradom. Termička obrada obično transformiše prekursore dobijene sintezom iz rastvora u željeni spinel. Rekristalizacija, promena zapremine i eventualno oslobađanja gasova se javljaju tokom procesa zagrevanja, što obično dovodi do formiranja poroznih nanostruktura [87,88].

Elektropredenje se smatra jednom od najefikasnijih tehnika za procesiranje 1D spinela i odgovarajućih kompozitnih materijala. Tipično, postupak uključuje elektropredenje rastvora koji sadrži smešu polimera, neorganske aditive i rastvarače. Nakon naknadne obrade takvih hibridnih (nano)vlakana, poput faznog prelaza i karbonizacije, formiraju se odgovarajuće spinelne nanostrukture. Koristeći ovakav postupak, moguće je kontrolisati morfologiju, poroznost i sastav regulisanjem odnosa neorganskog materijala i polimera, vrste polimera, koncentracije, parametara elektropredenja, brzina termičke obrade i temperature. Napravljen je veliki broj modifikacija u odnosu na osnovnu postavku elektropredenja kako bi se dobile kompleksne 1D nanostrukture u cilju unapređenja fizičko–hemijskih svojstava. Većina modifikacija je zasnovana na inženjerskom razvoju mlaznica kako bi se dobila nanovlakna različite orijentacije (nasumične ili paralelne) i specifične strukture (šuplja, jezgro–omotač (*eng.* core–shell), uvijena *itd*). Prednost ovakvog procesiranja je mogućnost direktnog korišćenja nanostruktura kao samonosivih elektroda u uređajima za skladištenje električne energije.

Mai sa saradnicima je razvio tzv. „gradijentno“ elektropredenje i metodologiju kontrolisane termičke obrade za procesiranje šupljih spinelnih nanovlakana [89]. Za razliku od konvencionalnog elektropredenja koje koristi jedan polimer, rastvor je pripremljen od poli(vinil alkohol) (PVA) polimera sa različitim molekulskim masama (niskom, srednjom i visokom) i odgovarajućim metalnim prekursorima. Tokom elektropredenja, PVA ima tendenciju da se odvoji u tri sloja usled visokog napona. U centralnom delu nanocevi se nalazi PVA niske molekulske mase koj prvi počinje da degradira i kreće se ka granici sa PVA polimerom srednje molekulske mase i prenosi neorganski materijal. Isto se dešava sa PVA polimerom srednje molekulske mase, da bi na kraju sav neorganski materijal završio u PVA polimeru visoke molekulske mase. Nakon kalcinacije u vazduhu, PVA u potpunosti degradira i dobijaju se šuplja nanovlakna sastavljena od malih neorganskih nanočestica sa hemijskim sastavom poput Co_3O_4 i NiCo_2O_4 .

Ramakrishna sa saradnicima [90] je u originalnom istraživanju prijavio dobijanje složenih 1D spinelnih nanostruktura čija je morfologija uspešno kontrolisana brzinom zagrevanja. Slično kao i kod gradijentnog elektropredenja, rastvor se sastoji od dva polimera, PAN i PVP, zajedno sa neorganskim metalnim prekursorima. Tokom elektropredenja, dolazi do faznog razdvajanja između polimera usled različitih fizičko–hemijskih svojstava (viskoznosti i površinskog napona). PAN zauzima centralni deo vlakna, pri čemu ga PVP sa metalnim prekursorima okružuje. Šuplje nanocevi, strukture cev u cevi i obična nanovlakna spinela CoMn_2O_4 su dobijene korišćenjem male, srednje i velike brzine zagrevanja, respektivno (slika 2.7). Dodatno, različiti spineli NiCo_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiMn_2O_4 i ZnMn_2O_4 sa poroznim cev u cevi strukturama su uspešno pripremljeni u ovom istraživanju. NiCo_2O_4 je postigao veoma visoke vrednosti specifičnog kapaciteta od oko 195 mAh g^{-1} , pri gustini struje od 1 A g^{-1} , sa potencijalnom primenom kod superkondenzatora sa elektrolitima na bazi rastvora soli u vodi.



Slika 2.7. a) Ilustracija koja prikazuje dobijanje različitih spinelnih nanocervi promenom brzine zagrevanja. TEM mikrofotografije različitih CoMn_2O_4 nanocervi, i to (b) šuplje, (c) cev u cve i (d) obična nanovlakna. Modifikovano iz [90].

Elektropredena ugljenična nanovlakna su idealni kandidati kao podloge za nanošenje spinela jer imaju visoku mehaničku čvrstoću, odličnu električnu provodljivost i veliku površinu. Najjednostavniji način procesiranja ovakvih kompozitnih nanovlakana uključuje kalcinaciju hibridnih nanovlakana, kao što je opisano u prethodnom poglavlju, specifičnim termičkim tretmanom. Kritični parametri uključuju odabir prekursora metalne soli, temperatura kalcinacije, vreme trajanja kalcinacije *itd.*

2.2.3. Primena spinela/spinelnih kompozita u skladištenju električne energije

Oksidi prelaznih metala sa kristalnom strukturom spinela i odgovarajući kompoziti su veoma važna grupa materijala za skladištenje električne energije. Iako dele zajedničku strukturu, spineli pokazuju veoma različito elektrohemijsko ponašanje na osnovu uključenog(ih) prelaznog(ih) metala, raspodele katjona u samoj strukturi i vrste elektrolita u uređajima za skladištenje energije [15]. U poslednje vreme, istraživanja spinela kao materijala za elektrode u superkondenzatorima su opsežna, pri čemu se mogu izdvojiti Mn_3O_4 [91], Fe_3O_4 [92], i Co_3O_4 [93] zajedno sa mešovitim spinelima prelaznih metala kao što su MnFe_2O_4 [94], i NiCo_2O_4 [95] *itd.* Potrebno je naglasiti da je većina spinelnih superkondenzatora bolje konfigurisana u vodenim elektrolitima jer se javlja pseudokapacitivni ili baterijski mehanizam skladištenja energije (pogledati poglavlja 2.3.3 i 2.3.4). Elektrohemijske performanse relevantnih spinelnih elektroda su date u tabeli 2.3. Vrednosti specifične kapacitivnosti su preračunate u specifične kapacitete radi pogodnijeg poređenja rezultata, što će biti detaljno prikazano u eksperimentalnom delu doktorske disertacije.

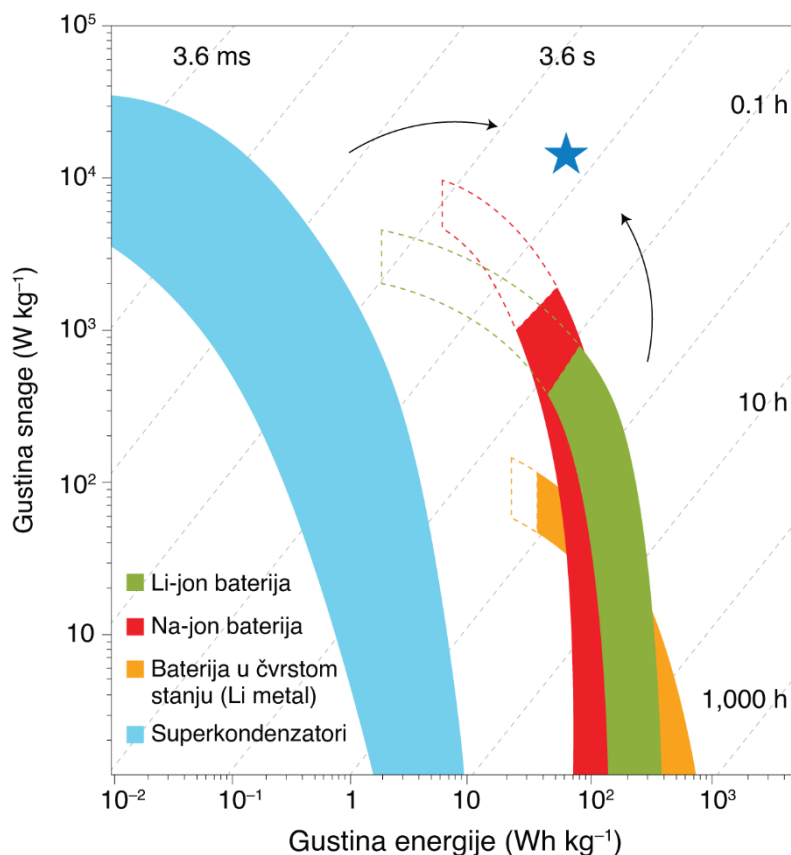
Tabela 2.3. Elektrohemijske performanse spinela i ugljenično–spinelnih kompozita dobijenih različitim metodama u vodenim elektrolitima.

Elektrodni materijal	Metoda procesiranja	Elektrolit	Specifični kapacitet (mAh g ⁻¹)	Stabilnost	Ref.
CoMn ₂ O ₄	Elektropredenje sa termičkom obradom	1 M H ₂ SO ₄	88,9 (1 A g ⁻¹)	94 % (10 000 ciklusa na 5 A g ⁻¹)	[96]
CoMn ₂ O ₄	Metoda ko–precipitacije	2 M KOH	~ 34,5 (1 A g ⁻¹)	Nema podataka	[97]
Co ₂ MnO ₄	Solvothermalna metoda	1 M KOH	~ 44,8 (2 A g ⁻¹)	Nema podataka	[98]
Co ₂ MnO _{4.5}	Hidrotermalna metoda sa kalcinacijom	1 M KOH	~ 16,5 (1 A g ⁻¹)	100 % (2 000 ciklusa od 1 do 10 A g ⁻¹)	[99]
CoFe ₂ O ₄	Metoda ko–precipitacije	6 M KOH	~ 33,8 (1 A g ⁻¹)	Nema podataka	[100]
CuCo ₂ O ₄	Procesiranje u rastvoru sa kalcinacijom	3 M KOH	~ 44 (1 A g ⁻¹)	86 % (1 000 ciklusa na 10 A g ⁻¹)	[101]
CNF@Co ₃ O ₄	Elektropredenje sa termičkom obradom	6 M KOH	34/41/69 (1 A g ⁻¹)	105 % (2 000 ciklusa na 4 A g ⁻¹)	[102]
CNF@Co ₃ O ₄	Elektropredenje sa termičkom obradom	6 M KOH	43/48/81 (1 A g ⁻¹)	74 % (2 000 ciklusa na 2 A g ⁻¹)	[103]
CNF@Co ₃ O ₄	Elektropredenje sa termičkom obradom	1 M H ₂ SO ₄	38 (1 A g ⁻¹)	91 % (5 000 ciklusa na 1 A g ⁻¹)	[104]
CNF@ZnFe ₂ O ₄	Procesiranje u rastvoru sa kalcinacijom	2 M KOH	~ 59 (1 A g ⁻¹)	92,7 % (20 000 ciklusa na 2 A g ⁻¹)	[105]
CNF@Co ₂ MnO ₄	Solvothermalna metoda	1 M KOH	~ 48,4 (2 A g ⁻¹)	107 % (10000 ciklusa na 5 A g ⁻¹)	[98]
CNF@ZnCo ₂ O ₄	Elektropredenje sa termičkom obradom	6M KOH	~ 29,6 (1 A g ⁻¹)	125 % (1 000 ciklusa na 1 A g ⁻¹)	[106]

2.3. Pregled elektrohemijskih tehnologija za skladištenje električne energije

Tehnologije elektrohemijskog skladištenja energije omogućavaju uzajamnu konverziju hemijske i električne energije, bez emisije štetnih gasova. Performanse elektrohemijskih uređaja su često predstavljene pomoću tzv. Ragonovih dijagrama, koji prikazuju zavisnost gustine električne snage od gustine električne energije, što ujedno omogućava i njihovo međusobno poređenje. Ovi dijagrami su korisni i tokom razvoja novih elektrohemijskih tehnologija, čije performanse treba da dostignu željeni nivo. Kod komercijalnih uređaja, tipično je da se gustine električne snage i energije normalizuju prema težini (gravimetrijske vrednosti) ili zapremini uređaja (volumetrijske vrednosti) direktnim merenjem težine ili izračunavanjem zapremine uređaja.

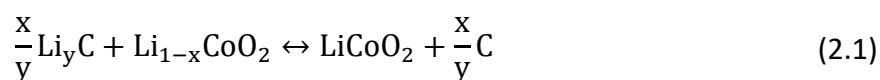
Tipičan Ragonov dijagram za dve najznačajnije tehnologije skladištenja električne energije, *superkondenzatore* i *baterije*, prikazan je na slici 2.8. Obojene oblasti odgovaraju performansama uređaja pri istoj struji punjenja/pražnjenja, dok oblasti uokvirene isprekidanim linijama predstavljaju performanse pri pražnjenju sa ponovnim punjenjem pri niskoj gustini struje. Dijagram prikazuje da superkondenzatori isporučuju energiju u kratkom vremenskom intervalu, što za posledicu ima veliku gustinu električne snage. Nasuprot tome, baterije poput litijum-jonskih, natrijum-jonskih i baterija u čvrstom stanju mogu isporučiti veoma velike gustine energije, pri čemu imaju manju gustinu snage u odnosu na superkondenzatore. Dalje razlike su vreme punjenja i sposobnost cikliziranja, što zavisi od mehanizma skladištenja energije, objašnjenog u narednim poglavljima. Treba imati na umu da ovakvi dijagrami samo delimično prikazuju realnu sliku vezanu za odgovarajuću elektrohemijsku tehnologiju [107].



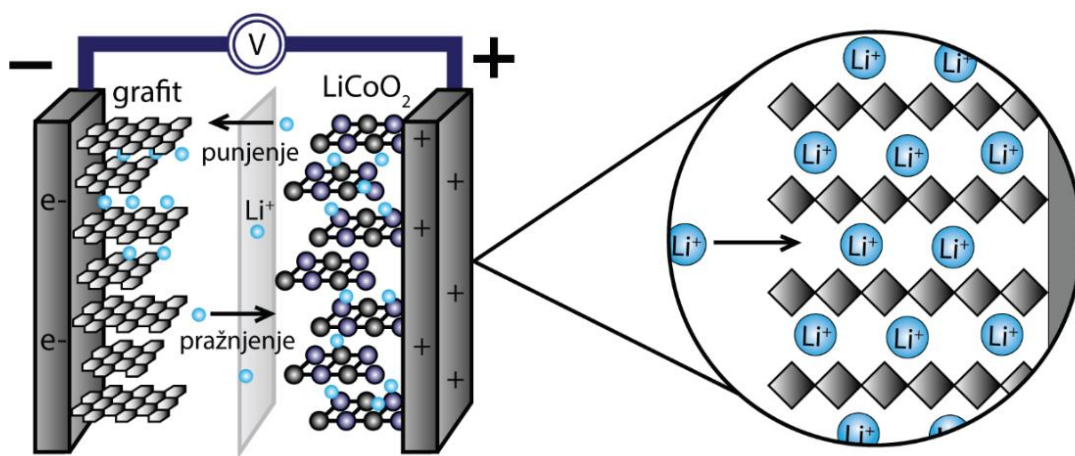
Slika 2.8. Ragonov dijagram različitih uređaja za skladištenja električne energije. Modifikovano prema [107].

2.3.1. Litijum–jonska baterija vs. superkondenzator

Litijum–jonske baterije se smatraju pionirskom tehnologijom koja je uspešno usvojena kao izvor napajanja kod širokog spektra primena uključujući prenosivu elektroniku i električna/hibridna električna vozila (EV/HEV, *eng.* electric vehicles/hybrid electric vehicles) nakon što ih je komercijalizovala Soni korporacija 1991. godine [108]. Moderna litijum–jonska baterija se sastoji od litijum kobalt oksidne katode (LiCoO_2 , LCO) i grafitne anode (C_6), razdvojene poroznim separatorom uronjenim u nevodeni tečni elektrolit koji se tipično sastoji od litijum heksafluorofosfata (LiPF_6) u smeši etilen karbonata i najmanje jednog linearnog karbonata poput dimetil karbonata, dietil karbonata, etil metil karbonata i mnogih aditiva. Tokom punjenja, Li-joni se kreću iz LCO rešetke ka anodi da bi se formirao grafit dopiran litijumom (LiC_6). Tokom pražnjenja, ovi joni se vraćaju u CoO_2 strukturu, dok se elektroni oslobađaju u spoljašnjem kolu (slika 2.9). Postoji konvencija prema kojoj se elektrode označavaju na osnovu procesa pražnjenja, tj. negativna elektroda je tada anoda (podleže oksidaciji), odnosno pozitivna elektroda je katoda (podleže redukciji). Ukupna reakcija je data prema:



gde se x i y biraju u zavisnosti od molarnog kapaciteta elektrodnog materijala za litijum. Tipično je x oko 0,5 i y oko 0,16, odnosno x/y je oko 3 [109].



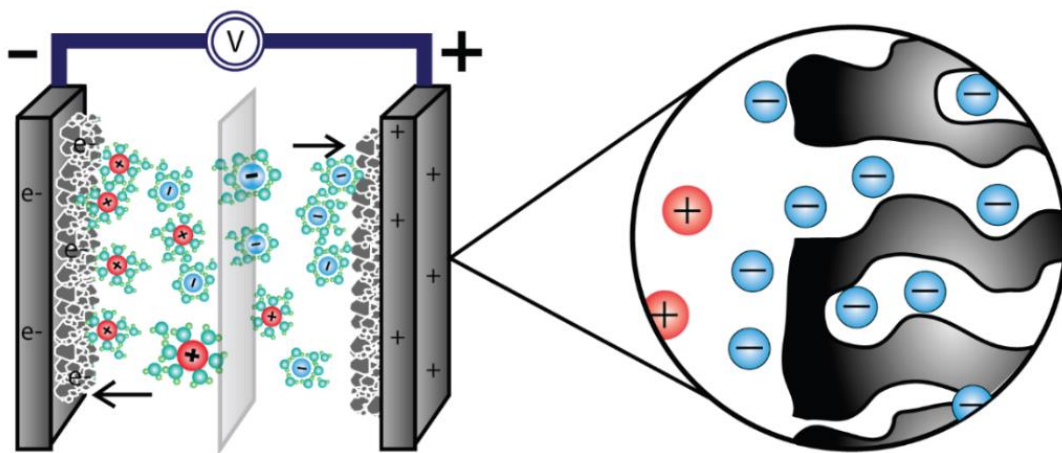
Slika 2.9. Ilustrativni prikaz litijum-jonske baterije sa prikazanom interkalacijom Li^+ jona u slojeve grafita. Modifikovano prema [110].

Performanse baterija su određene elektrodnim materijalima. Pored pomenute LCO katode, koriste se i drugi katodni materijali poput litijum–ferofosfata (LiFePO_4 , LFP), litijum mangan oksida (LiMn_2O_4 , LMO), litijum nikel oksida (LiNiO_2 , LNO), litijum nikel mangan kobalt oksida ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC). Svi ovi materijali skladište naelektrisanje kroz faradejske reakcije ograničene difuzijom u čitavom delu aktivnog materijala. Redoks reakcije ograničene difuzijom su često spore i, iako ove reakcije dovode do velike gustine energije, elektrohemijske performanse ovih uređaja karakteriše niska gustina snage i punjenje zahteva desetine minuta do nekoliko sati [109].

Sa druge strane, superkondenzator je opšti termin koji obuhvata različite tipove elektrohemijskih uređaja. Poput litijum–jonske baterije, svaki superkondenzator se sastoji od četiri komponente: dve *elektrode*, *anode* i *katode*, koje su razdvojene *separatorom* koji je nakvašen *elektrolitom* [111]. Elektrode sadrže aktivne materijale i omogućavaju protok elektrona od jedne do druge polu–ćelije (*eng.* half–cell) kroz spoljašnje električno kolo. Elektrolit je hemijski stabilna tečnost, gel ili čvrsta supstanca koja obezbeđuje kretanje jona u ćeliji. Separator je permeabilna membrana koja sprečava samopražnjenje i kratak spoj između dve elektrode, a u isto vreme omogućava kretanje jona što je od suštinskog značaja za „zatvaranje“ električnog kola. Kolektori struje se koriste za efikasan prenos elektrona od elektroda do terminala uređaja. Kućište u kojem su spakovane sve komponente obezbeđuje mehaničku stabilnost, sprečava isparavanje elektrolita i negativne uticaje iz spoljašnje sredine. Kada se primeni napon na elektrodama superkondenzatora, uređaj počinje da akumulira naelektrisanje kroz električni dvojni sloj. Ako elektrode sadrže pseudokapacitivni materijal, dodatno se javlja i pseudokapacitivnost pored kapacitivnosti dvojnog sloja. Ova dva fundamentalno različita mehanizma skladištenja električne energije biće objašnjena u narednim poglavljima.

2.3.2. Kondenzatori sa električnim dvojnim slojem

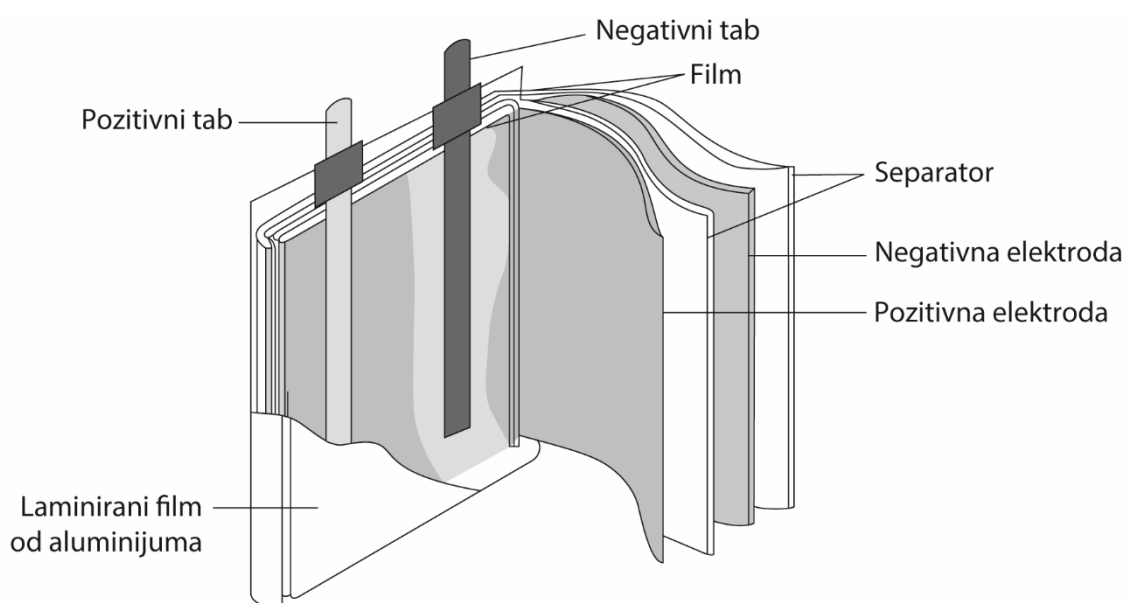
Kondenzatori sa električnim dvojnim slojem (EDLC, *eng.* electric double layer capacitor) skladište naelektrisanje elektrostatički, preraspodelom jona u dvojnim sloju pod dejstvom električnog polja (slika 2.10). Ovakav kapacitivni mehanizam utiče na veliku električnu snagu i brzo punjenje u roku od nekoliko sekundi. Becker je prvi patentirao EDLC kondenzator davne 1957. godine na bazi ugljeničnih materijala [112].



Slika 2.10. Ilustrativni prikaz kondenzatora sa električnim dvojnim slojem sa izolovanim jonima koji se adsorbuju u naelektrisanim porama ugljenika. Modifikovano prema [113].

U današnje vreme, glavni procesi u industrijskoj proizvodnji superkondenzatora uključuju pet koraka: (i) premazivanje (*eng.* coating) elektrode, (ii) namotavanje, (iii) punjenje elektrolitom, (iv) testiranje i (v) zavarivanje/zaptivanje. Jedan od najvažnijih procesa u proizvodnji je premazivanje strujnog kolektora aktivnim materijalom, pri čemu je neophodna kontrolisana priprema za postizanje visokih performansi. Obično se kao strujni kolektor koristi aluminijumska folija zbog svoje odlične električne provodnosti, hemijske stabilnosti i niske cene.

U procesu premazivanja elektrode, veziva, aktivni materijali i provodni aditivi se mešaju da bi se dobila homogena pasta (*eng. slurry*) sa željenom gustinom. Nakon toga se smeša nanosi na aluminijumsku foliju, nakon čega sledi sušenje elektrode i presovanje da bi se postigao ujednačen sloj prevlake elektrode. Nakon toga, elektrode se unose u boks sa kontrolisanom atmosferom (ispod 1 ppm kiseonika i vlage). Par takvih elektroda, zajedno sa separatorom koji je umetnut između njih, namotava se oko centralne osovine u željeni oblik. Zatim se odvija proces punjenja elektrolitom koji zahteva delikatnu pripremu jer višak može dovesti do prekomernog izdvajanja gasova i curenja tokom primene. Proces je spor jer je neophodno dosta vremena da bi došlo do vlaženja nanoporozne strukture elektrolitom. Nakon završetka punjenja elektrolitom, ćelija se podvrgava procesu formiranja, odnosno uzastopnim ciklusima punjenja/pražnjenja (obično dva do pet ciklusa). Neki proizvođači kombinuju formiranje sa evakuacijom i završnim zavarivanjem/zaptivanjem. Ilustrovani prikaz superkondenzatora u tzv. pouch dizajnu je prikazan na slici 2.11 [114,115].



Slika 2.11. Skica dizajna pouch ćelije superkondenzatora. Prilagodjeno prema [115].

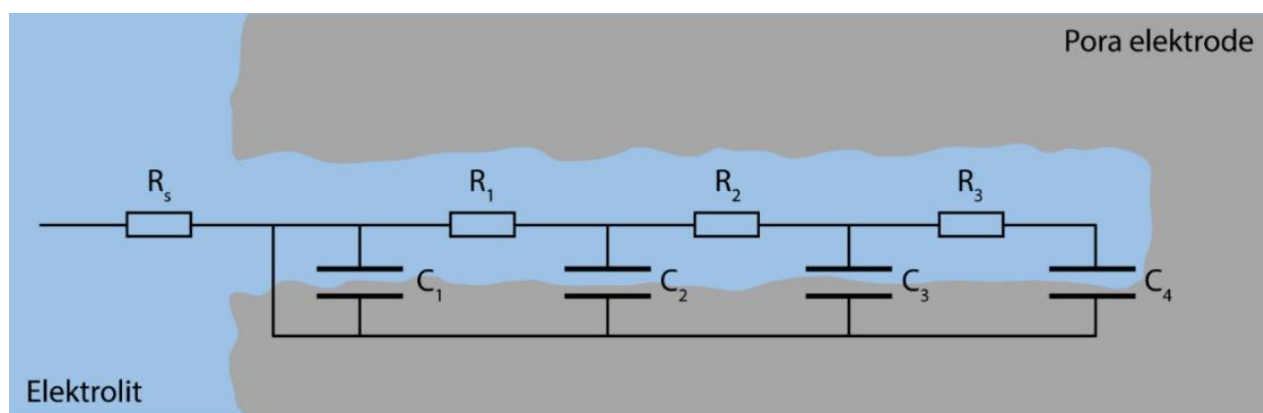
Kod većine komercijalizovanih superkondenzatora, kapacitivnost, tj. sposobnost aktivnog materijala da skladišti naelektrisanje, zasniva se na kapacitivnosti električnog dvojnog sloja, čiji je matematički izraz dao Helmholtz [107]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.2)$$

gde je C kapacitivnost, ϵ_0 permitivnost vakuumu, ϵ_r relativna permitivnost fluida, A površina elektrode i d debljina električnog dvojnog sloja, odnosno rastojanje između površine elektrode i jona elektrolita. Postoji nekoliko strategija za poboljšanje kapacitivnosti EDLC kondenzatora koje uključuju funkcionalizaciju ugljeničnih elektroda pomoću azota i kiseonika u cilju povećanja elektrohemijski aktivne površine, usklađivanje veličine pora sa veličinom jona elektrolita, dodavanje redoks aktivnih vrsta u elektrolit i korišćenje organskih elektrolita/jonskih tečnosti za povećanje operativnog napona i opsega radne temperature uređaja [107].

Do 2005. godine verovalo se da je najbolja strategija poboljšanja kapacitivnosti razvoj novih mezoporoznih ugljenika sa najvećom mogućom površinom. Međutim, nakon originalnog istraživanja grupe D. Aurbach [116], otkriće drugačijeg, efikasnijeg mehanizma za skladištenje u mikroporama (veličina pora manja od 1 nm), koje su manje od veličine solvatisanih jona, dovelo je do zaključka da ne samo površina, već i veličina pora i nanostruktura ugljenika utiču na elektrohemijske performanse [117,118]. Iako pomenuti dokazi ukazuju na povećanje kapacitivnosti u mikroporama, postoje i druga važna razmatranja povezana sa mikroporoznim elektrodama kao što su brzina punjenja/pražnjenja, unutrašnji otpor i vlaženje (*eng.* wetting) pora. Vlaženje površine elektrode se ne sme zanemariti kada su u pitanju porozne elektrode. Funkcionalne grupe na površini elektrodnih materijala mogu da spreče prodiranje elektrolita u pore. Čak i u elektrodama gde je desolvatacija jona povoljna, ako nema elektrolita koji prekriva pore, one jednostavno neće doprineti kapacitivnosti uređaja [119].

Osim prečnika, dubina pora je parametar sa značajnim uticajem na performanse superkondenzatora. Što je teže jonima da se kreću unutar pora, to je i veća otpornosti elektrolita. Dakle, otpornost elektrolita se povećava sa porama koje se nalaze u dubini, dok je manja u gornjem delu ili otvorenoj oblasti porozne strukture. Shodno tome, otpornost i kapacitivnost su distribuirani i mogu se opisati modelom transmisione linije koju je uveo de Levie [120], kao što je ilustrovano na slici 2.12. U ovom modelu pretpostavljena je uniformna raspodela otpornosti elektrolita i kapacitivnosti dvojnog sloja duž pore, pa se ova RC (*eng.* resistor–capacitor) mreža sastoji od n paralelnih grana koje sadrže otpornik i kondenzator u serijskoj vezi, vezanih na red sa otpornošću elektrolita u masi rastvora. Efekat se posebno primećuje u karakterizaciji spektroskopije elektrohemijske impedanse kroz element impedanse sa uglom od 45° pri visokim frekvencijama.



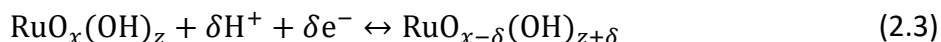
Slika 2.12. Model transmisione linije u poroznim elektrodama. Serijski povezani RC elementi su raspoređeni kroz poroznu strukturu elektrodnog materijala.

Kada se superkondenzator brzo puni, dolazi do neravnomerne akumulacije jona na površini elektrode. Joni imaju tendenciju da se kreću ka oblastima gde je lakša akumulacija, odnosno na otvorima porozne strukture, što odgovara krajnje levoj oblasti elektrode na slici 2.12. Dakle, površina elektrode u blizini otvora pora postaje potpuno napunjena, ali područja u dubini pora su ili delimično napunjena ili nisu uopšte. Na slici 2.12, ovo odgovara situaciji u kojoj je kondenzator C_1 potpuno napunjen, dok je C_4 delimično napunjen. Kada se izvor punjenja uređaja isključi, joni se premeštaju tako što se kreću dublje u pore, nakon čega sledi preraspodela naelektrisanja elektrode. Na slici 2.12, ovo odgovara potpuno napunjenim kondenzatorima koji predaju deo svog naelektrisanja delimično napunjenim kondenzatorima, dostižući na kraju ravnotežu. Kao rezultat, javlja se pad napona na terminalima [121].

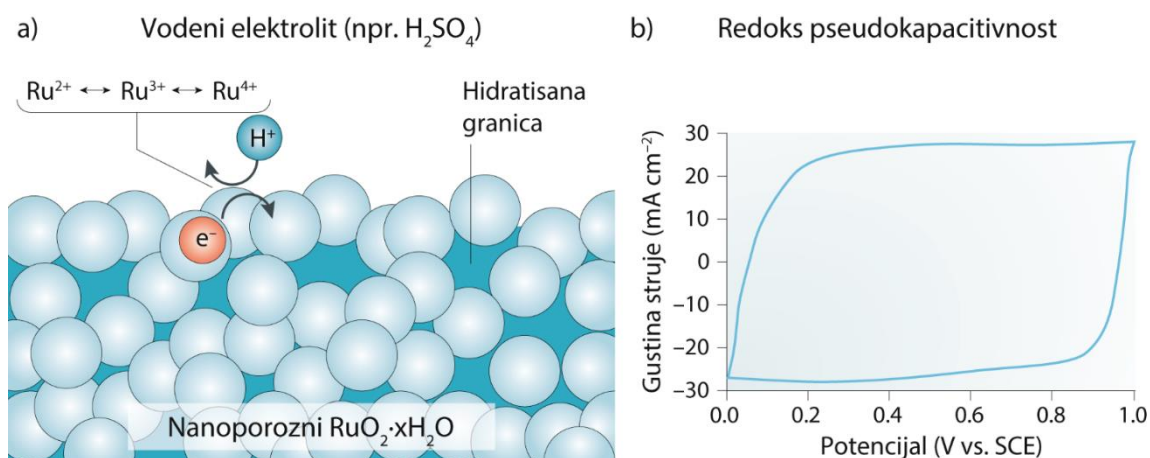
2.3.3. Pseudokondenzatori

Termin „pseudokapacitivnost“ potiče od „pseudokapaciteta“, termina koji je Dejvid Grejem koristio da opiše elektrohemijski reverzibilni kapacitet koji nije povezan sa formiranjem električnog dvojnog sloja [122]. Teorijsku osnovu pseudokapacitivnosti postavljaju Conway i Gileadi, kako bi objasnili elektrohemijske reakcije prenosa naelektrisanja povezanih sa površinskom adsorpcijom [123]. Do otkrića pseudokapacitivnosti u oksidima prelaznih metala dolazi istraživanjem skladištenja naelektrisanja u tankim slojeva rutenijum(IV) oksida (RuO_2) u sumpornoj kiselini [124]. Za razliku od monokristala RuO_2 , elektrode u tankom sloju imaju tipične visokosimetrične i reverzibilne ciklične voltamograme, što će biti objašnjeno u narednom poglavlju.

Mehanizam skladištenja kod pseudokapacitivnih materijala se fundamentalno razlikuje od ugljeničnih elektroda jer se zasniva na faradejskim oksido–redukcionim (redoks) reakcijama. Postoje dva glavna mehanizma, i to: redoks pseudokapacitivnost i interkalaciona pseudokapacitivnost [125,126]. Kod površinskih redoks materijala, mehanizam skladištenja naelektrisanja se pripisuje prenosu naelektrisanja koji se dešava na ili veoma blizu površine materijala, gde su joni elektrohemijski adsorbovani, pri čemu se skraćuju difuzione putanje i vreme odvijanja difuzije. Najbolji primer je hidratizani $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ u vodenom elektrolitu [127,128]. Ovaj mehanizam, prikazan na slici 2.13a, se opisuje brzim prenosom protona iz elektrolita kroz hidratisanu granicu RuO_2 . Ovo skladištenje protona se može prikazati kao:

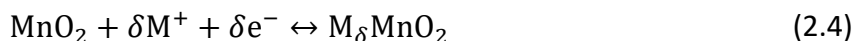


kada je $\delta = 2$, dobija se maksimalna teorijska kapacitivnost od 1450 F g^{-1} , pri naponu od 1V, što je oko pet puta veća vrednost od aktivnog ugljenika u EDLC kondenzatorima. Bez hidratizane površine u nanoporoznoj mreži RuO_2 , difuzija protona postaje spora, a redoks reakcija opisana jednačinom (2.3) ograničena je na gornji deo površine, što rezultuje malim vrednostima kapaciteta [107,118]. Tipičan oblik pravougaonog cikličnog voltamograma dat je na slici 2.13b. RuO_2 je model sistem za razumevanje pseudokapacitivnih materijala kada su redoks procesi ograničeni na površinu. Bilo je pokušaja komercijalizacije RuO_2 pseudokondenzatora sredinom '70-ih godina, ali je izuzetno visoka cena rutenijuma tada, ali i sada na početku 2022. godine (oko 17034 USD/kg), ograničila primenu ovih uređaja [119].

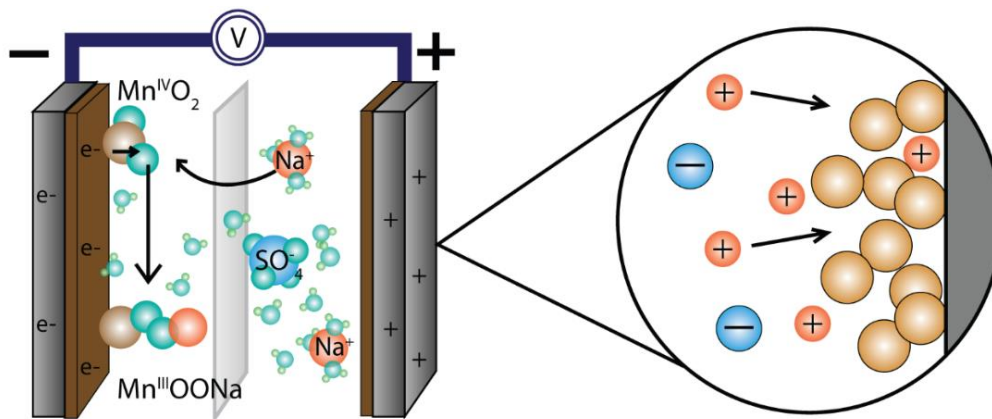


Slika 2.13. (a) Šematski prikaz mehanizma prenosa naelektisanja hidratisanog $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (b) tipičan ciklični voltamogram na brzini promene potencijala od 500 mV s^{-1} (masa: 1 mg cm^{-2}). Modifikovano iz [129].

Pseudokapacitivno ponašanje MnO_2 je prvi put istraženo 1999. godine kada su proučavana svojstva amornog $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ u kalijum–hloridnom (KCl) vodenom elektrolitu [130]. Skladištenje naelektrisanja u MnO_2 se dešava preko pseudokapacitivnih reakcija između Mn^{4+} i Mn^{3+} u vodenim elektrolitima, kao što je prikazano na slici 2.14:



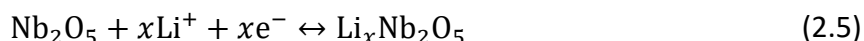
gde je M^+ katjon alkalnog metala ili H^+ .



Slika 2.14. Ilustrativni prikaz pseudokondenzatora na bazi mangan(IV)oksida (MnO_2) sa prikazanom brзом površinskom redoks reakcijom kao mehanizmom skladištenja. Modifikovano prema [113].

Kada je $\delta = 1$, dobija se teorijski kapacitet od 308 mAh g^{-1} , pri operativnom naponu od 0 do 0,9V. Međutim, istraživanja su pokazala da elektrohemijsko ponašanje ovog oksida zavisi i od kristalne strukture MnO_2 i od katjona iz elektrolita [131]. Za razliku od RuO_2 , MnO_2 pokazuje veću brzinu difuzije jona, što je povoljno za odigravanje redoks reakcija u masi, ali istovremeno i nižu električnu provodljivost (reda $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) koja ograničava redoks reakcije na sloj u blizini površine elektrode. Tanki filmovi mogu da dostignu visoke specifične kapacitete od 263 mAh g^{-1} , ali povećanjem debljine elektrode, kapacitet je ograničen na opseg od 40 do 90 mAh g^{-1} [132,133]. Kristalna struktura MnO_2 utiče na ključna svojstva materijala, poput provodljivosti, brzine difuzije i kapaciteta, i, shodno tome, performanse zavise od različitih polimorfa. Još uvek nije postignut konsenzus koja kristalna faza MnO_2 ima najveći kapacitet ($\lambda\text{-MnO}_2$ je dostigao kapacitet od 68 mAh g^{-1} nakon 2,7 min punjenja u 0,5 M K_2SO_4 [134], dok je $\alpha\text{-MnO}_2$ dostigao 83 mAh g^{-1} nakon 5 minuta punjenja u 0,1 M Na_2SO_4 [135]).

Interkalaciona pseudokapacitivnost uključuje brzu difuziju jona u/iz kanala ili slojeva unutar materijala, a da materijal ne prolazi kroz faznu transformaciju, kao kod baterijskih materijala. Materijal koji odlično oslikava ovaj mehanizam je niobijum(V) oksid (Nb_2O_5). 70% teorijskog kapaciteta za litijum može da se uskladišti za samo jedan minut (125 mAh g^{-1} za pražnjenje od jednog minuta) [136] prema reakciji:

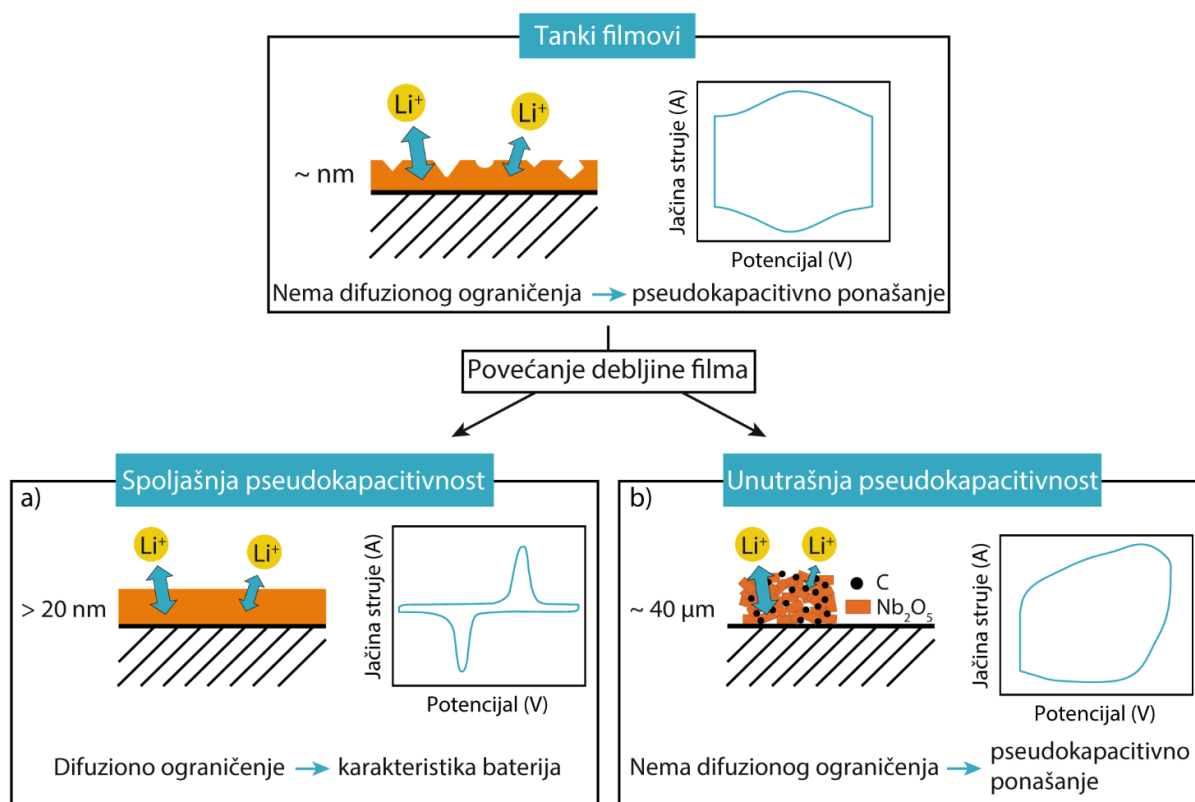


Skladištenje naelektrisanja putem ove redoks reakcije odvija se i u masi materijala, a ne samo na površini kao što se obično smatralo [137]. Ovaj mehanizam nije kontrolisan difuzijom i umesto

toga pokazuje brz kinetički odgovor tipičan za kondenzatore sa električnim dvojnim slojem uprkos činjenici da skladištenje naelektrisanja proizilazi iz redoks reakcija.

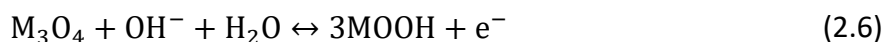
Dugi niz godina, RuO_2 i MnO_2 su bili dominantni pseudokapacitivni materijali. Tokom proteklih desetak godina, oblast se značajno proširila nakon otkrića novih pseudokapacitivnih materijala, ali i otkrića da neki tipični baterijski materijali pokazuju pseudokapacitivni odgovor kada su sintetisani na nanometarskom nivou. Najbolji primer za to je litijum kobalt oksid (LiCoO_2 , LCO), tipični katodni materijal u litijum–jonskim baterijama. Kada se LCO u nanorazmerama (sa veličinom čestica od <10 nm) podvrgne punjenju/pražnjenju pri konstantnoj struji, profil napona se menja od tipične baterije, za koju je najveći deo naelektrisanja uskladišten na konstantnom potencijalu, do kapacitivnog profila sa linearnom zavisnošću skladištenja naelektrisanja unutar operativnog napona [138].

Da bi se uzela u obzir ova mogućnost promene mehanizma skladištenja naelektrisanja, predloženo je da se pseudokapacitivni materijali klasifikuju na unutrašnje (*eng.* intrinsic) ili spoljašnje (*eng.* extrinsic), u zavisnosti od toga da li je pseudokapacitivnost svojstvena materijalu u svom masivnom (*eng.* bulk) obliku ili se javlja nakon nanostrukturiranja, respektivno [127]. Da bi se bolje razumela ova podela, dat je šematski prikaz sa elektrohemijским karakteristikama. Materijali koji se ponašaju kao pseudokapacitivni u tankom filmu (slika 2.15), ali postaju kontrolisani difuzijom u elektrodama sa velikim česticama su klasifikovani kao materijali sa spoljašnjom pseudokapacitivnošću. Sa druge strane, unutrašnja pseudokapacitivnost ne pokazuje ograničenje difuzije u tankom filmu, a ni i u elektrodama sa većim česticama usled brze difuzije jona. Prema ovoj definiciji, prethodno pomenuti pseudokapacitivni materijali (RuO_2 , MnO_2 i Nb_2O_5) se mogu klasifikovati kao materijali sa unutrašnjom pseudokapacitivnošću.



Slika 2.15. Šematski prikaz i odgovarajuće elektrohemijske karakteristike pseudokapacitivnih materijala. (a) Spoljašnja pseudokapacitivnost, primećena kod većine oksida prelaznih metala, javlja se kod veoma tankih filmova i dobijaju se visoke vrednosti specifične kapacitvnosti, b) unutrašnja pseudokapacitivnost se javlja u debljim filmovima zbog brzog transporta Li^+ jona unutar najveće količine materijala. Prilagođeno prema [137].

Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4 i Mn_2CoO_4 imaju karakteristike baterija usled stvaranja oksihidroksida tokom procesa skladištenja naelektrisanja. Vrednosti kapaciteta za ove materijale su značajno veće u odnosu na pseudokapacitivne materijale. Razlog tome je formiranje oksihidroksida prelaznih metala tokom procesa punjenja u alkalnom elektrolitu:



gde M označava Ni, Co, Mn ili kombinaciju ovih elemenata. Ova dvofazna reakcija prikazana jednačinom 2.6 uključuje faznu transformaciju, što rezultuje pojavom konstantnog potencijala tokom galvanostatskog punjenja/pražnjenja. Međutim, kada je $\text{M} = \text{Co}$, elektrohemijski formiran oksihidroksid učestvuje u drugom reverzibilnom redoks procesu:



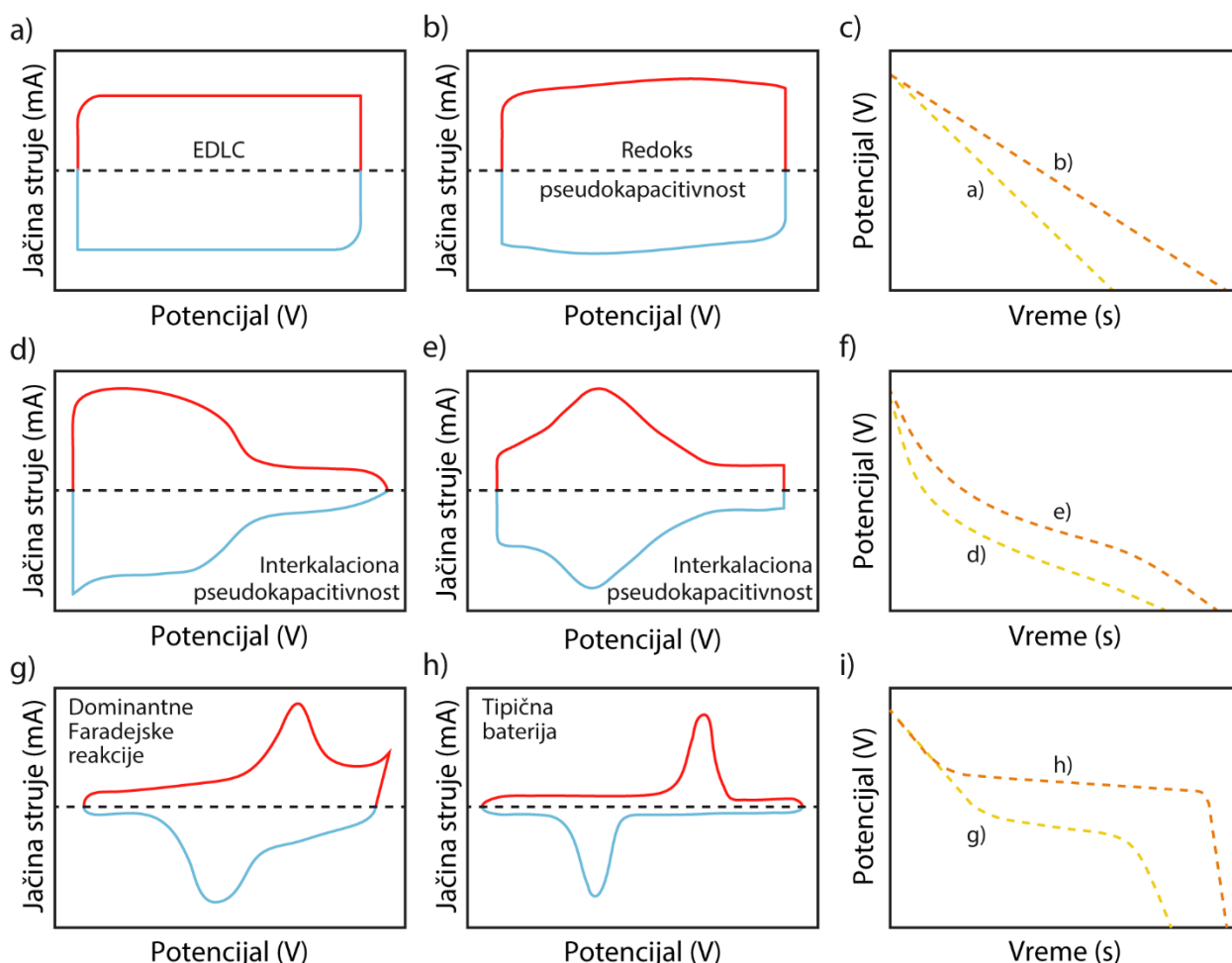
Opisani spinelni materijali pokazuju kombinaciju kapacitivnog i baterijskog elektrohemijskog odgovora usled faznih promena koje su uključene u procesu punjenja/pražnjenja. Očekuje se izraženi pseudokapacitivni doprinos spinela kada se ovi materijali pripreme na nanometarskom nivou. Iz tog razloga, neophodno je bolje razumevanje skladištenja naelektrisanja kod ovih materijala koristeći različite analize za razdvajanje kapacitivnog i difuzionog doprinosa, što će biti objašnjeno u narednom poglavlju.

2.3.4. Razlikovanje (pseudo)kapacitivnih od materijala sa karakteristikama baterija

U literaturi se javlja sve veći broj novih elektrodnih materijala (npr. oksidi prelaznih metala, hidroksidi, sulfidi, karbidi, nitridi, provodni polimeri *itd.*) koji pokazuju elektrohemijske karakteristike koje nisu ni čisto kapacitivne ni čisto baterijske. Nepravilna klasifikacija ovih novih materijala je dovela do neadekvatnih poređenja rezultata i konfuzije kod čitalaca i kod autora. Najjednostavniji način da se ovo izbegne jeste definisanje mehanizma skladištenja naelektrisanja. Kao što je navedeno u prethodnim poglavljima, procesi elektrohemijskog skladištenja se mogu podeliti na čisto kapacitivne procese (npr. kondenzatori sa električnim dvojnim slojem), površinski kontrolisane redoks reakcije bez difuzionih ograničenja (npr. pseudokondenzatori) i difuziono–kontrolisane redoks reakcije (npr. litijum–jonske baterije) [139,140].

Elektrohemijske metode, kao što su ciklična voltametrija (CV, *eng.* cyclic voltammetry) i galvanostatsko punjenje/pražnjenje (GCD, *eng.* galvanostatic charge/discharge), se često koriste kao prvi korak u identifikaciji odgovarajućeg mehanizma (slika 2.16). Materijali sa dominantnim kapacitivnim mehanizmom pokazuju kvazi pravougaone CV krive (slika 2.16a,b) i linearnu zavisnost potencijala u odnosu na vreme (trouglasti profil) tokom punjenja/pražnjenja pri konstantnoj struji (slika 2.16c). Količina uskladištenog naelektrisanja varira linearno u funkciji potencijala, i odgovarajuća vrednost kapacitivnosti može se jednostavno izračunati (pogledati poglavlje 3.8.2). Materijali interkalacione pseudokapacitivnosti imaju simetrične CV odgovore sa širokim pikovima i malim razmakom između pikova oksidacije/redukcije, kao što je prikazano na slikama 2.16d,e. Promena potencijala sa vremenom pokazuje linearni trend ali ne kao u prethodnom slučaju (slika 2.16f). Baterijski materijali imaju karakteristične CV krive sa intenzivnim, jasno razdvojenim pikovima oksidacije i redukcije (slika 2.16g,h), odnosno jasno definisanim platoima napona tokom punjenja/pražnjenja konstantnom strujom (slika 2.16i).

Skladištenje naelektrisanja kod baterijskih materijala pokazuje nelinearnu zavisnost od primenjenog potencijala [128,140]. Štaviše, raznolikost elektrodnih materijala je značajno otežala međusobno poređenje elektrohemijskih karakteristika. Kapacitivnost idealnog superkondenzatora je konstantna vrednost u izabranom prozoru potencijala (slika 2.16a). Za CV krive, kao na slici 2.16d, kapacitivnost je velika u prvoj polovini opsega potencijala, ali je i mnogo manja za drugu polovinu. Ovo dodaje na složenosti u poređenju EDLC materijala sa pseudokapacitivnim materijalima, pošto je poređenje između njih jedino moguće pretvaranjem konstantne kapacitivnosti, C , ugljenične elektrode u kapacitet izražen u $C\text{ g}^{-1}$ (ili mAh g^{-1}).



Slika 2.16. Klasifikacija kapacitivnih, pseudokapacitivnih i baterijskih mehanizama skladištenja naelektrisanja. (a,b,d,e,g,h) Tipični ciklični voltamogrami i (c,f,i) galvanostatske krive pražnjenja različitih vrsta materijala za skladištenje energije. Prilagođeno prema [140].

Još jedna karakteristika koja će pomoći u klasifikaciji elektrodnih materijala je ispitivanje kinetike skladištenje naelektrisanja. Trasati i saradnici [141] su predložili metod za procenu doprinosa „unutrašnjih“ (difuziono kontrolisani procesi) i „spoljnih“ (površinski kontrolisani procesi) površina u ukupno izmerenom naelektrisanju preko ciklične voltametrije:

$$Q_T = Q_s + Q_u \quad (2.8)$$

gde su Q_T , Q_s i Q_u ukupna količina naelektrisanja, količina naelektrisanja spoljne i unutrašnje površine, respektivno.

Trasatijeva metoda se zasniva na tome da je trenutno skladištenje naelektrisanih vrsta na spoljnoj površini elektrode nezavisno od brzine promene potencijala, dok je skladištenje naelektrisanja u unutrašnjoj površini proces kontrolisan difuzijom. Dakle, ukupno izmereno voltametrijsko naelektrisanje, $Q(v)$, može se izraziti kao funkcija brzine promene potencijala (v) sledećom jednačinom:

$$Q(v) = Q_{\infty} + kv^{-1/2} \quad (2.9)$$

gde izraz $kv^{-1/2}$ predstavlja polu–beskonačnu difuziju, k je konstanta, Q_{∞} količina naelektrisanja pri visokim brzinama promene potencijala ($v \rightarrow \infty$). Ekstrapolacijom Q pri uslovu $v=0$, moguće je izračunati ukupnu količinu naelektrisanja, dok se ekstrapolacijom Q pri uslovu $v \rightarrow \infty$ izračunava količina naelektrisanja spoljne površine.

Slično, odnos između strujnog odziva (i) i brzine promene potencijala (v) se može opisati pomoću empirijske formule [141,142]:

$$i = av^b \quad (2.10)$$

gde su a i b podesivi parametri. Logaritmovanjem jednačine (2.10) dobija se:

$$\log i = \log a + b \log v \quad (2.11)$$

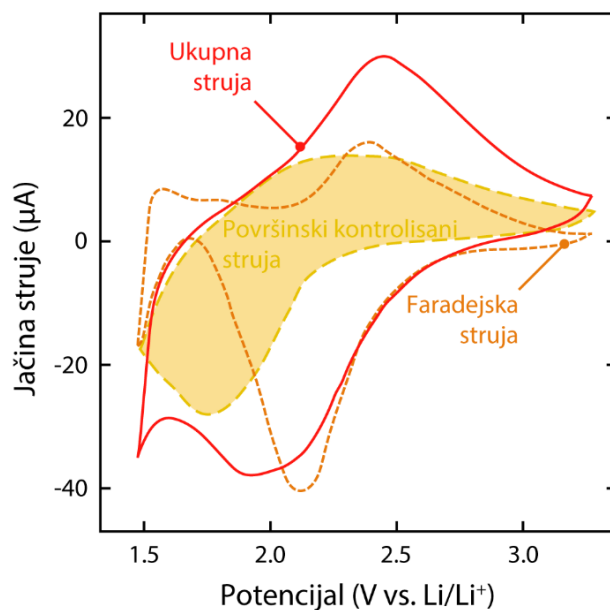
Ako je vrednost b jednaka 0,5, strujni odgovor (i) će biti proporcionalan kvadratnom korenu brzine promene potencijala ($i \propto v^{1/2}$, gde je v brzina promene potencijala u mV s^{-1}) zbog procesa kontrolisanih difuzijom (ako se pretpostavi površinska difuzija). Eksperimentalno je utvrđeno da LiFePO_4 , poznati katodni materijal u litijum–jonskim baterijama, ima vrednost b parametra 0,5 [143]. Ukoliko je vrednost b jednaka 1, strujni odgovor će biti linearno proporcionalan brzini promene potencijala ($i \propto v$), koji je karakterističan za površinski kontrolisane procese. Tipično, elektrode sa karakteristikama baterija uključuju difuziono kontrolisane procese dok su kapacitivne i pseudokapacitivne elektrode povezane sa procesima na površini. Jednostavno gledajući, zavisnost strujnog odgovora (i) od brzina promene potencijala (v) korišćenjem jednačine $i = av^b$ omogućava brzo određivanje kinetike elektrode [141,142]. Ukoliko su vrednosti b parametra između 0,5 i 1 onda to sugeriše mehanizam sa mešovitim difuziono kontrolisanim i kapacitivnim procesima. Pod pretpostavkom mešovitog mehanizma, Konvej sa saradnicima je predložio linearnu kombinaciju površinski i difuziono kontrolisanih procesa [144]:

$$i(V, v) = k_1(V)v + k_2(V)v^{1/2} \quad (2.12)$$

Dan sa saradnicima je iskoristio ovaj koncept kako bi razdvojio kapacitivni i difuzioni doprinos ukupnoj struji za mnoge nanostrukturne okside prelaznih metala [145,146]. Da bi se to izvelo, neophodno je transformisati jednačinu (2.10):

$$i(V, v)/v^{1/2} = k_1(V)v^{1/2} + k_2(V) \quad (2.13)$$

Rešavanjem konstanti k_1 i k_2 pri određenim potencijalima za različite brzine promene potencijala, dobijaju se kvantitativni udeli struje. Ova analiza se često sprovodi korišćenjem brzina promena potencijala ispod 1 mV s^{-1} da bi se realističnije razmatrao sporiji proces difuzije. Primer Danove analize za tanak film Nb_2O_5 je dat na slici 2.17 [147].



Slika 2.17. Razdvajanje površinski kontrolisane (kapacitivne) i difuziono kontrolisane (interkalacione) struje za tanak film Nb_2O_5 na cikličnom voltagramu pri brzini promene potencijala od 5 mV s^{-1} koristeći metodu prema Konveju i Danu. Modifikovano prema [137].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali

Sve hemikalije u disertaciji su korišćene bez dodatnog prečišćavanja, ukoliko to nije eksplicitno naglašeno. Akrilonitril (AN, čistoća: $\geq 99\%$, molarna masa: $53,06 \text{ g mol}^{-1}$), 2,2'-azobis(izobutironitril) (AIBN, čistoća: $\geq 98\%$, molarna masa: $164,21 \text{ g mol}^{-1}$), poliakrilonitril (PAN, molarna masa: $150\,000 \text{ g mol}^{-1}$), poli(vinilpirolidon) (PVP, molarna masa: $360\,000 \text{ g mol}^{-1}$), mangan(II) acetat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$, molarna masa: $245,09 \text{ g mol}^{-1}$), *N,N*-dimetilformamid (DMF, molarna masa: $73,09 \text{ g mol}^{-1}$), kalijum hidroksid (KOH, čistoća: 90% , molarna masa: $56,11 \text{ g mol}^{-1}$), kalijum bromid (KBr, FT-IR kvalitet, čistoća: $\geq 99\%$, molarna masa: $119,0 \text{ g mol}^{-1}$), politetrafluoroetilen (PTFE, 60 mas.% disperzija u vodi), izopropil alkohol (IPA, čistoća: $99,5\%$, molarna masa: $60,1 \text{ g mol}^{-1}$) su kupljeni od kompanije *SIGMA ALDRICH*. Kobalt(II) acetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{Ac})_2$, molarna masa: $249,08 \text{ g mol}^{-1}$) i provodni ugljenični prahovi, SuperP i SUPER C65, kupljeni su od kompanija *ACROS ORGANICS* i *IMERIS*, respektivno. Komercijalna niklena pena visoke čistoće (debljina: $1,6 \text{ mm}$; gustina: $0,45 \text{ g cm}^{-3}$; čistoća: $99,5\%$) kupljena je od kompanije *GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD*. Voda visoke čistoće (otpornost: $18.2 \text{ M}\Omega$) je upotrebljena u svim eksperimentima.

3.2. Procesiranje ugljeničnih nanovlakana

Procesiranje ugljeničnih nanovlakana je izvršeno u tri koraka: (i) elektropredenje rastvora na bazi poliakrilonitril (PAN) polimera i odgovarajućih blendi sa polivinilpirolidon (PVP) polimerom; (ii) termički tretman stabilizacije polimernih nanovlakana u atmosferi vazduha i (iii) karbonizacija u atmosferi argona. Detaljna procedura je opisana u narednim poglavljima.

3.2.1. Elektropredenje polimernih nanovlakana

U tipičnoj eksperimentalnoj proceduri, rastvori koncentracije $9,6 \text{ mas.}\%$ su pripremljeni rastvaranjem odgovarajućih polimera u *N,N*-dimetilformamid (DMF) rastvaraču. U slučaju blende, po 1 g poliakrilonitrila (PAN) i polivinilpirolidon (PVP) polimera je rastvoreno u 20 ml DMF-a, mešanjem preko noći na magnetnoj mešalici brzinom od 400 rpm . Nakon toga, homogeni rastvori su prebačeni u plastične špriceve koji su povezani sa iglom od nerđajućeg čelika sa unutrašnjim prečnikom od $0,8 \text{ mm}$. Brzina protoka rastvora od 1 ml h^{-1} kontrolisana je pumpom R100-E (Razel™ Scientific Instruments). Između vrha igle i bakarnog kolektora umotanog u aluminijumsku foliju, primenjen je visok električni napon u opsegu od 20 do 21 kV , pri čemu je njihova međusobna udaljenost iznosila 16 cm . Nakon eksperimenata, polimerna nanovlakna su pažljivo skinuta sa folije i sušena u vakuum sušnici tokom 24 h na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Svi eksperimenti elektropredenja su se odvijali na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku.

3.2.2. Termička obrada

Stabilizacija polimernih nanovlakana je izvršena u cevnoj električnoj peći pri brzini zagrevanja od $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, u atmosferi sintetičkog vazduha do temperature od $300 \text{ }^\circ\text{C}$, sa vremenom zadržavanja od 60 minuta . Nakon toga, karbonizacija aktiviranih nanovlakana je izvršena pri brzini

zagrevanja od $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, u inertnoj atmosferi argona visoke čistoće. Odabrana je temperatura karbonizacije od $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa vremenom zadržavanja od 120 minuta. U oba koraka, primenjen je konstantni protok gasova od $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Na kraju su uzorci ohlađeni do sobne temperature u atmosferi argona. U nastavku teksta, procesirana nanovlakna su označena sa: PAN–CNF, PAN–PVP–CNF, pri čemu prve dve reči označavaju polimerni prekursor, dok oznaka CNF predstavlja skraćenicu za ugljenična nanovlakana (*eng.* carbon nanofibers).

Dodatno su pripremljene i ugljenične čestice stabilizacijom/karbonizacijom sintetisanog PAN polimera (uzorak označen sa s–PAN) u cevnoj električnoj peći (Carbolite TZF 15/610). Stabilizacija je izvršena u atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja od $0,15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, do temperature od $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa vremenom zadržavanja od 60 minuta. Karbonizacija je izvršena pri istim uslovima kao što je opisano u prethodnom pasusu. U tabeli 3.1 su upoređeni parametri procesiranja ugljeničnih materijala sa odgovarajućim oznakama.

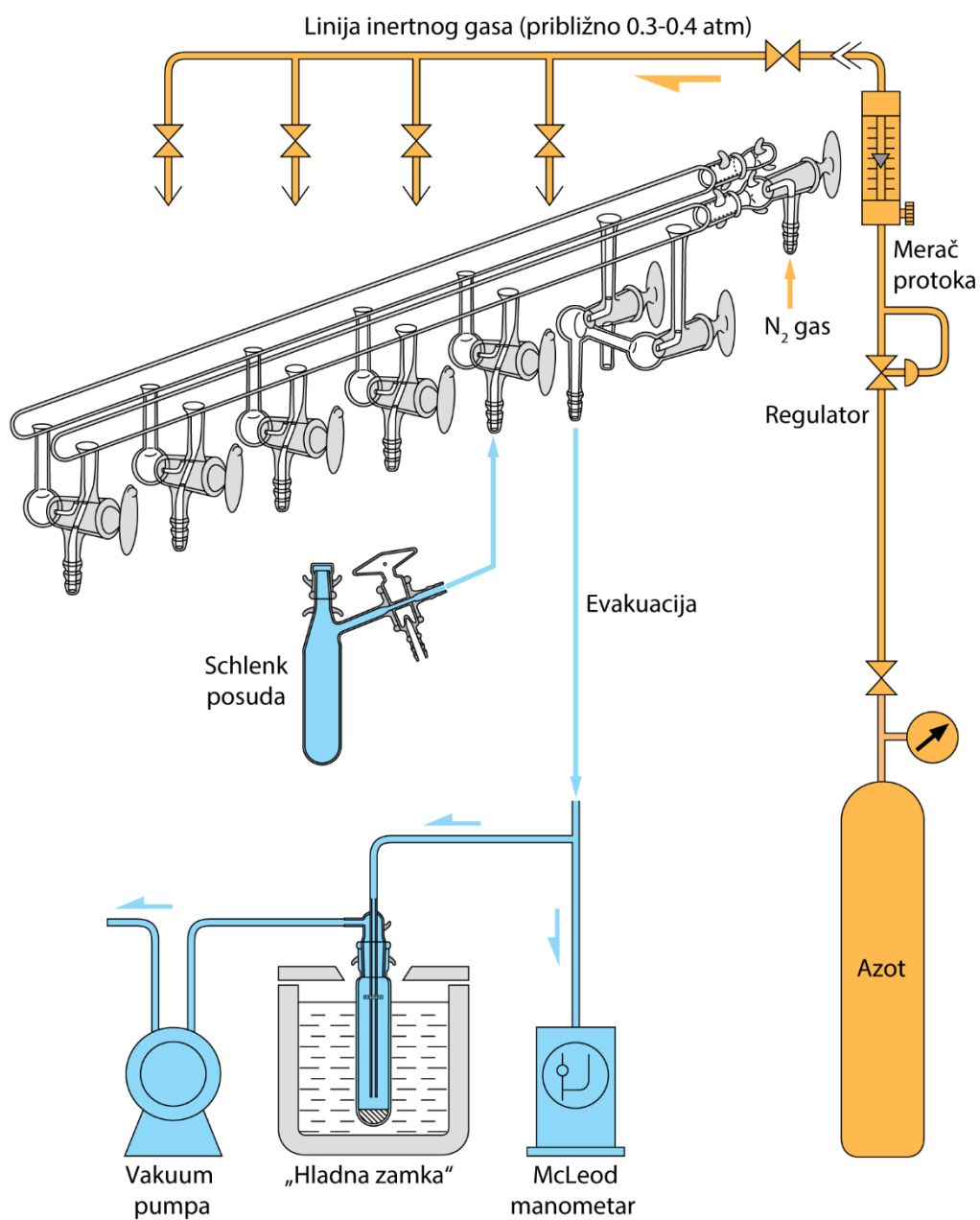
Tabela 3.1. Parametri procesiranja odgovarajućih ugljeničnih materijala.

Oznaka uzorka	Prekursor	Parametri elektropredenja	Parametri aktivacije	Parametri karbonizacije
PAN–CNF	Komercijalni PAN	$20\text{ kV}/16\text{ cm}/1\text{ ml h}^{-1}$	$280\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2h) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
PAN–PVP–CNF	Komercijalni PAN i PVP	$21\text{ kV}/16\text{ cm}/1\text{ ml h}^{-1}$	$280\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2h) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
s–PAN	Sintetisani PAN	/	$230\text{ }^{\circ}\text{C}$ $0,15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2h) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

3.2.3. Sinteza poliakrilonitril (PAN) polimera

U postupku sinteze, korišćena je slobodno–radikalna polimerizacija u kojoj su akrilonitril (AN) i 2,2'-azobis(izobutironitril) (AIBN) imali uloge monomera i inicijatora, respektivno. Tipično, 10 ml AN–a i 10 mg sveže rekristalisanog AIBN–a je dodato u 10 ml acetona u posudi sa okruglim dnom. Posuda je prethodno osušena, povezana na SCHLENK liniju i ubačena u uljano kupatilo koje se nalazilo na ploči za grejanje sa spoljašnjim regulatorom temperature (Hei–Tec, HEIDOLF). Reakcija polimerizacije se odvijala na temperaturi od $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 90 minuta u zaštitnoj atmosferi azota. Kontrola reakcije je izvedena putem spektroskopije nuklearne magnetne rezonance (^1H NMR). Sintetisani beli prah je osušen u vakuum sušnici na sobnoj temperaturi kako bi se uklonili nepreoreagovali monomer i rastvarač. Tokom sinteze, preduzete su sigurnosne mere kako bi se reakcija polimerizacije odvijala bezbedno uključujući praćenje naglog porasta unutrašnjeg pritiska tokom reakcije što može dovesti do eksplozije.

Pomenuta SCHLENK linija služi za manipulaciju jedinjenja u uslovima inertne atmosfere. Tipično se sastoji od dvostrukog staklenog razvodnika sa nekoliko priključaka na koje se povezuje specijalna SCHLENK posuda unutar kojih se odvija reakcija. Jedan stakleni razvodnik je povezan sa izvorom inertnog gasa, dok je drugi povezan sa vakuum pumpom između kojih se tipično nalazi tzv. McLeod manometar za merenje veoma niskih pritisaka i specijalna staklena posuda ubačena u tečni azot. Ova „hladna zamka“ (*eng.* cold trap) štiti vakuum pumpu jer kondenzuje isparljive ili korozivne pare rastvarača koje mogu da degradiraju ulje pumpe. Specijalni ventili omogućavaju da se koristi vakuum ili inertni gas bez potrebe za menjanjem aparature. Ilustrativni prikaz eksperimentalne postavke dat je na slici 3.1.



Slika 3.1. Ilustrativni prikaz SCHLENK linije. Prikazani su dvostruki stakleni razvodnici sa naznačenim ulazom za azot, smerom evakuacije iz SCHLENK posude kroz posebno konstruisane ventile, McLeod-ov manometar, „hladnu zamku“ i vakuum pumpu. Ilustrovano prema [148].

3.3. Procesiranje ugljenično–spinelnih kompozitnih nanovlakana

Postupak procesiranja ugljenično–spinelnih kompozitnih nanovlakana je modifikovan u odnosu na procesiranje ugljeničnih nanovlakana. Kao polazni materijali, pored polimera, korišćeni su komercijalni metalni prahovi – kobalt–acetat tetrahidrat, $\text{Co}(\text{Ac})_2$, i mangan–acetat tetrahidrat, $\text{Mn}(\text{Ac})_2$.

3.3.1. Elektropredenje hibridnih nanovlakana

U tipičnom eksperimentu, 498 mg $\text{Co}(\text{Ac})_2$ i 980 mg $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ je ubačeno u 10 mas.% rastvor blende polimera u DMF rastvaraču. Rastvor je mešan na magnetnoj mešalici tokom 24h pri brzini od 600 rpm i na sobnoj temperaturi. U cilju kontrolisanja faznog sastava metalnih oksida, variran je molarni odnos prekursora $[\text{Co}^{2+}]:[\text{Mn}^{2+}]$ u rastvoru i to: 1:2, 1:1 i 2:1. Optimizovana brzina protoka, električni napon i udaljenost između vrha čelične igle i bakarnog kolektora su bili podešeni na 1 ml h^{-1} , 18–19 kV i 16 cm, respektivno. Nakon toga, hibridna nanovlakna su skinuta sa folije i sušena u vakuum sušnici tokom 24 h na 80 °C kako bi se uklonio zaostali rastvarač.

3.3.2. Termička obrada

Stabilizacija hibridnih vlakana je izvršena u cevnoj električnoj peći pri brzini zagrevanja od 1 °C min^{-1} , u atmosferi sintetičkog vazduha do temperature 280 °C, sa vremenom zadržavanja od 60 minuta. Nakon toga, kalcinacija aktiviranih vlakana je izvršena pri brzini zagrevanja od 5 °C min^{-1} , u inertnoj atmosferi argona visoke čistoće. Odabrana je temperature od 600 °C, sa vremenom zadržavanja od 60 minuta. U oba koraka, primenjen je konstantni protok gasova od 150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Na kraju su uzorci ohlađeni do sobne temperature pod atmosferom argona. U nastavku teksta, kompozitna nanovlakna su označena sa: $\text{CNF@Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=1, 1,5$ i 2), pri čemu prva slova označavaju ugljenična nanovlakna, dok ostatak predstavlja odgovarajuće spinelne faze prisutne u kompozitima. Dodatno su pripremljena ugljenična nanovlakna sa ugrađenim nanokristalima kobalta uz prethodno opisanu eksperimentalnu proceduru. Ova nanovlakna su dalje u tekstu označena sa: PAN–PVP–CNF@Co. Ilustrativni prikaz eksperimentalne procedure dat je na slici 3.2.



Slika 3.2. Dobijanje ugljenično–spinelnih kompozitnih vlakana prikazano kroz opisane etape procesiranja.

3.4. Strukturna karakterizacija

3.4.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)

Metoda rendgenske difrakcije (XRD, *eng.* X-ray diffraction) je nedestruktivna metoda koja se bazira na korišćenju X-zraka i difrakciji sa kristalnih ravni materijala. Ova metoda omogućava dobijanje podataka koji se odnose na: fazni sastav materijala, kvantitativnu analizu kristalnih faza, teksturu, veličinu kristala *itd.* [149]. X-zraci su fotoni sa talasnim dužinama u opsegu od 0,01 do 10 nm, odnosno energijom u oblasti od 100 eV do 100 keV. Difraktometar, uređaj koji se koristi u XRD metodi, sastoji se od tri osnovne komponente – izvora rendgenskog zračenja, držača uzorka i detektora [150,151]. Kao izvor rendgenskog zračenja obično se koristi rendgenska cev, šematski prikazana na slici 3.3, levo. Ova staklena cev pod vakuumom se sastoji od *katode* i *anode*. Zagrevanjem katode koja je obično u obliku kalema, oslobađaju se elektroni koji se kreću ka anodi (crvene strelice), i dodatno se ubrzavaju usled primene visokog napona od nekoliko desetina kilovolti. Nakon udara snopa elektrona u anodu, dolazi do oslobađanja energije određene talasne dužine koja zatim prolazi kroz prozore od berilijuma. Usled stvaranja toplote, neophodno je da anoda ima sistem hlađenja koji onemogućava različita oštećenja. Kada upadni rendgenski zraci dođu u kontakt sa površinom uzorka, atomi počinju da deluju kao sekundarni izvori zračenja (Hajgensov princip) i dolazi do rasipanja X-zraka (slika 3.3, desno). Do difrakcije rasutih X-zraka dolazi usled tzv. konstruktivne interferencije zračenja reflektovanog sa kristalnih ravni uzorka, kada je zadovoljen uslov definisan Bragovim zakonom [151]:

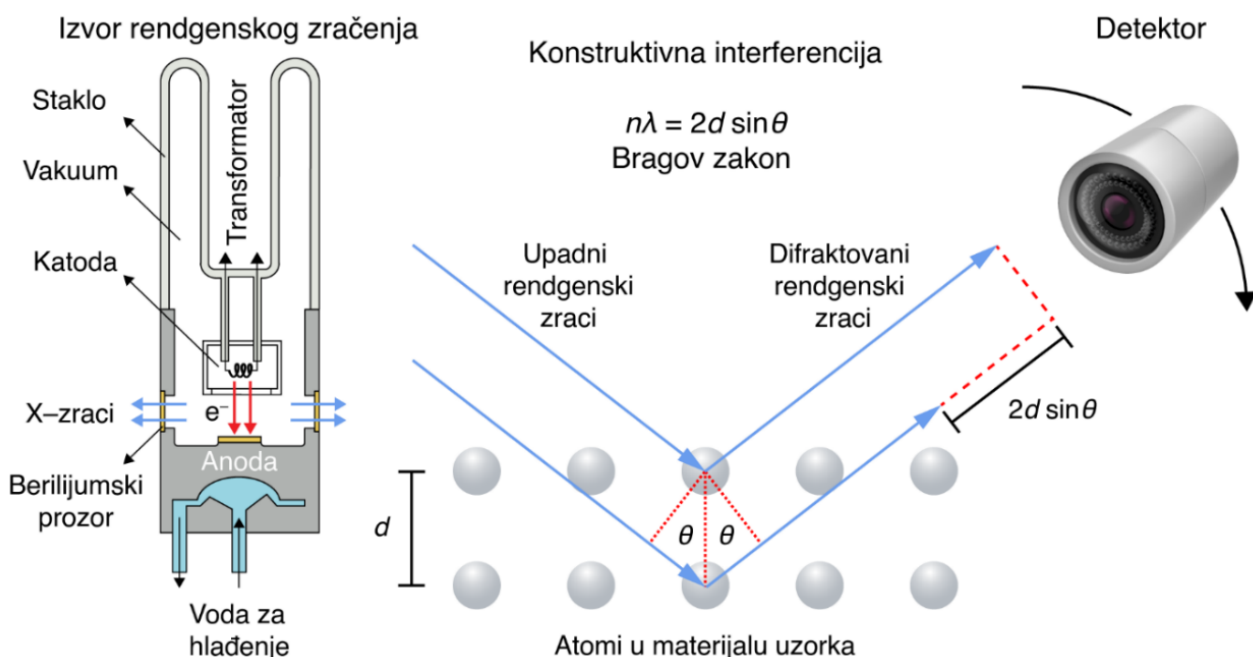
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

gde je n red difrakcije (ceo broj), λ talasna dužina rendgenskog zračenja, d rastojanje između svake susedne ravni kristala (ekvidistantno rastojanje), i θ je upadni (Brag-ov) ugao zraka u odnosu na ravni kristala. Detektor se okreće oko uzorka kako bi merio intenzitet difraktovanih rendgenskih zraka pod različitim uglovima. Rezultat interakcije rendgenskih zraka sa materijalom je difraktogram koji predstavlja „otisak prsta“ materijala. Na apscisi difraktograma se nalazi položaj pika određen uglom 2θ (°), dok se na ordinati nalazi intenzitet predstavljen brojnim vrednostima. Uglovi, intenzitet i širina maksimuma na polovini visine pika ključni su za analizu i izračunavanje različitih parametara.

U ovoj disertaciji, korišćena su dva različita difraktometra: (i) Bruker D8 Discover GADDS sa Co-K α zračenjem u opsegu 2θ od 10–70° ($\lambda = 1.78897$ Å, 35 kV, 40 mA) i (ii) Bruker D8 Advance, sa Cu-K α zračenjem ($\lambda = 1.5406$ Å) u 2θ opsegu od 10 do 80°. Osnovna upotreba XRD analize je bila utvrđivanje faznog sastava spinela upoređivanjem dobijenih difraktograma sa poznatim standardnim difrakcionim linijama u JCPDS (*eng.* Joint Committee on Powder Diffraction Standards) bazi podataka. Na svim prikazanim difraktogramima, intenzitet difraktovanog zračenja dat je u proizvoljnim jedinicama. Prosečna veličina kristalita (s) spinelne faze određena je pomoću Debaj–Šererove formule [152]:

$$s = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

gde je β širina difrakcionog maksimuma na polovini visine.



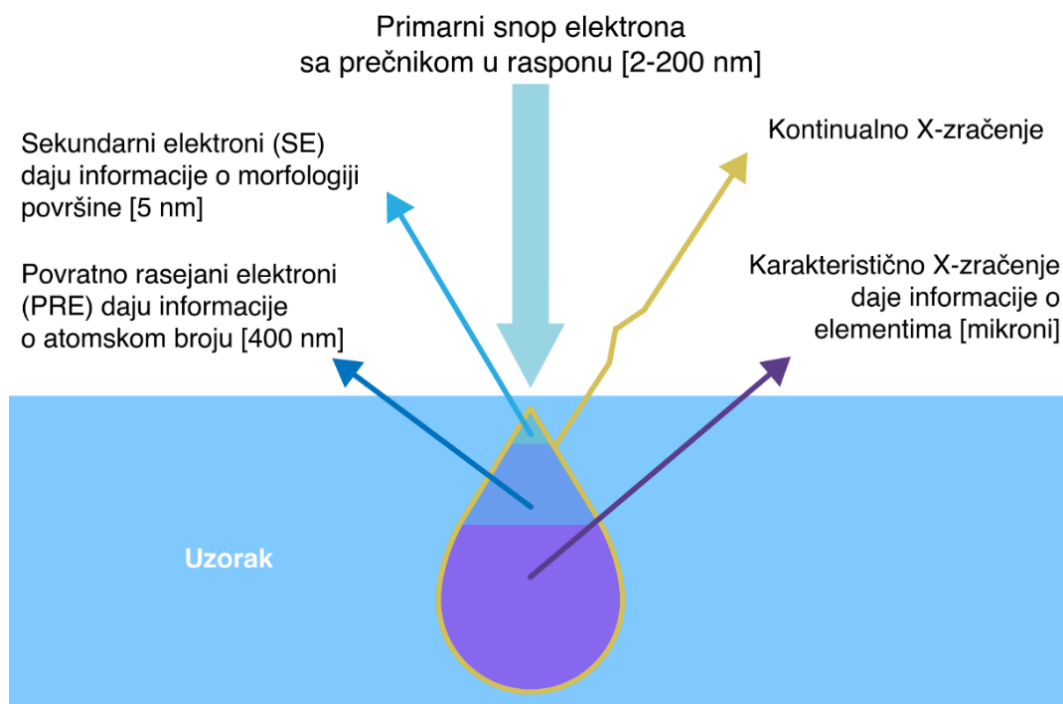
Slika 3.3. Šematski prikaz rendgenske cevi kao izvora rendgenskog zračenja (levo) i Bragovog zakona difrakcije. Modifikovano iz [151].

3.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika koja koristi primarni snop visokoenergetskih elektrona za skeniranje površine uzorka [153,154]. Signali koji se dobijaju interakcijom između elektrona i uzorka otkrivaju različite informacije, uključujući morfologiju, topografiju, hemijski sastav, kristalnu strukturu i orijentaciju polikristalnih materijala. Morfologija ukazuje na oblik i veličinu, dok topografija otkriva površinska svojstva objekta kao što su tekstura i hrapavost. Osnovne komponente skenirajućeg elektronskog mikroskopa su: izvor elektrona, vakuumski sistem, kolona koja se sastoji od elektromagnetnih sočiva, zavojnica za skeniranje, sočiva objektiva, stigmator, držač uzorka i detektora, i kontrolna konzola.

Ukratko, snop elektrona emitovan iz tzv. elektronskog topa prolazi kroz elektromagnetno polje i sočiva. Elektroni iz primarnog snopa pri interakciji sa materijalom gube energiju, nasumičnim rasejanjem i apsorpcijom unutar zapremine oblika kapi tečnosti koja se zove zapremina interakcije (Slika 3.4). Zapremina interakcije biće veća za veći ubrzavajući napon, ali i manja za uzorke sa većim atomskim brojem. Razmena energije između snopa i materijala utiče na stvaranje refleksije elektrona visoke energije elastičnim rasejavanjem (povratno rasejanih elektrona, PRE), emisije sekundarnih elektrona (SE) neelastičnim rasejavanjem ili emisije elektromagnetnog zračenja, svakog od kojih se detektuje specijalizovanim detektorima.

SE mogu doći do detektora u većem broju, u zavisnosti od upadnog ugla, i generisati slike površine uzorka a stvaraju se neelastičnim rasejanjem sa površine uzorka debljine nekoliko nanometara. Na količinu stvorenih SE veoma utiče geometrija površine, stoga će se različiti delovi uzorka razlikovati po kontrastu. SE proizvedeni u šupljinama na površini uzorka će rezultovati tamnim područjima na mikrofotografijama. Shodno tome, finalna slika je mapa raspodele intenziteta snimljenog signala detektorom, koji se emituje sa skenirane površine uzorka.



Slika 3.4. Šematski prikaz interakcije primarnog snopa elektrona sa uzorkom (plava pravougaona površina) i signal emitovan sa uzorka. Modifikovano iz [154].

PRE su elektroni viših energija iz gornje polovine zapremine interakcije (do 400 nm), a koji elastično skreću ili se rasipaju nazad u detektor. Ovi elektroni daju podatke o sastavu uzorka, zato što teži elementi proizvode veći intenzitet povratnog rasipanja, što rezultira svetlijim slikama od onih proizvedenih lakšim elementima. Karakteristično X-zračenje otkriva informacije o hemijskim elementima prisutnim u materijalu (korišćenjem energodisperzione spektroskopije, detaljnije u poglavlju 3.5.1) [155]. Veoma je važno da uzorci budu provodni kako bi se sprečilo nagomilavanje naelektrisanja na površini uzorka što utiče na kvalitet mikrofotografija, pre svega anomalija u kontrastu koje rezultuju u pogrešnim informacijama o topografiji. U suprotnom, uzorci se mogu napariti tankim filmom provodnog materijala (npr. zlata) kako bi se dobio provodni površinski sloj.

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom elektrona pomoću jakih polja (FE–SEM, *eng.* field emission scanning electron microscopy) ima drugačiji dizajn elektronskog topa koji emituje snop elektrona bez zagrevanja. Za razliku od konvencionalnog SEM–a koji koristi električnu struju da zagreje filament volframa (W) ili kristal lantanijum heksaborida (LaB_6), ova tehnika emituje elektrone sa površine provodnika usled veoma jakog električnog polja. Nudi visoke performanse kao što je čista slika, smanjena elektrostatička distorzija i prostorna rezolucija tri do šest puta bolja od konvencionalnog SEM-a [156].

Morfologija vlakana u ovoj disertaciji je ispitana primenom tri različita mikroskopa: (i) FE/SEM Mira3 XMU (Tescan), (ii) Helios™ G4 CX DualBeam™ (Thermo Fisher Scientific™) i (iii) Helios™ NanoLab 660 DualBeam™ (Thermo Fisher Scientific™). Sva tri mikroskopa funkcionišu na principu emisije elektrona pod uticajem polja, pri čemu poslednja dva mikroskopa poseduju i kolonu sa fokusiranim jonskim snopom (FIB) galijuma.

3.4.3. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je veoma napredna metoda karakterizacije u kojoj se fokusirani snop elektrona transmituje kroz uzorak [157,158]. Kroz interakciju sa uzorkom formira se slika visoke rezolucije, koja otkriva kristalnu strukturu, defekte i hemijski sastav uzorka. Konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija (CTEM, *eng.* conventional transmission electron microscopy) zajedno sa skenirajućom transmisionom elektronskom mikroskopijom (STEM, *eng.* scanning transmission electron microscopy) funkcioniše u tri osnovna režima: slikanje, difrakcija i spektroskopija. U režimu slikanja, pored CTEM i STEM postoji i visokorezoluciona TEM (HRTEM, *eng.* high resolution transmission electron microscopy). U režimu difrakcije između ostalih postoji elektronska difrakcija sa odabrane površine (SAED, *eng.* selected area electron diffraction) dok u režimu spektroskopije postoje spektroskopija na bazi disperzije energije X-zraka (EDS, *eng.* energy dispersive X-ray spectroscopy) i gubitka energije primarnog snopa elektrona (EELS, *eng.* electron energy loss spectroscopy) – dato u poglavljima 3.5.1 i 3.5.2 [159].

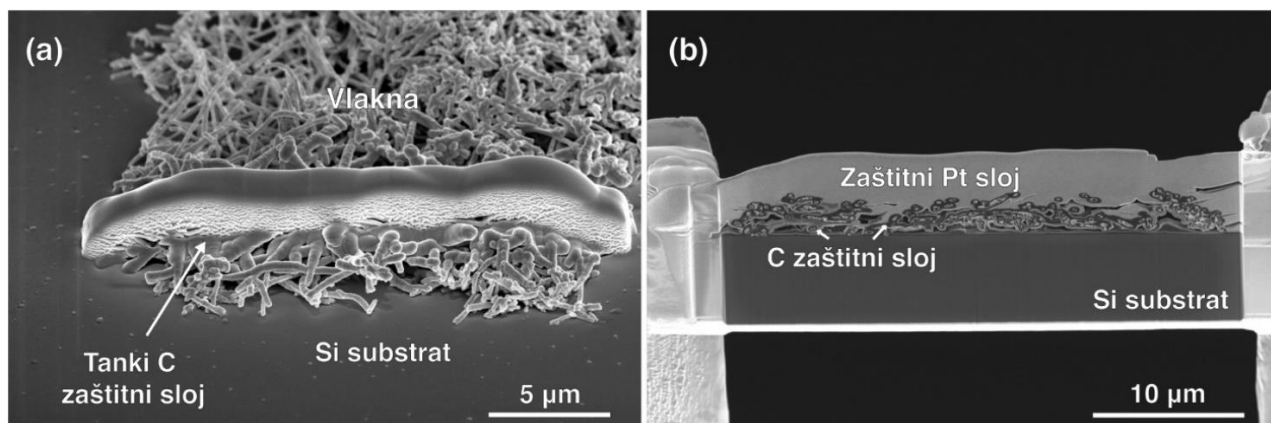
Osnovne komponente transmisionog elektronskog mikroskopa su: elektronski top (izvor elektrona), kondenzorski sistem (sočiva i aperture koje variraju elektronski snop u zavisnosti od potreba TEM, STEM ili EDS), objektivski sistem (za formiranje mikrofotografija kod CTEM, HRTEM i za difrakciju), držač uzorka i sistem za formiranje slike. Ukratko, elektronski top emituje snop elektrona koji se ubrzava pomoću električnog polja, i fokusira na veoma tanak uzorak pomoću kondenzorskog sistema. Transmitovani elektroni prolaze kroz sistem za formiranje slike, nakon čega se prikazuje slika. Elektroni, male subatomske čestice, mogu lako da skrenu sa svog puta ukoliko u instrumentu postoje gasovi ili druge zagađujuće materije, te je obavezno korišćenje vakuumskog sistema. Istovremeno, neophodno je obezbediti stabilnost uzorka u vakuumu koji treba da bude dovoljno tanak da bi se omogućio prolazak elektrona.

Kod CTEM-a, tanak uzorak je ozračen elektronskim snopom nepromenljive gustine struje i direktna slika se snima na ravni slike sa sočivom objektiva izračunavanjem rasejanih amplituda u određenom pravcu. Ove amplitude talasa formiraju intenzitet i amplitudu slike. Slika se dobija kombinovanjem difraktovanog snopa koji se pojavio iz uzorka u Gausovoj ravni. CTEM obično radi pri naponu ubrzanja od 100–200 kV, pri čemu je snop široko rasprostranjen i pokriva ceo uzorak u isto vreme. Ovakav režim snimanja je raznovrstan i, stoga, može da se koristi za snimanje u svetlom polju, snimanje u tamnom polju, SAED, mikro- i nano-difrakciju i snimanje u visokoj rezoluciji. Konvencionalni TEM obezbeđuje dvodimenzionalnu projekciju trodimenzionalnih objekata sa jasnim informacijama o veličini, obliku i strukturi [157,160].

HRTEM je tehnika koja omogućava dobijanje mikrofotografija površine kristala uzorka na atomskom nivou (subnanometarska rezolucija). Elektroni koji su elastično rasejani igraju glavnu ulogu u formiranju mikrofotografija visoke rezolucije svetlog polja. Stoga, ova metoda se uvek izvodi u režimu snimanja u svetlom polju. HRTEM slike nastaju interferencijom i rasutih i transmitovanih snopova elektrona. Ova slika sa faznim kontrastom je mala poput jedinične ćelije kristala, tako da se HRTEM uspešno koristi za određivanje dislokacija, tačkastih defekata, površinske strukture i precipitata [161].

STEM je režim koji omogućava mikroanalizu, pri čemu kontrast isključivo zavisi od atomskog broja. Svi signali koji se emituju (elastični, neelastični, rasejani, nerasejani) detektuju se putem posebnog detektora. Ova tehnika se još naziva i visokougona prstenasta mikroskopija tamnog polja (HAADF-STEM, *eng.* high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) [162,163].

Da bi se postigao visok kvalitet slike, priprema uzorka je veoma važna. U ovoj disertaciji, za TEM karakterizaciju izabrana su područja od interesa i izvršeno je izvlačenje lamela iz uzorka korišćenjem fokusirajućeg jonskog snopa u okviru SEM/FIB mikroskopa sa dualnim sistemom tj. sa elektronskom i jonskom kolonom. Kako bi ispitivani uzorci bili zaštićeni od snopa jona galijuma, koji može u potpunosti da naruši strukturu, izvršeno je taloženje zaštitnog sloja ugljenika i platine (slika 3.5a). Na kraju, lamela je pričvršćena za bakarne mrežice i obrađena do debljine ispod 100 nm (slika 3.5b). TEM, HAADF STEM i EELS analize su izvedene na tri različita Thermo Fisher mikroskopa: (i) TitanX 60–300, opremljen spektrometrom rendgenskog zračenja, (ii) TITAN³ Themis 60-300, opremljen spektrometrom rendgenskog zračenja i (iii) Talos F200X.

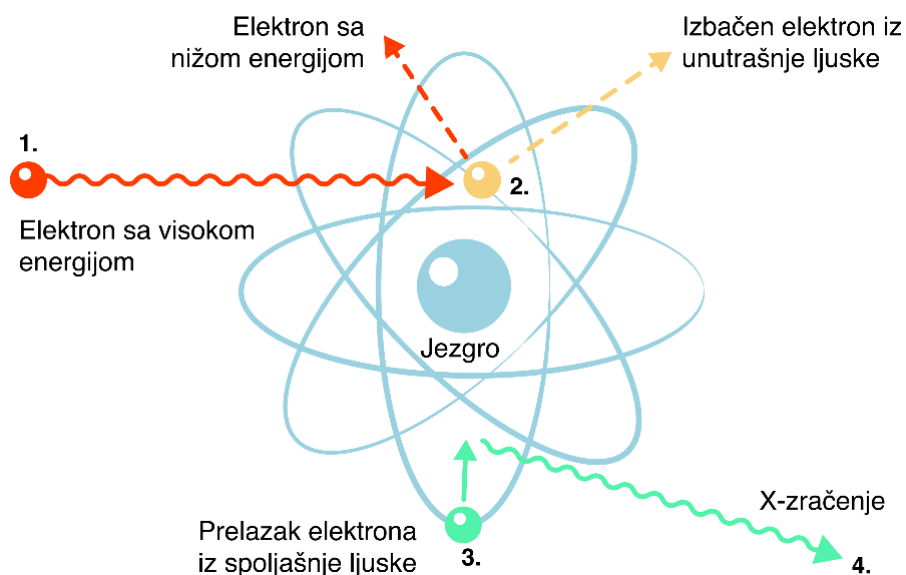


Slika 3.5. Priprema uzorka za TEM koristeći FIB. (a) SEM mikrofotografija nataloženih zaštitnih slojeva ugljenika (pomoću elektronskog snopa) i platine (pomoću jonskog snopa) kako bi se sprečilo oštećenje zračenjem, (b) TEM mikrofotografija poprečnog preseka lamele pričvršćene za bakarnu mrežu prikazuje zaštitni sloj ugljenika (tamni kontrast obeležen strelicama) i platinski zaštitni sloj (svetli kontrast).

3.5. Spektroskopska karakterizacija

3.5.1. Spektroskopija na bazi disperzije energije X-zraka (EDS)

Spektroskopija na bazi disperzije energije X–zraka (EDS, *eng.* energy dispersive X-ray spectroscopy) je metoda koja omogućava hemijsku mikroanalizu elemenata [164]. Da bi se izvršila ova analiza, detektor za formiranje slike skenirajućeg/transmisionog elektronskog mikroskopa se zamenjuje detektorom rendgenskih zraka. Kao što je napomenuto u prethodnim poglavljima, snop primarnih elektrona koji pogodi uzorak proizvodi niz signala, uključujući i karakteristične rendgenske zrake. Ovi zraci nastaju kada upadni elektroni izazovu izbacivanje elektrona iz unutrašnje ljuske atoma, te elektron iz spoljašnje ljuske popunjava nastalu šupljinu (slika 3.6). Pomenuti elektroni iz spoljašnjih ljuski poseduju višu energiju, te se prilikom njihovog prelaska oslobađa energija u vidu karakterističnog rendgenskog zračenja [165]. Ova energija je karakteristična za atomsku strukturu elemenata.



Slika 3.6. Šematski prikaz stvaranja karakterističnog X-zračenja. Modifikovano iz [164].

3.5.2. Spektroskopija gubitka energije primarnog snopa elektrona (EELS)

Spektroskopija gubitka energije primarnog snopa elektrona (EELS) je metoda koja se bazira na merenju neelastičnog rasejanja primarnog snopa elektrona [166]. Nakon prolaska kroz uzorak, ovi elektroni predaju deo svoje energije elektronima uzorka koji se pobuđuju i prelaze iz unutrašnjih atomskih ljuski u spoljašnje ljuske. Količina gubitka energije elektrona je direktno povezana sa energijom jonizacije, koja je karakteristična za svaki hemijski element.

Rezultati EELS metode se prikazuju u vidu karakterističnog spektra koji se sastoji od tri vrste signala, i to od: pika nultog gubitka energije, regiona malog gubitka energije i regiona velikog gubitka energije. Pik nultog gubitka energije potiče od elektrona koji su prošli kroz uzorak bez interakcije ili sa elastičnom interakcijom. U regionu malog gubitka energije, javljaju se tzv. plazmوني pikovi na osnovu kojih može da se odredi debljina uzorka. U regionu velikog gubitka energije, javljaju se karakteristični rubovi usled jonizacije unutrašnjih atomskih ljuski. Ove rubovi omogućavaju kvalitativnu i kvantitativnu mikroanalizu gotovo svih hemijskih elemenata na nanometarskom nivou [167]. U tom smislu, EELS je komplementaran sa EDX metodom, ali je superiorniji pri detektovanju lakših elemenata [168].

EELS metoda omogućava i ispitivanje elektronske strukture hemijskih elemenata. Kod prelaznih metala, L jonizacione ivice u spektru, poznate kao bele linije, nastaju prelaskom elektrona iz $2p$ u $3d$ atomsku orbitalu. L_3 i L_2 linije su prelazi iz $2p^{3/2}$ u $3d^{3/2}3d^{5/2}$ i iz $2p^{1/2}$ u $3d^{3/2}$, respektivno. Analiza valentnog stanja se vrši u odnosu na EELS spektre dobijene iz standardnih uzoraka sa unapred poznatim valencama katjona. Pošto je odnos intenziteta L_3/L_2 linija osetljiv na valentno stanje za odgovarajući element, formiranje empirijskih dijagrama sa ovim podacima može da posluži kao osnova za određivanje valentnog stanja elemenata u novom materijalu [169].

U ovoj disertaciji, kvalitativna mikroanaliza elemenata je izvršena upoređivanjem pikova gubitka energije EELS spektra sa standardima. Kvantitativna analiza je izvršena merenjem odnosa intenziteta jonizacionih rubova, nakon otklanjanja pozadinskog intenziteta. Analiza valentnih stanja katjona kobalta i mangana izvršena je računanjem odnosa intenziteta L_3/L_2 linija, koje su upoređene sa empirijskim dijagramima za kobalt i mangan.

3.5.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) je metoda koja omogućava kvalitativnu i kvantitativnu analizu hemijskih elemenata na površini uzorka. Bazira se na bombardovanju uzorka monohromatskim snopom rendgenskih zraka sa odgovarajućom talasnom dužinom u uslovima ultravisokog vakuumskeg okruženja. Prema Ajnštajnovoj teoriji fotoelektričnog efekta [170], to dovodi do emitovanja elektrona na površinu čija se energija veze detektuje i analizira. Svaki hemijski element ima karakterističnu energiju veze, te XPS daje informacije o hemijskom sastavu površine [171].

U ovoj disertaciji, XPS metoda je korišćena za određivanje oksidacionih stanja kobalta i mangana kako bi se odredile korelacije između hemijske strukture i kapacitivnih svojstava materijala.

3.5.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) je nedestruktivna i jednostavna metoda koja koristi infracrveno (IR) zračenje za određivanje funkcionalnih grupa u materijalu. Bazira se na činjenici da određena hemijska veza apsorbuje IR zračenje na frekvenciji koja odgovara vibraciji veze. Da bi data vibracija bila aktivna u IR delu elektromagnetnog spektra, neophodna je promena dipolnog momenta hemijske veze. Molekuli vibriraju i to na mnogo načina, i svaki od njih se naziva *vibracioni mod*. IR spektar je dijagram zavisnosti intenziteta zračenja (apsorbancije ili transmitancije) od opsega energije izraženog u talasnim brojevima (cm^{-1}). Na osnovu IR spektara mogu se dobiti kvalitativni i kvantitativni podaci o uzorku [172].

Infracrvena spektroskopija u režimu interne refleksije (ATR-IR, *eng.* attenuated total reflectance,) se koristi kao alternativa konvencionalnoj FT-IR metodi. Velika prednost je jednostavnost i kratko vreme dobijanja rezultata (nekoliko sekundi) jer nije potrebna nikakva prethodna priprema uzorka [173].

Analiziranje vlakana je izvršeno infracrvenom spektroskopijom pomoću dva različita spektrofotometra: (i) BOMEM (Hartmann & Braun) i (ii) Nicolet™ iS10 (Thermo Fisher Scientific™). Praškasti uzorci mase 1 mg su mešani sa oko 100 mg kalijum-bromida (KBr, $\geq 99\%$, SIGMA ALDRICH) i njihovim naknadnim presovanjem dobijene su pastile za ispitivanje. Samonosivi materijali su direktno snimani u ATR režimu. U oba slučaja, ispitan je opseg u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

3.5.5. Spektroskopija nuklearne magnetne rezonance (^1H NMR)

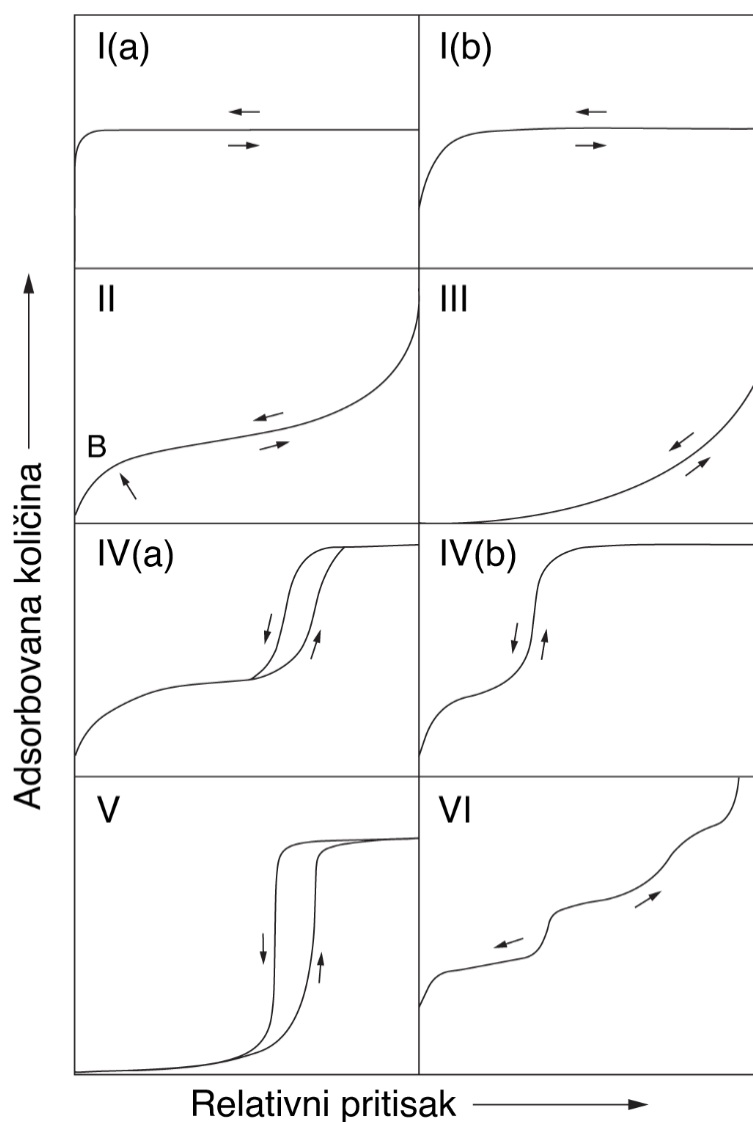
Spektroskopija nuklearne magnetne rezonance (NMR) je tehnika koja se zasniva na magnetnim svojstvima atomskih jezgara. U jakom magnetnom polju, određena jezgra atoma rezonuju na karakterističnim frekvencijama u radiofrekventnom spektru elektromagnetnog zračenja (frekvencija vodonika iznosi 200 MHz). Male varijacije u rezonantnoj frekvenciji obezbeđuju detaljne informacije o molekularnoj strukturi [174].

^1H NMR spektri su snimljeni na BRUKER Avance III 300 MHz FT NMR spektrometru sa autosamplrom. U ovoj disertaciji, ^1H NMR metoda je korišćena za određivanje proizvoda reakcije PAN polimerizacije.

3.6. Analiza poroznosti

Analiza poroznosti je izvršena pomoću Brunauer–Emmett–Teller (BET) metode koja se bazira na fizičkoj adsorpciji (fizisorpciji) molekula gasa (adsorbata) na površini materijalu u čvrstom stanju (adsorbentu) [175]. Interakcije između adsorbata i adsorbenta su u osnovi van der Waalsove sile bez stvaranja kovalentnih hemijskih veza. Izoterma fizisorpcije predstavlja zavisnost adsorbovane količine gasa u funkciji relativnog pritiska p/p_0 , gde je p_0 pritisak zasićenja gasa na određenoj temperaturi. Izoterma je mera veličine pora, geometrije pora i „polariteta“ površine. Tako se iz izoterme mogu dobiti informacije o poroznosti, posebno o specifičnoj površini koja se obično izražava u $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ukupnoj zapremini pora i raspodeli veličine pora. Najčešće korišćeni adsorbat je azot na -196°C , jer ne razara strukturu i omogućava preciznu analizu u širokom opsegu veličina pora, uključujući čitav opseg mikro– i mezopora [176].

U 2015. godini, Internacionalna unija za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) je ažurirala klasifikaciju tipova BET izoterme (slika 3.7) [177].



Slika 3.7. Klasifikacija BET izoterme po Internacionalnoj uniji za čistu i primenjenu hemiju. Prilagođeno prema [177].

Izoterme tipa I(a) i I(b) su tipične za mikroporozne materijale. Razlika između ova dva tipa izoterma je veličina mikropora, tj. karakteristične širine pora su ispod 0,7 nm i u opsegu 0,7–2 nm, za tip I(a) i I(b), respektivno. Izoterme tipa II se obično dobijaju na neporoznim ili makroporoznim materijalima, gde se na površini javlja jednoslojna i višeslojna formacija adsorbata. Oštro „koleno“ (tačka B) može se povezati sa završetkom pokrivanja površine jednoslojnim adsorbatom. Slično je kod retke izoterme tipa VI, gde svako „koleno“ ukazuje na stvaranje novog sloja adsorbata na glatkoj, neporoznoj površini. Izoterma tipa III ukazuje na prisustvo neporoznog ili makroporoznog uzorka u kombinaciji sa vrlo slabim interakcijama adsorbat–adsorbent. Izoterma tipa IV je reprezentativna za mezoporozne materijale. Inicijalna adsorpcija se odvija slično kao kod izoterme tipa II, ali pri većim pritiscima dolazi do kondenzacije pora (unutar mezopora). Postoji razlika između dva tipa izoterma usled različite veličine mezopora, odnosno ukoliko veličina pora prevazilazi 4 nm ili su manje, javlja se tip IV(a) i tip IV(b), respektivno. Izoterma tipa V je, poput tipa VI, prilično neuobičajena i tipična za porozne materijale sa slabim interakcijama adsorbent–adsorbat.

U ovoj disertaciji, BET metoda je primenjena kako bi se odredila specifična površina, raspodela veličine pora i zapremina pora materijala. Na osnovu zapremine pora, izračunata je poroznost (Φ_{BET}) ugljeničnih nanovlakana prema sledećoj formuli:

$$\Phi_{BET} = \frac{V_{BET}}{V_{BET} + V_C} \quad (3.3)$$

gde je V_{BET} ukupna zapremina pora odgovarajućeg materijala, V_C ukupna zapremina ugljeničnih materijala zasnovana na gustini ugljenika od 2,25 g cm⁻³.

3.7. Termička karakterizacija

3.7.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je metoda koja direktno meri promenu u razlici toplotne energije uzorka u odnosu na referentni uzorak u uslovima kontrolisane promene temperature [178]. Korišćenjem skenirajućeg kalorimetra, istovremeno se povećava temperatura u ćelijama ispitivanog i referentnog uzorka, pri čemu je potrebna različita količina energije za povišenje temperature u ćelijama. Shodno tome, meri se višak energije potreban za nadoknađivanje temperaturne razlike i direktno korelira sa termodinamičkim vrednostima poput promene kapaciteta toplote, entalpije, entropije i Gibsove slobodne energije. Fizičko–hemijske promene ispitivanog materijala se javljaju na karakterističnim temperaturama, dok u referentnom uzorku ne dolazi do promena. Kod egzotermnih promena, temperatura uzorka raste u odnosu na standard, dok se kod endotermnih javlja smanjenje temperature [179]. U disertaciji, krive su prikazane tako da je naveden smer koji označava endoterman/egzoterman proces.

3.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda pomoću koje se utvrđuje promena težine uzoraka sa promenom temperature u kontrolisanoj atmosferi. Ova metoda precizno detektuje težinu uzoraka sa porastom temperature, što omogućava da se identifikuju procesi odgovarajućih hemijskih reakcija [180].

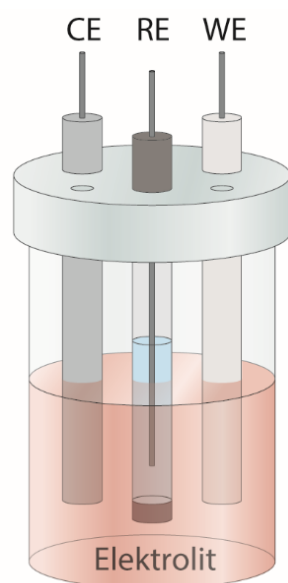
U ovoj disertaciji, TGA je poslužila za određivanje količine ugljenika i spinela u nanovlaknima. Procesirana vlakana su zagrevana od sobne temperature do 700 °C pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹, u atmosferi vazduha i azota. Korišćena su dva instrumenta Q500/600 (TA Instruments).

3.8. Elektrohemijska karakterizacija

Svi elektrohemijski eksperimenti obavljani su u elektrohemijskim ćelijama sa tri i/ili dve elektrode na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Tri osnovne elektrohemijske tehnike, ciklična voltametrija (CV), galvanostatsko punjenje/pražnjenje (GCD) i spektroskopija elektrohemijske impedanse (EIS, *eng.* electrochemical impedance spectroscopy), su korišćene za ispitivanje kapacitivnog odziva elektrodnih materijala koristeći potenciostate/galvanostate dva proizvođača – BioLogic (SP-300 i MPG-2) i Gamry Instruments (1000E).

3.8.1. Elektrohemijske ćelije i priprema elektroda

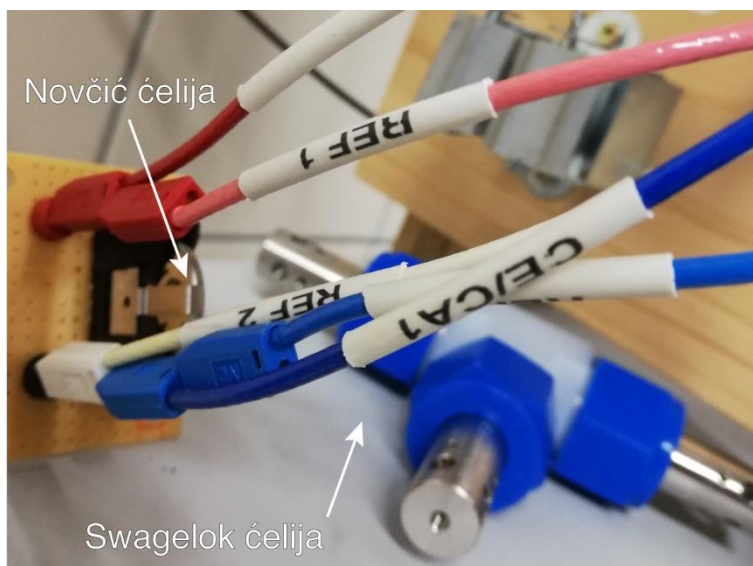
Konvencionalnu elektrohemijsku ćeliju sa tri elektrode čine radna (WE, *eng.* working electrode), pomoćna (CE, *eng.* counter electrode) i referentna (RE, *eng.* reference electrode) koje su uronjene u odgovarajući stakleni sud sa elektrolitom. Šematski prikaz ćelije dat je na slici 3.8. U posebnom odeljku ćelije, bila je smeštena mrežica od platine kao pomoćna elektroda, čija je uloga da obezbedi proticanje struje kroz električno kolo. Da bi se obezbedilo nesmetano odvijanje elektrohemijske reakcije, u eksperimentima je upotrebljena platinska mrežica čija je površina veća u odnosu na radnu elektrodu. U drugom odeljku, nalazi se referentna, zasićena kalomelova elektroda (ZKE), povezana sa radnom elektrodom preko Luginove kapilare. Svi potencijali radne elektrode registrovani prema referentnoj elektrodi su izraženi na ZKE skali (+0,241 V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu, SHE). Elektrolit koji je korišćen je 1M rastvor kalijum hidroksida (KOH) u vodi, koji je deaerisan azotom pre svakog eksperimenta.



Slika 3.8. Šematski prikaz elektrohemijske ćelije sa tri elektrode.

Kao nosač je korišćena niklena pena u obliku pravougaonika zalemljena za metalnu žicu, izolovana teflonskom trakom, sa aktivnom površinom od 1 cm². Pre svakog eksperimenta, površina niklene pene je pažljivo tretirana rastvorom 1M hlorovodonične kiseline, etanolom i vodom u ultrazvučnoj kadi radi uklanjanja površinskog oksidnog sloja. Radna elektroda na niklenoj peni je formirana nanošenjem paste koja se sastojala od aktivnog materijala, provodnog ugljenika (SuperP ili Super C65) i politetrafluoroetilen veziva (PTFE, 60 mas.% suspenzija u vodi) u izopropanolu u masenom odnosu 8:1:1. Pasta je prethodno homogenizovana mešanjem na magnetnoj mešalici tokom nekoliko sati na 40 °C. Nakon kratkog sušenja na 65 °C, pasta sa niklenom penom je isprana smešom acetona i vode u odnosu 1:1 (v:v). Finalno, radna elektroda je ispresovana pri pritisku od 10 MPa i osušena na 80 °C.

Ispitivanja samonosivih elektroda u dvoelektrodnom sistemu su izvršena u posebno napravljenim Swagelok ćelijama i novčić ćelijama za testiranje (*eng.* coin cell) prikazanim na slici 3.9. Samonosive elektrode na bazi ugljeničnih nanovlakana u obliku diska su direktno korišćene nakon procesiranja, tako što je između dve identične elektrode postavljen separator sa elektrolitom. Na oba kraja sendvič strukture postavljena je očišćena niklena pena. Sa druge strane, samonosive elektrode na bazi kompozitnih nanovlakana su napravljene od paste sa identičnim sastavom opisanim u prethodnom pasusu. Nakon ispiranja sa smešom acetona i vode, pasta je ravnomerno raspoređena na čistoj aluminijumskoj foliji sa šipkom od mesinga. Kada je bila dovoljno tanka, pasta je osušena na 65 °C preko noći. Nakon sušenja, elektrode su isečene u obliku diska sa tipičnom masom od 1 mg. Finalno, elektrode su sušene šest sati pod vakuumom na 90 °C i odložene su u argonskom boksu (UNILAB Plus, MBraun®) bez izlaganja kiseoniku.



Slika 3.9. Digitalna fotografija novčić i Swagelok ćelija označenih na slici.

3.8.2. Ciklična voltametrija (CV)

Ciklična voltametrija (CV) je najčešće primenjivana elektrohemijska metoda koja omogućava dobijanje kvalitativnih i kvantitativnih podataka o elektrohemijskim reakcijama. Kod ciklične voltametrije, potencijal elektrode se menja konstantnom brzinom između dve vrednosti potencijala [181]. U tom opsegu, brzina promene potencijala, v , može da se definiše kao nagib zavisnosti potencijala, E , od vremena, t :

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (3.4)$$

gde je E obično izraženo u V ili mV i v u $V s^{-1}$ ili $mV s^{-1}$, respektivno.

Promenu potencijala kontroliše potencijostat, instrument koji je povezan sa računarom i odgovarajućim softverom. BioLogic EC-Lab i Gamry Framework su dva softverska paketa korišćena za zadavanje parametara merenja i inicijalnu analizu. Rezultati se obično prikazuju u vidu zavisnosti gustine struje od potencijala. Oblik ovih cikličnih voltamograma (broj strujnih pikova, veličina i položaj) omogućava određivanje mehanizma elektrohemijske reakcije, reverzibilnosti i uticaja strukture elektroda na pomenute parametre.

Dodatno, CV je jedna od najpouzdanijih metoda za karakterizaciju kondenzatora sa električnim dvojnim slojem. U konvencionalnoj elektrohemijskoj ćeliji sa tri elektrode (slika 3.8), kapacitivnost, $C_{e,3E}$ [F], predstavlja količinu naelektrisanja (kapacitet), $Q(E)$ [C], na odgovarajućem potencijalu, E [V]:

$$C_{e,3E} = \frac{dQ(E)}{dE} = i(E) \frac{dt}{dE} \quad (3.5)$$

gde je $i(E)$ [A] jačina struje punjenja dvojnog sloja na potencijalu E . Kombinovanjem jednačina (3.4) i (3.5), dobija se sledeći izraz:

$$C_{e,3E} = i(E) \frac{dt}{dE} = \frac{i(E)}{dE/dt} = \frac{i(E)}{v} \quad (3.6)$$

Kapacitivnost dvojnog sloja je moguće odrediti koristeći ukupnu količinu naelektrisanja, Q , dobijenu tokom cikliziranja u opsegu od E_1 do E_2 :

$$C_{e,3E,CV} = \frac{Q}{|E_2 - E_1|} \quad (3.7)$$

Ukupna količina naelektrisanja se određuje integrisanjem površine ispod pozitivnog dela krive cikličnog voltamograma:

$$Q = \left(\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE \right) / v \quad (3.8)$$

Kombinovanjem jednačina (3.7) i (3.8), dobija se izraz korišćen u disertaciji za računanje kapacitivnosti elektrode putem CV metode:

$$C_{e,3E,CV} = \frac{1}{v|E_2 - E_1|} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE \quad (3.9)$$

Specifična (gravimetrijska) kapacitivnost, $C_{s,3E,CV}$ [$F g^{-1}$], definisana je kao odnos kapacitivnosti i mase:

$$C_{s,3E,CV} = \frac{C_{e,3E,CV}}{m_e} = \frac{1}{m_e v |E_2 - E_1|} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE \quad (3.10)$$

gde je m_e [g] masa elektrodnog materijala.

U slučaju Swagelok ćelije sa dve elektrode, kapacitivnost ćelije, C_d [$F g^{-1}$], jednaka je:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{pe}} + \frac{1}{C_{ne}} \quad (3.11)$$

gde su C_{pe} i C_{ne} kapacitivnost pozitivne i negativne elektrode, respektivno. U simetričnoj konfiguraciji u kojoj obe elektrode imaju istu masu i dimenzije, te samim tim i istu kapacitivnost ($C_{pe} = C_{ne} = C_{e,2E}$), važi:

$$C_{e,2E} = 2 \cdot C_d \quad (3.12)$$

Kombinovanjem jednačina (3.9) i (3.12), dobija se izraz korišćen za računanje kapacitivnosti elektrode u simetričnoj konfiguraciji, $C_{e,2E,CV}$, putem CV metode:

$$C_{e,2E,CV} = \frac{2}{v \Delta V} \int_{V_1}^{V_2} i(V) dV \quad (3.13)$$

gde su v brzina promena napona i $\Delta V = |V_2 - V_1|$ napon ćelije. Specifična (gravimetrijska) kapacitivnost elektrode u Swagelok ćelije sa simetričnom konfiguracijom, $C_{s,2E,CV}$ [$F g^{-1}$], definisana je kao:

$$C_{s,2E,CV} = \frac{2}{m_e v \Delta V} \int_{V_1}^{V_2} i(V) dV \quad (3.14)$$

gde je m_e masa jedne elektrode. Analizom prethodnih jednačina, moguće je izvesti vezu između specifične (gravimetrijske) kapacitivnosti celog uređaja, $C_{s,d,CV}$ [$F g^{-1}$], i elektrode, $C_{s,2E,CV}$ [$F g^{-1}$]:

$$C_{s,d,CV} = \frac{C_{s,2E,CV}}{4} \quad (3.15)$$

Gustina energije, $E_{d,GCD}$ [$Wh kg^{-1}$], i gustina snage, $P_{d,GCD}$ [$W kg^{-1}$], su izračunate za simetričnu konfiguraciju na osnovu jednačina:

$$E_{d,CV} = \frac{1}{3,6} \cdot \frac{1}{2} C_{s,d,CV} \Delta V^2 \quad (3.16)$$

$$P_{d,CV} = \frac{3600 \cdot E_{d,CV} \cdot v}{\Delta V} \quad (3.17)$$

3.8.3. Galvanostatsko punjenje/pražnjenje (GCD)

Galvanostatsko punjenje/pražnjenje (GCD, *eng.* galvanostatic charge/discharge) predstavlja jednu od najpreciznijih elektrohemijskih metoda za karakterizaciju kondenzatora sa električnim dvojnim slojem, pseudokondenzatora i kondenzatora sa baterijskim karakteristikama. GCD metoda se sastoji u tome da se elektrodi nametne puls konstantne struje dok se ne dostigne definisani potencijal/napon, nakon čega dolazi do pražnjenja negativnom strujom. Tokom ciklusa punjenja i pražnjenja, beleži se i analizira zavisnost potencijala/napona elektrode od vremena. Izraz koji je korišćen da se izračuna specifična kapacitivnost EDLC elektrode u konvencionalnoj ćeliji:

$$C_{s,3E,GCD} = \frac{It_p}{m_e \Delta E} \quad (3.18)$$

gde je I [mA] jačina struje pražnjenja i t_p [s] vreme pražnjenja. Slično tome, kapacitivnost Swagelok ćelije sa simetričnom konfiguracijom je izračunata preko izraza:

$$C_{s,d,GCD} = \frac{It_p}{m \Delta V} \quad (3.19)$$

gde je m ukupna masa elektroda. Konačno, specifična kapacitivnost elektrode u Swagelok ćeliji je izračunata na sledeći način:

$$C_{s,2E,GCD} = 4 \cdot C_{s,d,GCD} \quad (3.20)$$

Gustina energije, $E_{d,GCD}$ [Wh kg⁻¹], i gustina snage, $P_{d,GCD}$ [W kg⁻¹], izračunate su na osnovu jednačina:

$$E_{d,GCD} = \frac{1}{3,6} \cdot \frac{1}{8} C_{s,2E,GCD} \Delta V^2 \quad (3.21)$$

$$P_{d,GCD} = \frac{3600 \cdot E_{d,GCD}}{t_p} \quad (3.22)$$

Izraz za računanje specifičnog kapaciteta elektrode sa baterijskim karakteristikama, C_s [mAh g⁻¹], dat je izrazom:

$$C_s = \frac{It_p}{3.6 m_e} \quad (3.23)$$

Procena stabilnosti EDLC kondenzatora i kondenzatora sa baterijskim karakteristikama se izvodi ponavljanjem serije ciklusa punjenja/pražnjenja i praćenjem zavisnosti kapacitivnosti/kapaciteta od broja ciklusa.

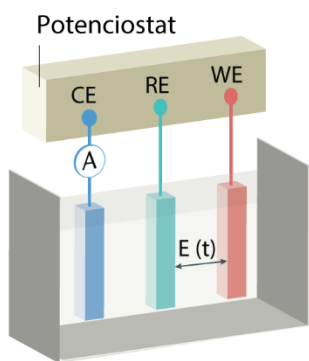
3.8.4. Impedansna merenja

Spektroskopija elektrohemijske impedanse (EIS) je metoda ispitivanja elektrohemijskih sistema kod koje se sistemu koji je u stacionarnom stanju nameću periodične perturbacije ulaznog signala. Tipično se elektrodi nameće periodično promenljivi potencijal sinusnog oblika, $E(t)$, sa malom amplitudom (slika 3.10a i b). Merenjem elektrohemijskog odgovora (slika 3.10c), fazno pomerene struje ili potencijala, na zadatu perturbaciju, moguće je izračunati elektrohemijsku impedansu sistema [182] kao:

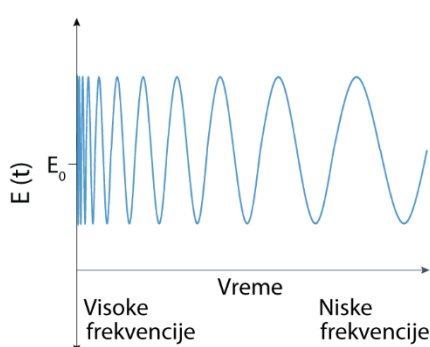
$$Z(\omega) = Z_r + iZ_i \quad (3.24)$$

gde je ω ugaona frekvencija, povezana sa frekvencijom f (u hercima) preko relacije $\omega = 2\pi f$, dok su Z_r i Z_i realna i imaginarna vrednost impedanse, respektivno. Impedansni rezultati se obično predstavljaju u različitim formatima poput Nikvistovog (analiza prenosa mase i kinetičkog ponašanja) i Bodeovog dijagrama (za ponašanje zavisno od frekvencije), kao što je prikazano na slici 3.10d. Pored toga, kapacitivno ponašanje na visokoj frekvenciji se može prikazati i admitansnim dijagramima. Admitansa je funkcija sa realnim i imaginarnim delom, koja je inverzno povezana sa impedansom. EIS spektri se mogu tretirati kao rezultat kombinacije električnih (otpornost, kapacitivnost ili induktansa) i elektrohemijskih (faradejskih) impedansi. Stoga se električna kola kao ekvivalentni modeli često koriste kako bi se analizirali eksperimentalni podaci. Primer takvog jednog ekvivalentnog kola je dat na slici 3.10e.

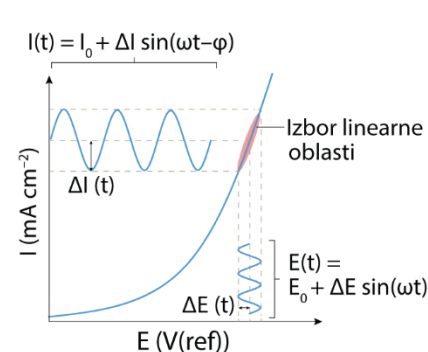
a) Elektrohemijski sistem



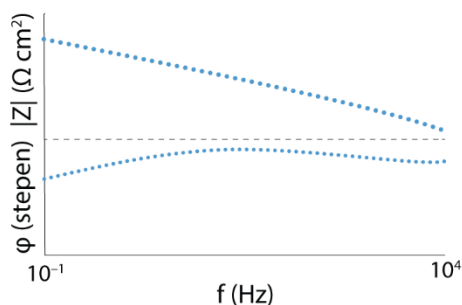
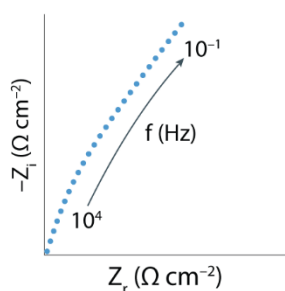
b) Perturbacioni signal



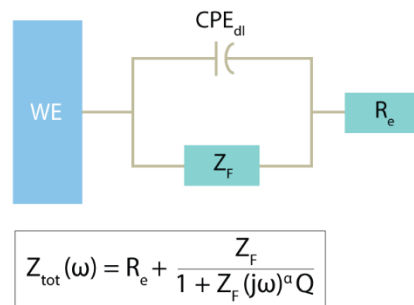
c) Elektrohemijski odgovor



d) Grafički prikaz



e) Model ekvivalentnog kola



Slika 3.10. (a) Elektrohemijski sistem sa radnom (WE), referentnom (RE) i kontra (CE) elektrodom. (b) periodični signal perturbacije sa amplitudom (ΔE) primenjen između WE i RE od visokih ka niskim frekvencijama, (c) elektrohemijski odgovor struje na ovu perturbaciju se meri u linearnom domenu, (d,e) rezultati impedansnih merenja sa ekvivalentnim kolom i parametrima: R_e omska otpornost, Z_F faradejska impedansa, α i Q se povezuju sa kapacitivnim elementom CPE_{dl} (eng. constant phase element). Modifikovano iz [183].

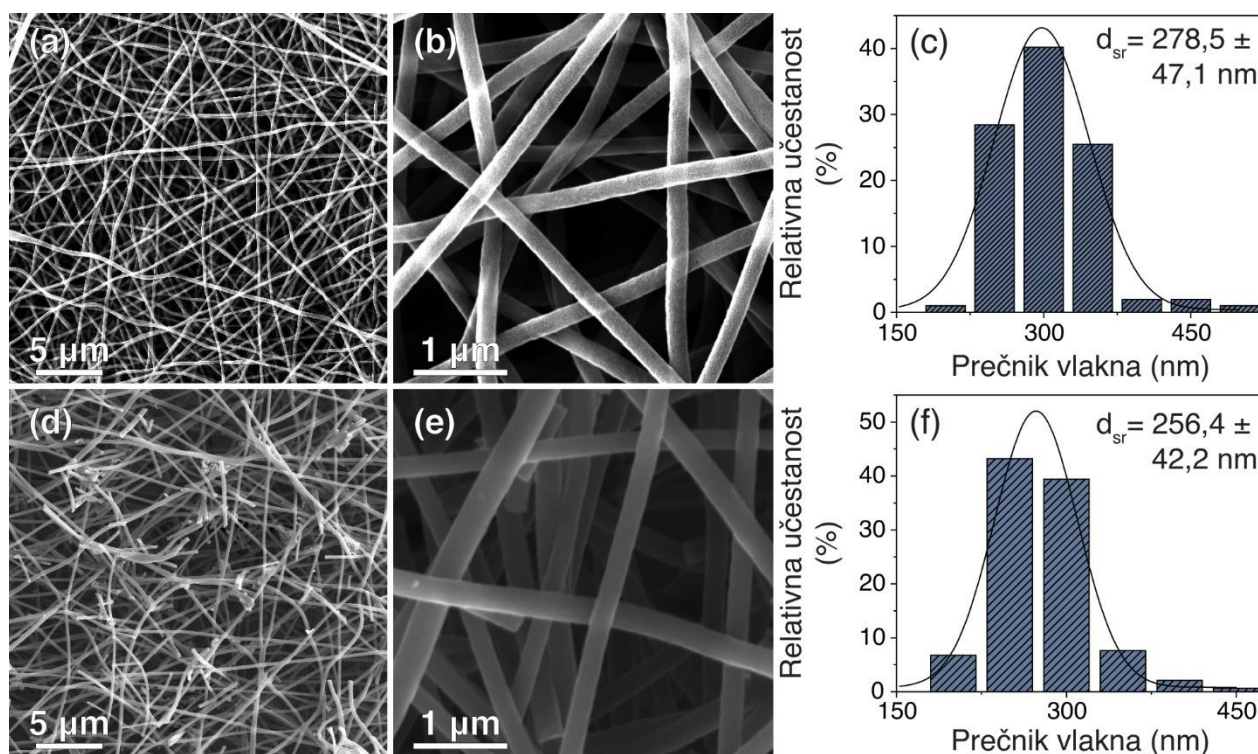
Impedansno ponašanje ugljeničnih vlakana i ugljenično–spinelnih kompozita, u 1M KOH rastvoru, izvršeno je impedansnim merenjima na potencijalu otvorenog kola. Odziv radne elektrode registrovan je za sinusni ulazni signal potencijala amplitude od ± 10 mV, u opsegu učestanosti između 100 kHz i 10,0 mHz. Podaci su prikupljeni i obrađivani pomoću odgovarajućih računarskih programa.

4. REZULTATI

Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su podeljeni u četiri posebne celine. Prva celina obuhvata rezultate eksperimenata vezanih za procesiranje i karakterizaciju samonosivih ugljeničnih nanovlakana i ugljeničnih nanovlakana dopiranih kobaltom kao elektroda kondenzatora sa električnim dvojnim slojem. Druga, treća i četvrta celina se odnose na rezultate procesiranja i karakterizacije ugljenično–spinelnih kompozitnih nanovlakana sa različitim faznim sastavom spinela, primenjene kao elektrode u kondenzatorima sa baterijskim karakteristikama.

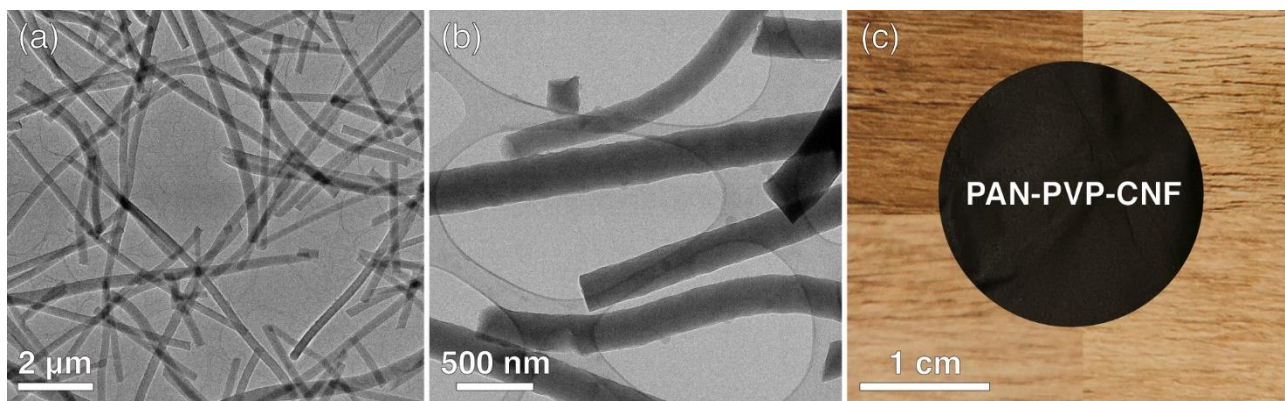
4.1. Ugljenična nanovlakna i ugljenična nanovlakna dopirana kobaltom

Slika 4.1 prikazuje FE–SEM mikrofotografije elektropredenih ugljeničnih nanovlakana, pri različitim uvećanjima, dobijenih karbonizacijom nanovlakana PAN polimera (slika 4.1a,b) i PAN–PVP polimerne blende (slika 4.1d,e). Oba uzorka poseduju glatku spoljašnju površinu i nije primećeno prisustvo neželjenih perlica (*eng.* beads) u strukturi. Na slikama 4.1c,f su dati histogrami sa raspodelama prečnika nanovlakana. Analizom mikrofotografija, utvrđeno je da PAN–PVP–CNF nanovlakna imaju manji srednji prečnik, d_{sr} , koji iznosi $256,4 \pm 42,2$ nm, dok PAN–CNF nanovlakna imaju prečnik od $278,5 \pm 47,1$ nm.



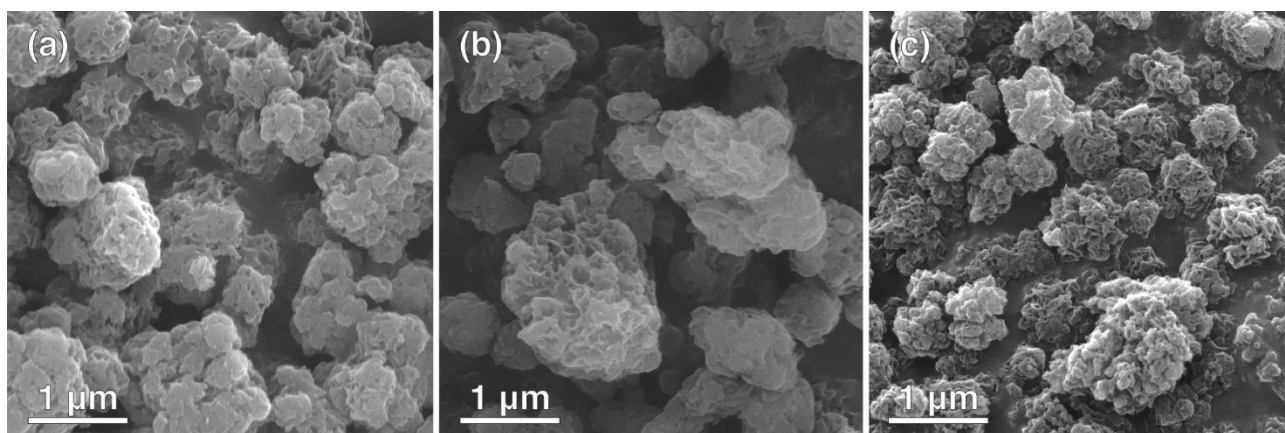
Slika 4.1. FE–SEM mikrofotografije (a,b) PAN–CNF i (d,e) PAN–PVP–CNF sa odgovarajućim raspodelama prečnika (c,f).

Slike 4.2a,b prikazuju CTEM mikrofotografije PAN–PVP ugljeničnih nanovlakana. Procesirana nanovlakna su samonosiva (slika 4.2c), što omogućava direktno korišćenje u uređajima za skladištenje električne energije.



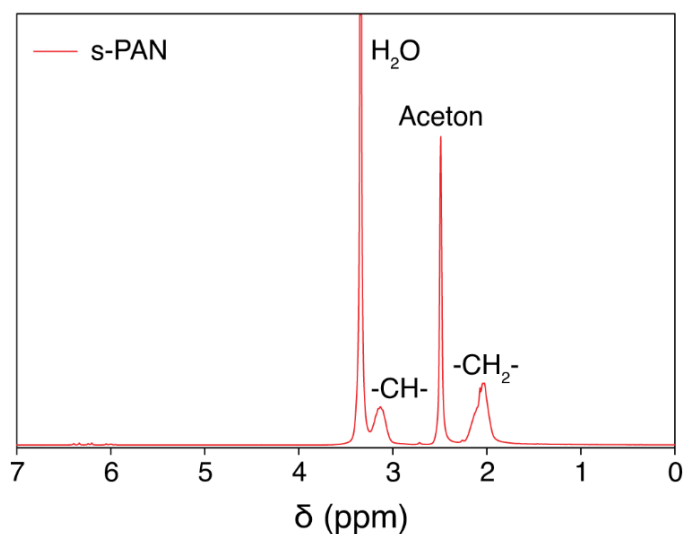
Slika 4.2. (a, b) CTEM mikrofotografije PAN–PVP ugljeničnih nanovlakana sa (c) digitalnom fotografijom samonosivih ugljeničnih nanovlakana.

Slika 4.3 prikazuje FE–SEM mikrofotografije različitih etapa procesiranja ugljeničnih čestica, na istom uvećanju od 1 μm. Slika 4.3a prikazuje čestice PAN polimera nakon reakcije polimerizacije, čiji se oblik zadržao nakon oksidativne stabilizacije (slika 4.3b). Slika 4.3c prikazuje FE–SEM mikrofotografiju ugljeničnih čestica dobijenih karbonizacijom stabilizovanog PAN polimera.



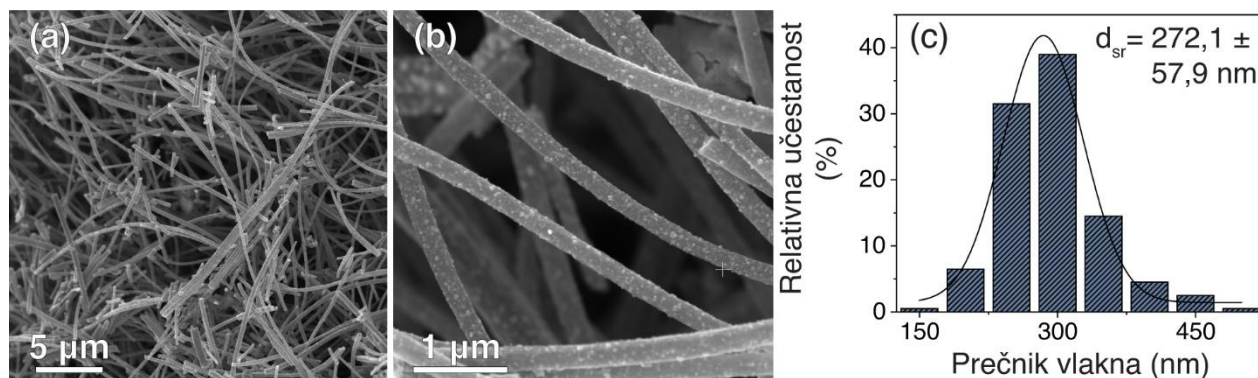
Slika 4.3. FE–SEM mikrofotografije (a) sintetisanog PAN polimera, (b) nakon stabilizacije PAN–a u atmosferi vazduha i (c) nakon karbonizacije u atmosferi argona.

Slika 4.4 prikazuje ^1H NMR spektar sintetisanog PAN polimera, prikazanog na slici 4.3a. Karakteristični pikovi su označeni na slici.



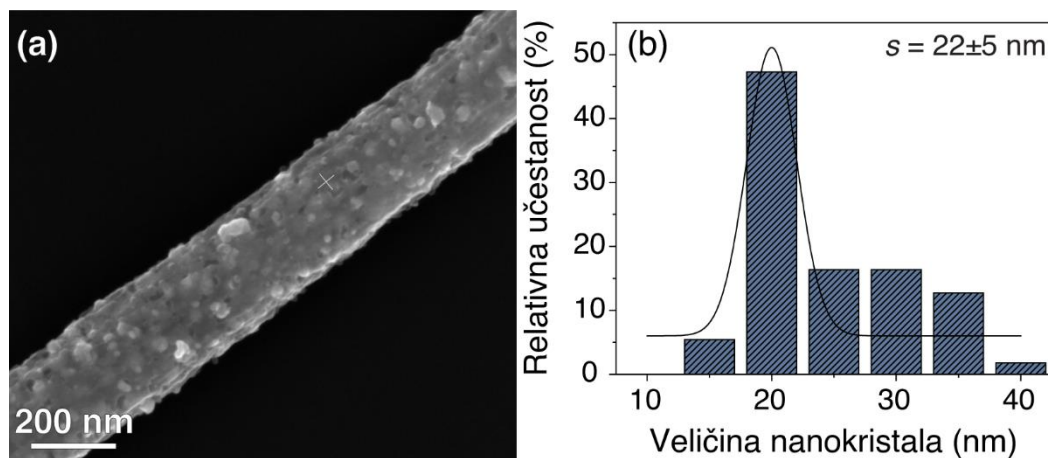
Slika 4.4. ^1H NMR spektar sintetisanog PAN polimera.

Slike 4.5a,b prikazuju FE-SEM mikrofotografije, pri različitim uvećanjima, nasumično orijentisanih ugljeničnih nanovlakana na čijoj su površini vidljivi nanokristali elementarnog kobalta, posebno pri većem uvećanju (razmernik od 1 μm). Na slici 4.5c dat je histogram sa raspodelom prečnika, na osnovu kog je izračunat srednji prečnik od $272 \pm 58 \text{ nm}$.



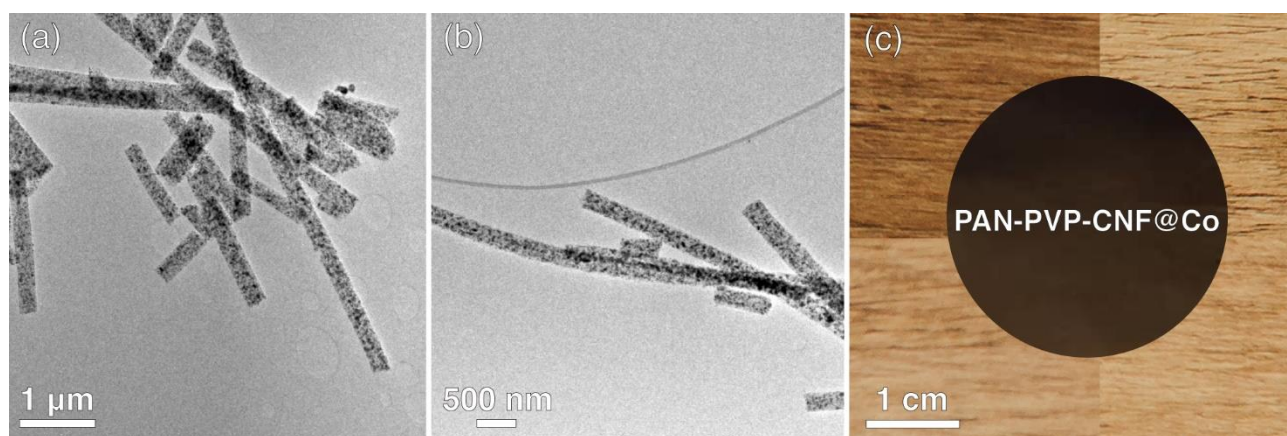
Slika 4.5. FE-SEM mikrofotografije (a,b) PAN-PVP-CNF@Co sa odgovarajućom raspodelom prečnika (c).

Slika 4.6a prikazuje FE–SEM mikrofotografiju izolovanog ugljeničnog nanovlakna sa nanokristalima elementarnog kobalta koji su raspoređeni po površini. Odr edena je srednja vrednost veličine nanokristala od 22 ± 5 nm, što je prikazano na histogramu (slika 4.6b).



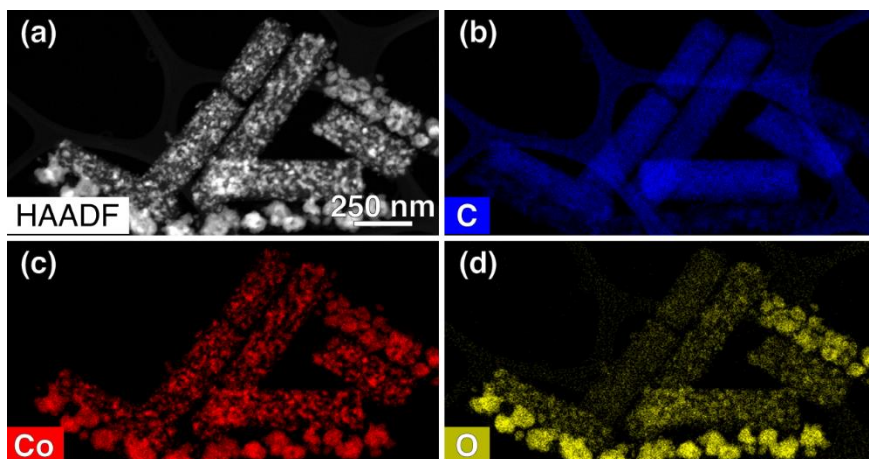
Slika 4.6. (a) FE–SEM mikrofotografija izolovanog ugljeničnog nanovlakna sa nanokristalima kobalta sa (b) histogramom raspodele veličine nanokristala na površini.

Slike 4.7a,b prikazuju CTEM mikrofotografije ugljeničnih nanovlakana sa nanokristalima kobalta, pri različitim uvećanjima. Procesirana nanovlakna su samonosiva, što je prikazano na slici 4.7c.



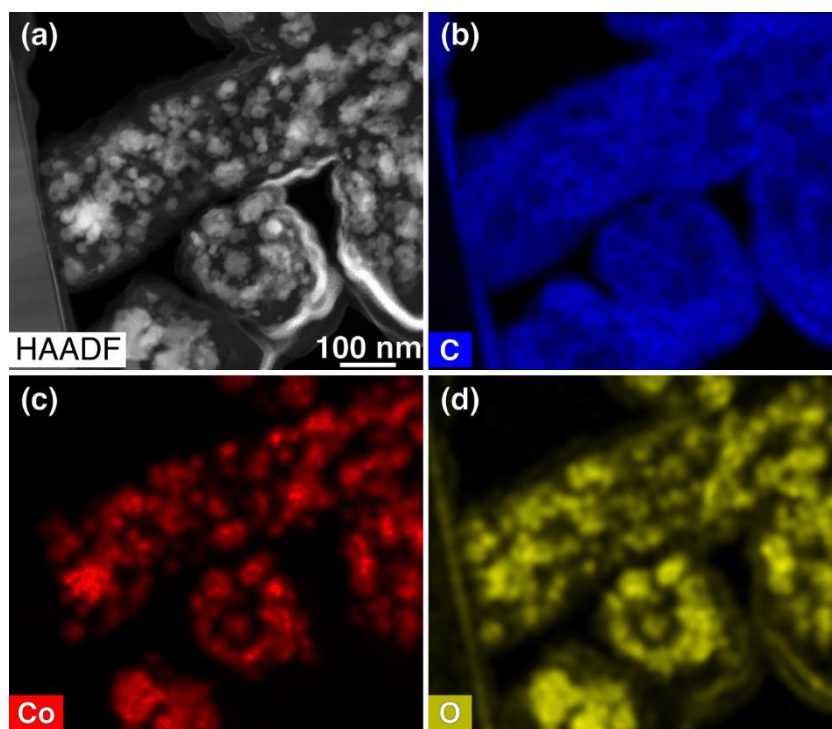
Slika 4.7. (a, b) CTEM mikrofotografije ugljeničnih nanovlakana sa nanokristalima kobalta sa (c) digitalnom fotografijom samonosivih nanovlakana.

Slika 4.8 prikazuje HAADF STEM mikrofotografiju ugljeniĉnih nanovlakana dopiranih kobaltom sa odgovarajućim mapama hemijskih elemenata dobijenim EDS analizom – ugljenik (plava boja), kobalt (crvena boja) i kiseonik (Źuta boja). Vidljivo je da je kobalt rasporeĉen na površini ugljeniĉnih nanovlakana.



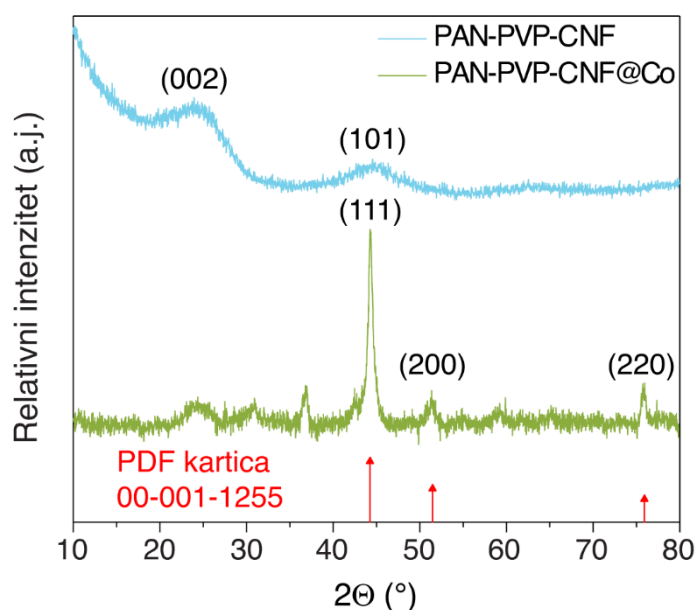
Slika 4.8. (a) HAADF STEM mikrofotografija PAN–PVP–CNF@Co nanovlakana sa EDS raspodelom (b) ugljenika (plava boja), (c) kobalta (crvena boja) i (d) kiseonika (Źuta boja).

Slika 4.9 prikazuje HAADF–STEM–EDS mikrofotografije popreĉnog preseka PAN–PVP–CNF@Co nanovlakana. Uoĉava se da je kobalt rasporeĉen i unutar nanovlakana.



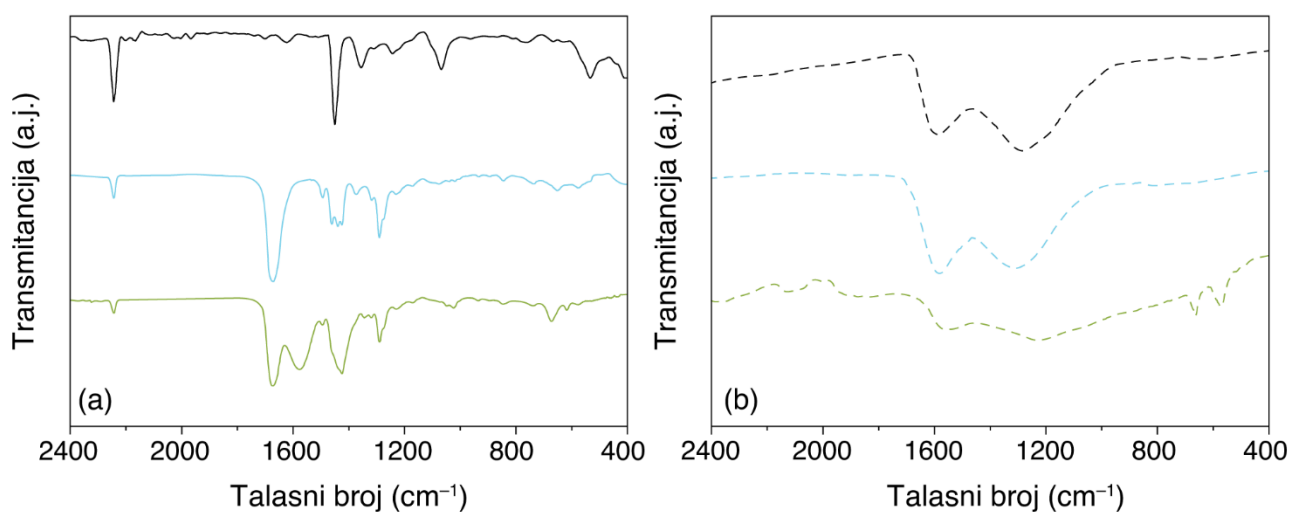
Slika 4.9. (a) HAADF STEM mikrofotografija popreĉnog preseka nanovlakana PAN–PVP–CNF@Co sa EDS raspodelama prisutnih elemenata.

Slika 4.10 prikazuje tipične difraktogramе ugljeničnih nanovlakana (plava boja) i nanovlakana sa ugrađenim nanokristalima kobalta (zelena boja).



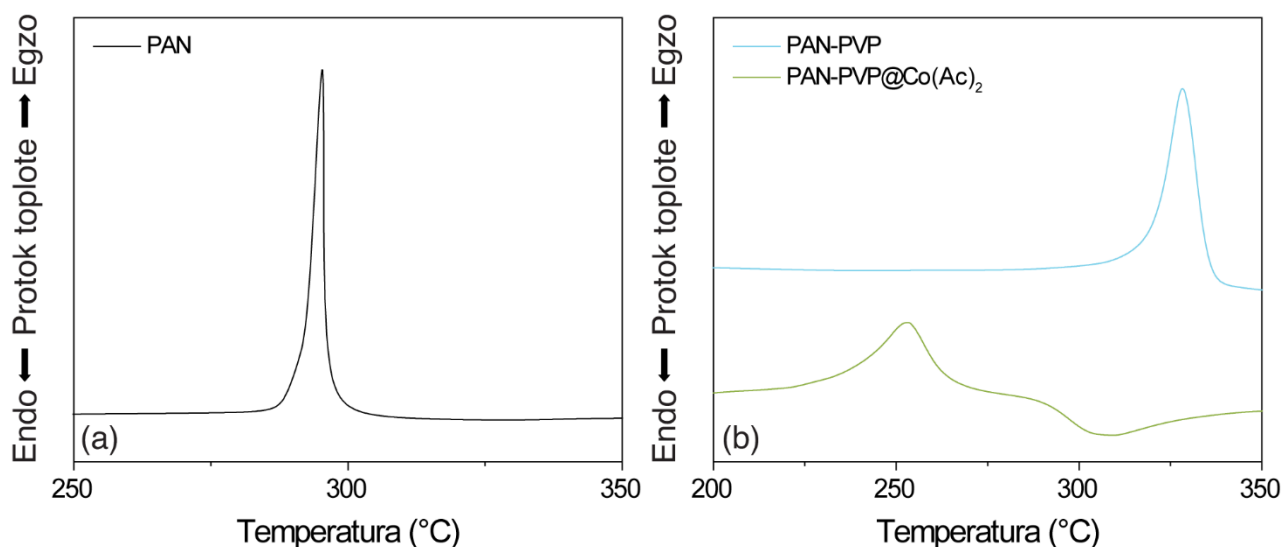
Slika 4.10. Difraktogrami (a) PAN–PVP ugljeničnih nanovlakana i (b) PAN–PVP–CNF@Co sa označenim referentnim refleksijama za metalni kobalt (PDF kartica 00-001-1255).

Slika 4.11a prestavlja poređenje FT–IR spektara elektropredenih PAN, PAN–PVP i PAN–PVP@Co nanovlakana. Spektri su dati u oblasti talasnih brojeva od 2400 do 400 cm^{-1} . Karakteristični pikovi za nanovlakna se javljaju na 2243, 1656, 1440 i 1292 cm^{-1} . Najintenzivniji i najoštrij pikovi su nestali nakon procesa karbonizacije, što je prikazano na slici 4.11b. Pojavila su se po dva široka pika na 1590/1284 cm^{-1} , 1582/1307 cm^{-1} i 1576/1237 cm^{-1} za PAN–CNF, PAN–PVP–CNF i PAN–PVP–CNF@Co nanovlakna, respektivno. U PAN–PVP–CNF@Co spektru se javljaju dodatna dva mala pika na 663 i 576 cm^{-1} .



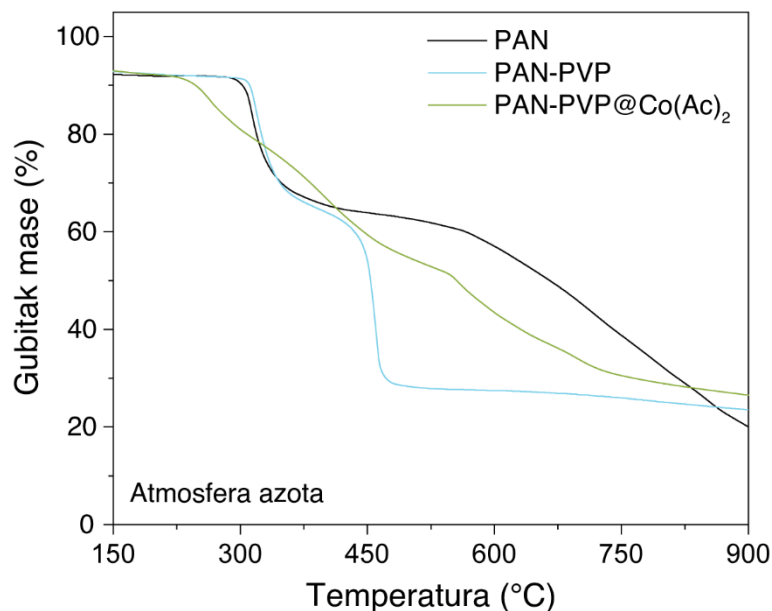
Slika 4.11. FT–IR spektri (a) elektropredenih PAN (crna linija), PAN–PVP (plava linija) i PAN–PVP@Co (zelena linija) nanovlakana i (b) odgovarajućih nanovlakana (označeno isprekidanim linijama) dobijenih nakon kompletne termičke obrade.

Slika 4.12 prikazuje DSC krive elektropredenih nanovlakana u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Za sve uzorke je karakteristična pojava egzotermnog pika koji se javlja na različitim temperaturama, i to na 280, 325 i $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ za PAN, PAN-PVP i PAN-PVP@Co(Ac)₂, respektivno.



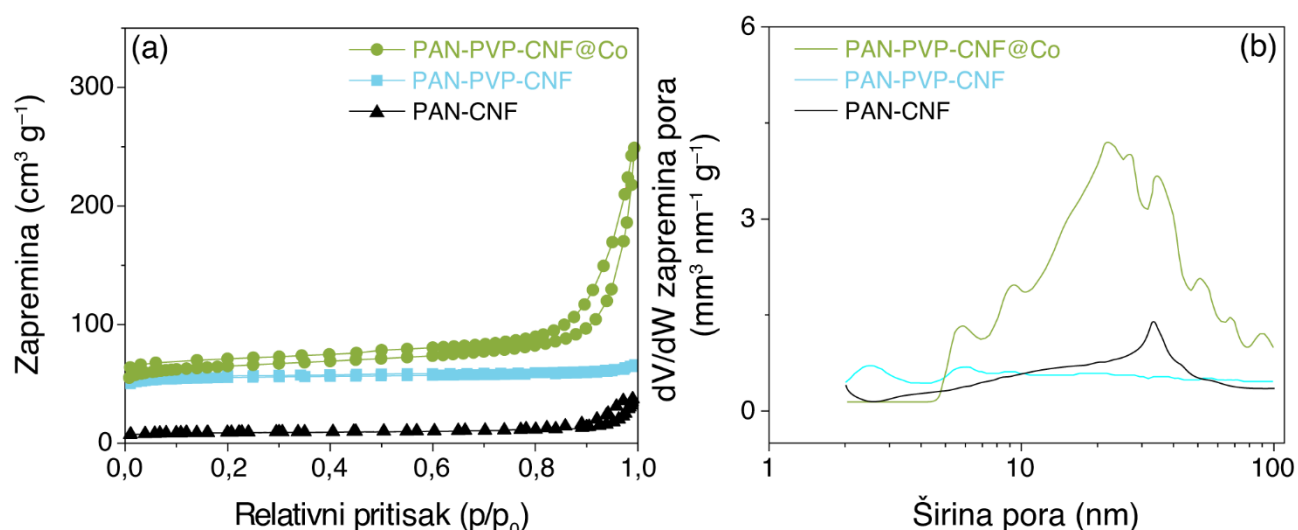
Slika 4.12. DSC spektri elektropredenih (a) PAN nanovlakana i (b) PAN-PVP i PAN-PVP polimera sa kobalt acetatom ispitani u atmosferi azota.

Slika 4.13 prikazuje TGA krive različitih polaznih polimernih/hibridnih elektropredenih nanovlakana.



Slika 4.13. TGA krive elektropredenih PAN (crna linija), PAN-PVP (plava linija) i PAN-PVP nanovlakana polimera sa kobalt acetatom (zelena linija) ispitani u atmosferi azota.

Slika 4.14a prikazuje analizu poroznosti nanovlakana putem N_2 adsorpcionih izoterma. Sve krive pokazuju tip IV prema IUPAC klasifikaciji i pri relativnim pritiscima između 0,6 i 0,9, pri čemu manje ili više izraženi histerezisi ukazuju na prisustvo mezopora. PAN-PVP-CNF@Co nanovlakna imaju širu raspodelu mikro- i mezopora (2–100 nm) u odnosu na preostala dva uzorka, što je prikazano na slici 4.14b.



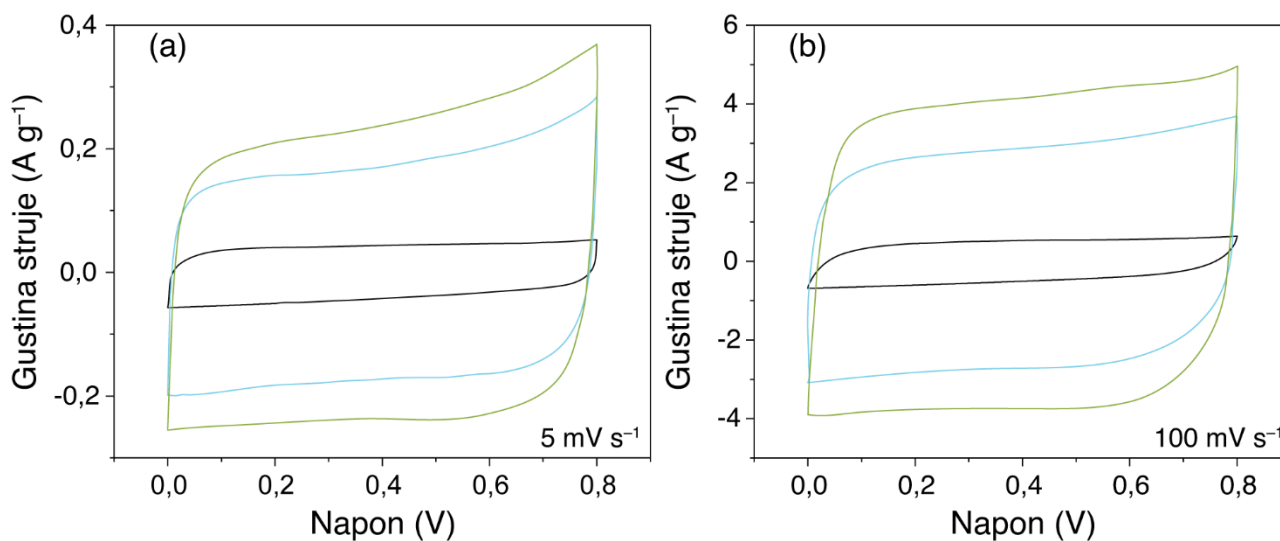
Slika 4.14. (a) N_2 adsorpcione izoterme, (b) raspodela pora nanovlakana koja su označena na slici.

Vrednosti BET površine, ukupne zapremine pora sa udelom mikro- i mezopora i izračunata poroznost preko jednačine (3.3) su prikazani u tabeli 4.1. Vrednosti BET površine za PAN-CNF, PAN-PVP-CNF i PAN-PVP-CNF@Co iznose 15, 210 i $245 m^2 g^{-1}$. U odnosu na PAN-CNF, uočava se dvostruki porast ukupne zapremine pora sa dodatkom PVP polimera, odnosno oko tri i po puta veća zapremina pora sa dodatkom kobalt-acetata.

Tabela 4.1. BET analiza nanovlakana.

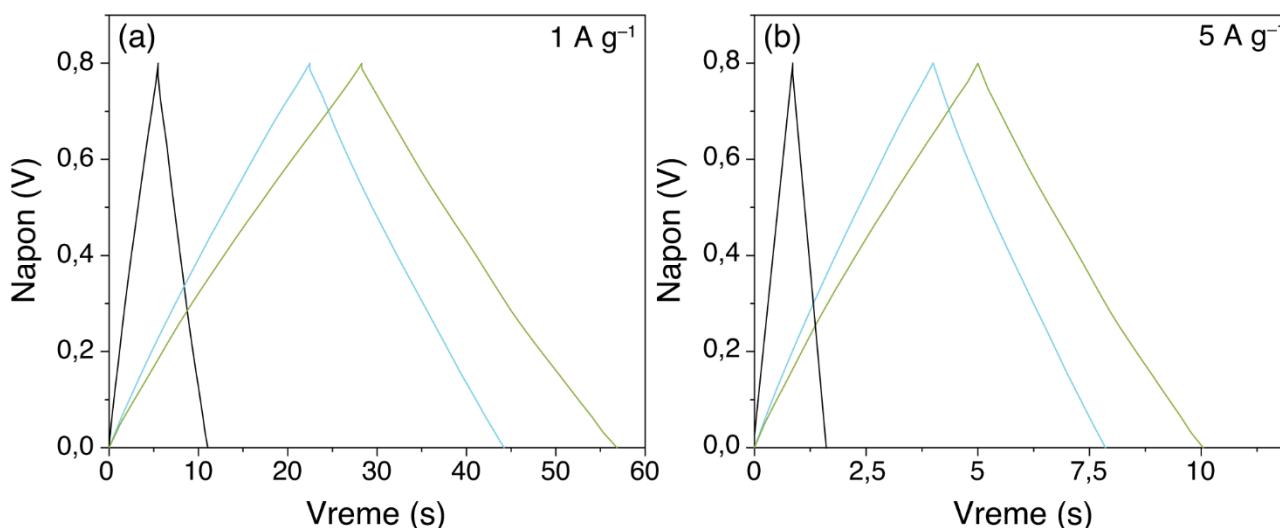
Nanovlakna	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{ukupno} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mezo} ($cm^3 g^{-1}$)	Izračunata poroznost (%)
PAN-CNF	15	0,0509	0,0041	0,0468	10,3
PAN-PVP-CNF	210	0,1051	0,0758	0,0293	19,1
PAN-PVP-CNF@Co	245	0,3751	0,0723	0,3028	45,8

Slika 4.15 prikazuje CV krive za PAN–CNF (crna linija), PAN–PVP–CNF (plava linija) i PAN–PVP–CNF@Co (zeleno linija) pri različitim brzinama promene napona u dvoelektrodnom Swagelok sistemu. Oblik CV krivih svih uzoraka blago odstupa od pravougaonog, koji je karakteristika idealnog kondenzatora sa električnim dvojnim slojem.



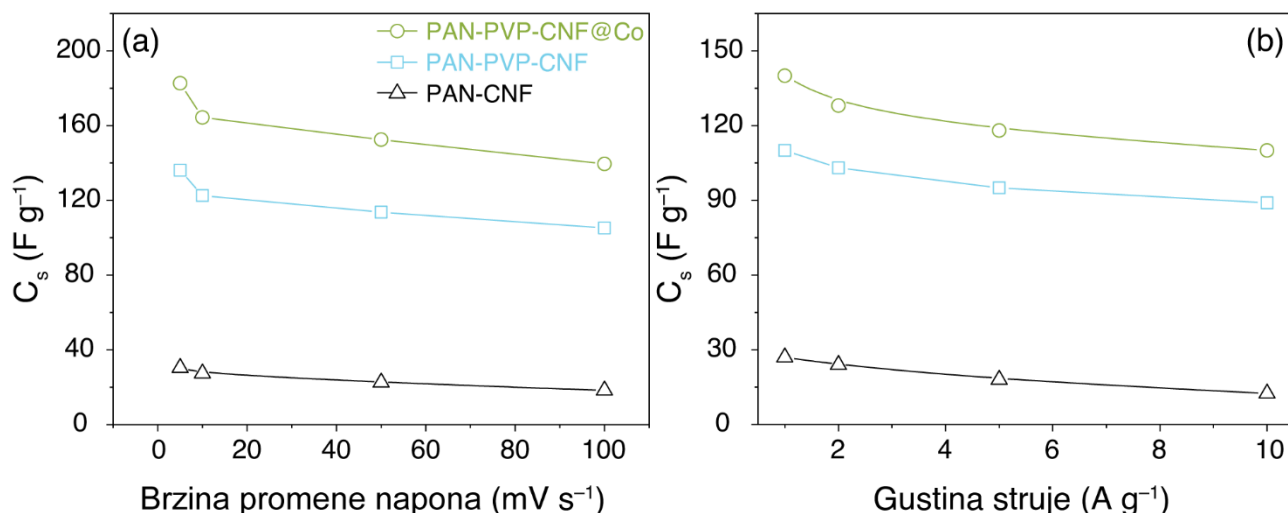
Slika 4.15. Ciklični voltamogrami nanovlakana pri brzini promene napona od (a) 5 mV s^{-1} , (b) 100 mV s^{-1} u 1 M KOH rastvoru. Krive označene crnom, plavom i zelenom bojom se odnose na PAN–CNF, PAN–PVP–CNF i PAN–PVP–CNF@Co, respektivno.

Slika 4.16 prikazuje GCD krive ugljeničnih nanovlakana, kao i ugljeničnih nanovlakana dopiranih kobaltom, pri različitim gustinama struje u dvoelektrodnom sistemu. Svi uzorci imaju karakterističan linearni profil punjenja/pražnjenja.



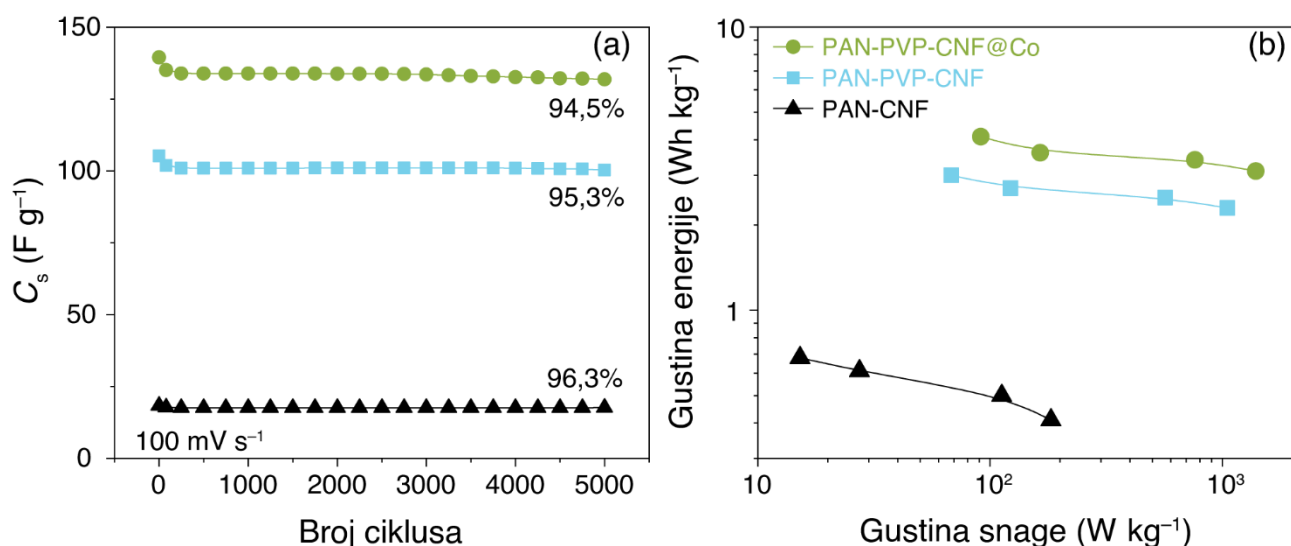
Slika 4.16. Krive galvanostatskog punjenja/pražnjenja ugljeničnih nanovlakana pri gustini struje od (a) 1 A g^{-1} , (b) 5 A g^{-1} u 1 M KOH rastvoru. PAN–CNF, PAN–PVP–CNF i PAN–PVP–CNF@Co nanovlakna su označena crnom, plavom i zelenom bojom, respektivno.

Slika 4.17 prikazuje zavisnost specifične kapacitivnosti od brzine promene napona, odnosno gustine struje za nanovlakna ispitana u dvoelektrodnom sistemu. Specifične kapacitivnosti elektroda na slikama 4.17a i 4.17b su izračunate iz CV i GCD krivih, respektivno, koristeći jednačine (3.14) i (3.20). Najveće vrednosti specifične kapacitivnosti su dobijene za uzorak PAN-PVP-CNF@Co i iznose oko 183 F g^{-1} i 140 F g^{-1} , na 5 mV s^{-1} i 1 A g^{-1} , respektivno. Povećanjem brzine promene napona na 100 mV s^{-1} i 10 A g^{-1} , zadržano je 76 i 78% specifične kapacitivnosti, respektivno. Najveće zabeležene vrednosti specifične kapacitivnosti za PAN-CNF i PAN-PVP-CNF su 30 i 136 F g^{-1} , respektivno, pri brzini promene napona od 5 mV s^{-1} .



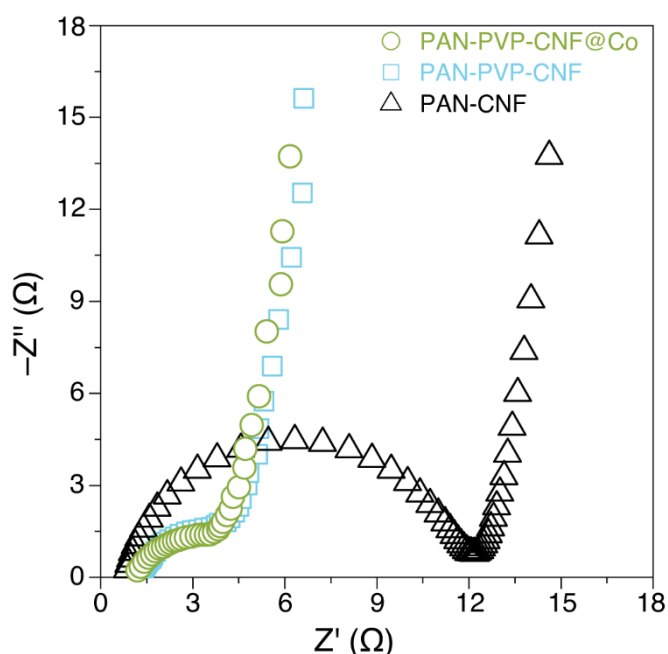
Slika 4.17. Promena specifične kapacitivnosti elektroda nanovlakana u odnosu na (a) brzinu promene napona i (b) gustinu struje, ispitano u Swagelok dvoelektrodnom sistemu.

Slika 4.18a prikazuje ispitivanje stabilnosti nanovlakana cikliziranjem odgovarajućih simetričnih dvoelektrodnih sistema na 100 mV s^{-1} u 1 M KOH rastvoru. Nakon 5000 ciklusa u opsegu napona između 0 i $0,8 \text{ V}$, stabilnost PAN-CNF, PAN-PVP-CNF i PAN-PVP-CNF@Co uređaja iznosi 96,3, 95,3 i 94,5%, respektivno. Najveća ostvarena vrednost gustine energije je $4,1 \text{ Wh kg}^{-1}$, pri gustini snage od $91,3 \text{ W kg}^{-1}$, za uzorak PAN-PVP-CNF@Co, što je veće od dva preostala uzorka. Pri značajno većoj gustini snage od oko $1,4 \text{ kW kg}^{-1}$, uređaj pokazuje i dalje visoku vrednost gustine energije od $3,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ (slika 4.18b).



Slika 4.18. (a) Stabilnost simetričnih dvoelektrodnih sistema u opsegu napona od 0 do 0,8V sastavljenih od različitih ugljeničnih nanovlakana tokom dugotrajnog cikliziranja napona (krajnja stabilnost data u procentima), (b) Ragonov dijagram.

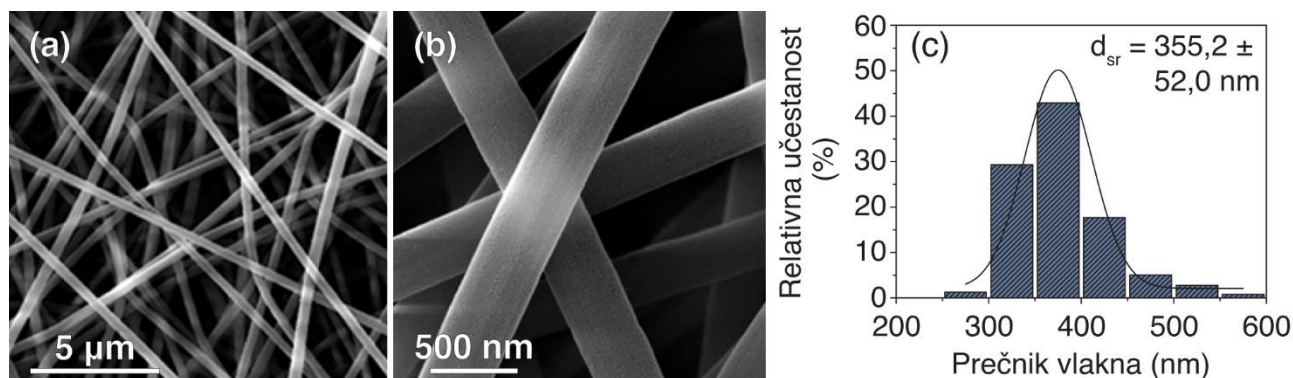
Slika 4.19 prikazuje Nikvistove dijagrame ugljeničnih nanovlakana i ugljeničnih nanovlakana dopiranih kobaltom u dvoelektrodnom sistemu. Nepotpuni polukrug u oblasti visokih frekvencija je praćen delom krive sa nagibom od 45° i približno vertikalnom linijom u oblasti niskih frekvencija. Vrednosti omske otpornosti za PAN-CNF, PAN-PVP-CNF i PAN-PVP-CNF@Co su određene u preseku krive na najvišoj frekvenciji sa realnom impedansom i iznose 0,88, 1,35 i 1,2 Ω , respektivno.



Slika 4.19. Nikvistovi dijagrami ugljeničnih nanovlakana i ugljeničnih nanovlakana dopiranih kobaltom. Merenja su izvršena u dvoelektrodnom Swagelok sistemu u 1M KOH rastvoru na naponu otvorenog kola.

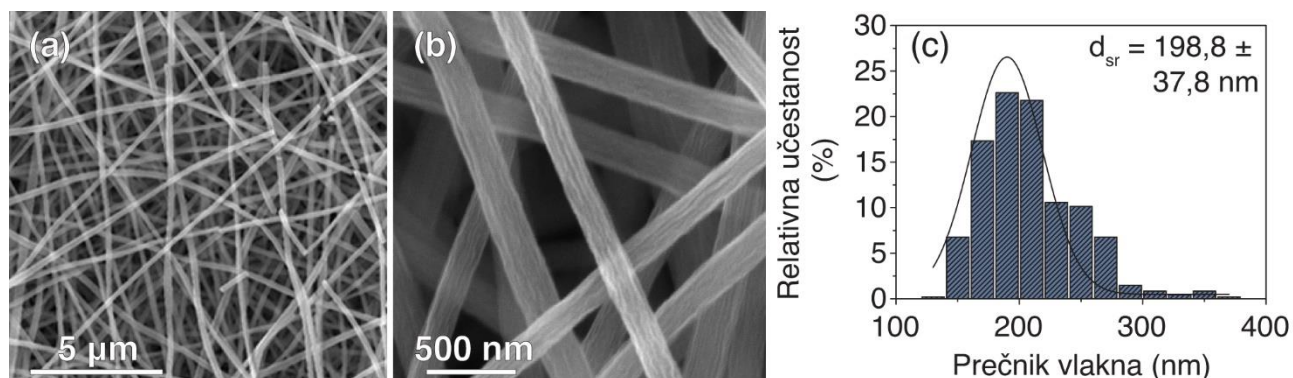
4.2. CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitna nanovlakna

Slike 4.20a i b prikazuju FE–SEM mikrofotografije elektropredenih hibridnih nanovlakana izgrađenih od PAN–PVP polimerne blende i soli kobalt/mangan acetata sa jednakim molarnim odnosom, pri uvećanjima od 5 μm i 500 nm, respektivno. Prikazana hibridna nanovlakna sa nasumičnom orijentacijom imaju glatku površinu bez uočenih perlica na površini. Na slici 4.20c, dat je histogram sa raspodelom prečnika nanovlakana. Utvrđeno je da njihov srednji prečnik, d_{sr} , iznosi 355 ± 52 nm.



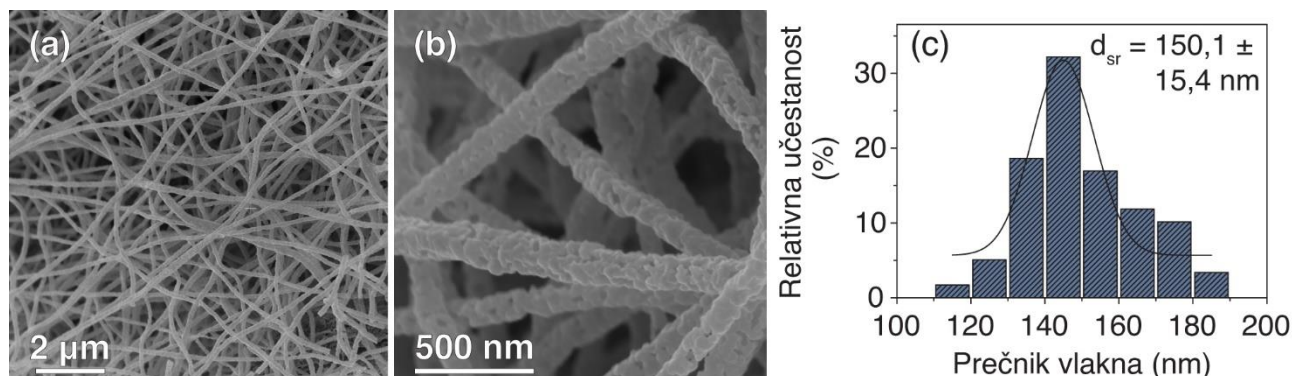
Slika 4.20. (a, b) FE–SEM mikrofotografije hibridnih elektropredenih nanovlakana (Co/Mn = 1/1) pri različitim uvećanjima, (c) histogram raspodele prečnika nanovlakana.

Slike 4.21a i b prikazuju stabilizovana hibridna nanovlakna (Co/Mn = 1/1) nakon termičke obrade u vazduhu na 280 $^{\circ}\text{C}$, pri različitim uvećanjima. Vidljiva je promena tekture površine stabilizovanih nanovlakana, posebno na većem uvećanju. Na slici 4.21c, dat je histogram sa raspodelom prečnika. Koristeći ove podatke, izračunat je srednji prečnik od 199 ± 38 nm.



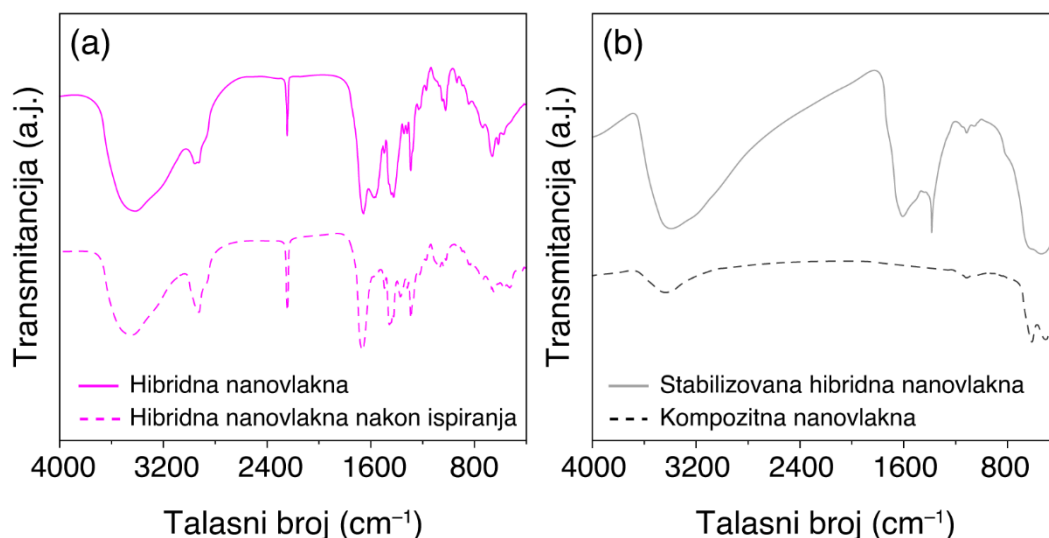
Slika 4.21. (a, b) FE–SEM mikrofotografije stabilizovanih nanovlakana (Co/Mn = 1/1) pri različitim uvećanjima sa raspodelom prečnika prikazanom na histogramu pod (c).

Slike 4.22a i b prikazuju FE–SEM mikrofotografije kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, nakon kalcinacije na $600\text{ }^\circ\text{C}$ u argonu, pri različitim uvećanjima. Na površini nasumično orijentisanih nanovlakana se javljaju nanokristali spinela. Na slici 4.22c, dat je histogram sa raspodelom prečnika sa srednjim prečnikom od $150 \pm 15\text{ nm}$.



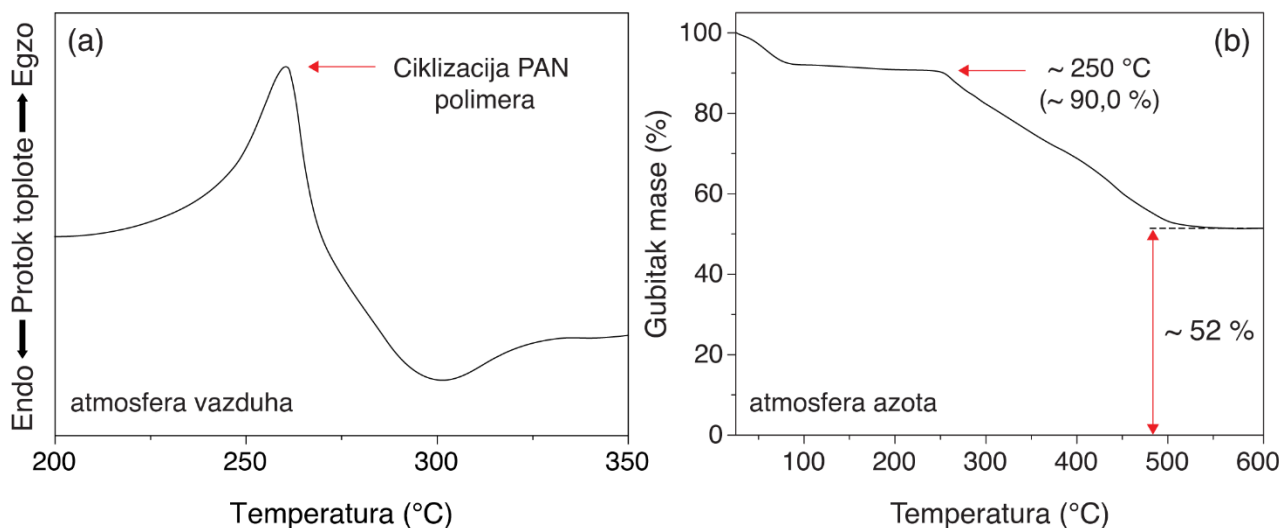
Slika 4.22. (a, b) FE–SEM mikrografije kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ pri različitim uvećanjima, (c) histogram raspodele prečnika nanovlakana.

Slika 4.23a predstavlja poređenje FT–IR spektara elektropredenih nanovlakana (pink linija) koja su naknadno isprana dejonizovanom vodom i osušena (isprekidana pink linija). Svi spektri su prikazani u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . Karakteristični pikovi se javljaju na 2243 , 1666 , 1454 , 1290 cm^{-1} . Slika 4.23b prikazuje FT–IR spektre stabilizovanih hibridnih (siva boja) i kompozitnih nanovlakana (isprekidana crna linija), respektivno. Karakteristični pikovi se javljaju na oko 3390 , 1608 i 1385 cm^{-1} , odnosno na 3430 , 613 i 505 cm^{-1} za stabilizovana i kompozitna nanovlakna, respektivno.



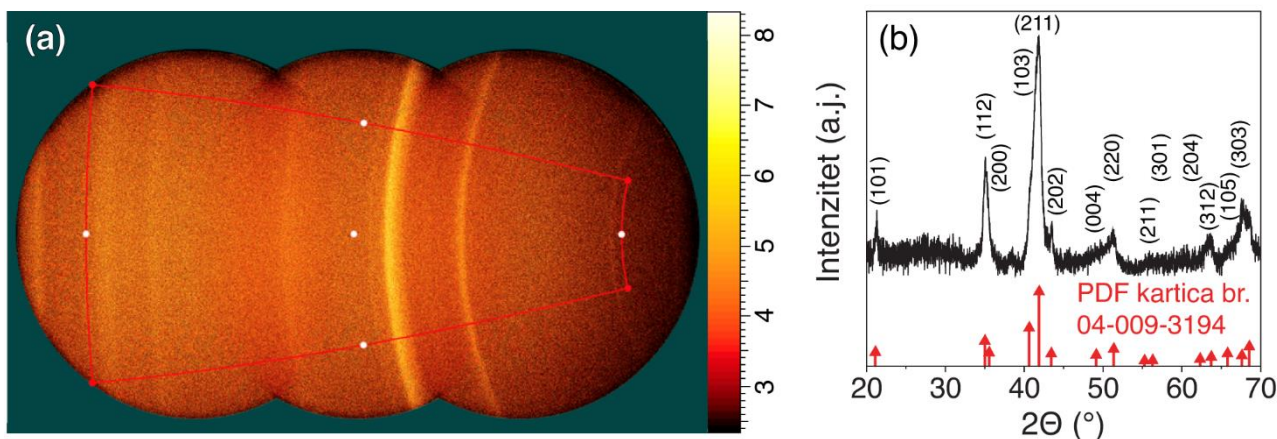
Slika 4.23. (a) FT–IR spektri hibridnih nanovlakana ($\text{Co/Mn} = 1/1$) pre i nakon vodene ekstrakcije, (b) FT–IR spektar stabilizovanih hibridnih nanovlakana i kompozitnih nanovlakana.

Slika 4.24a prikazuje DSC krivu hibridnih elektropredenih nanovlakana u atmosferi vazduha. Javlja se egzotermni pik na 280 °C. Slika 4.24b prikazuje TGA krivu u atmosferi azota koja predstavlja zavisnost gubitka mase hibridnih nanovlakana sa porastom temperature.



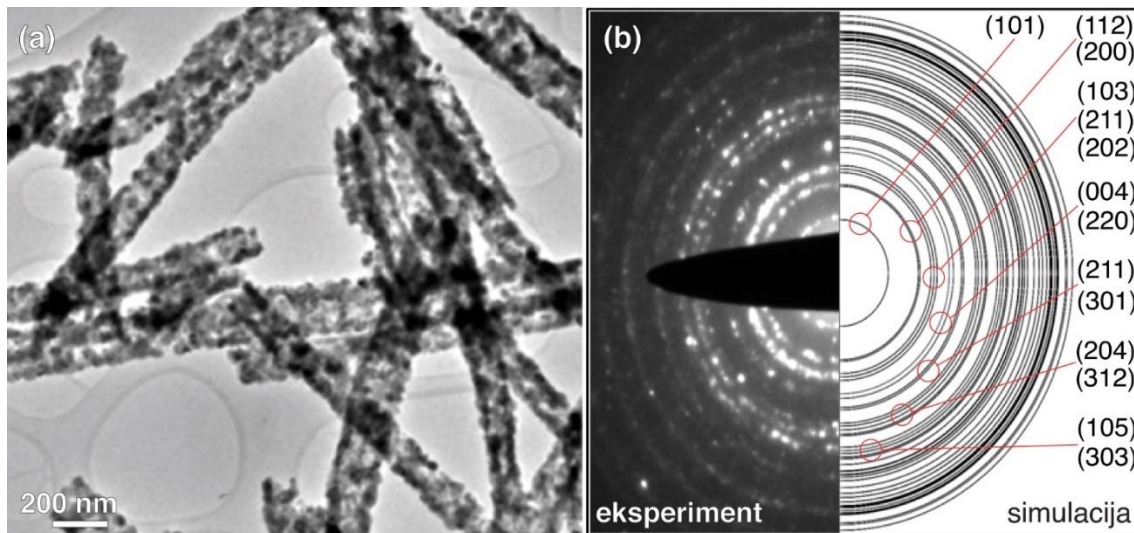
Slika 4.24. (a) DSC kriva hibridnih elektropredenih nanovlakana u atmosferi vazduha, (b) TGA kriva hibridnih nanovlakana u atmosferi azota sa označenom karakterističnom temperaturom i gubitkom mase.

Slika 4.25a je dvodimenzionalni (2D) difraktogram kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ snimljen pomoću GAADS sistema (*eng.* general area detector diffraction system). Identifikacija faze je obavljena konvertovanjem u linijski difraktogram (intenzitet vs. 2θ), prikazan na slici 4.25b.



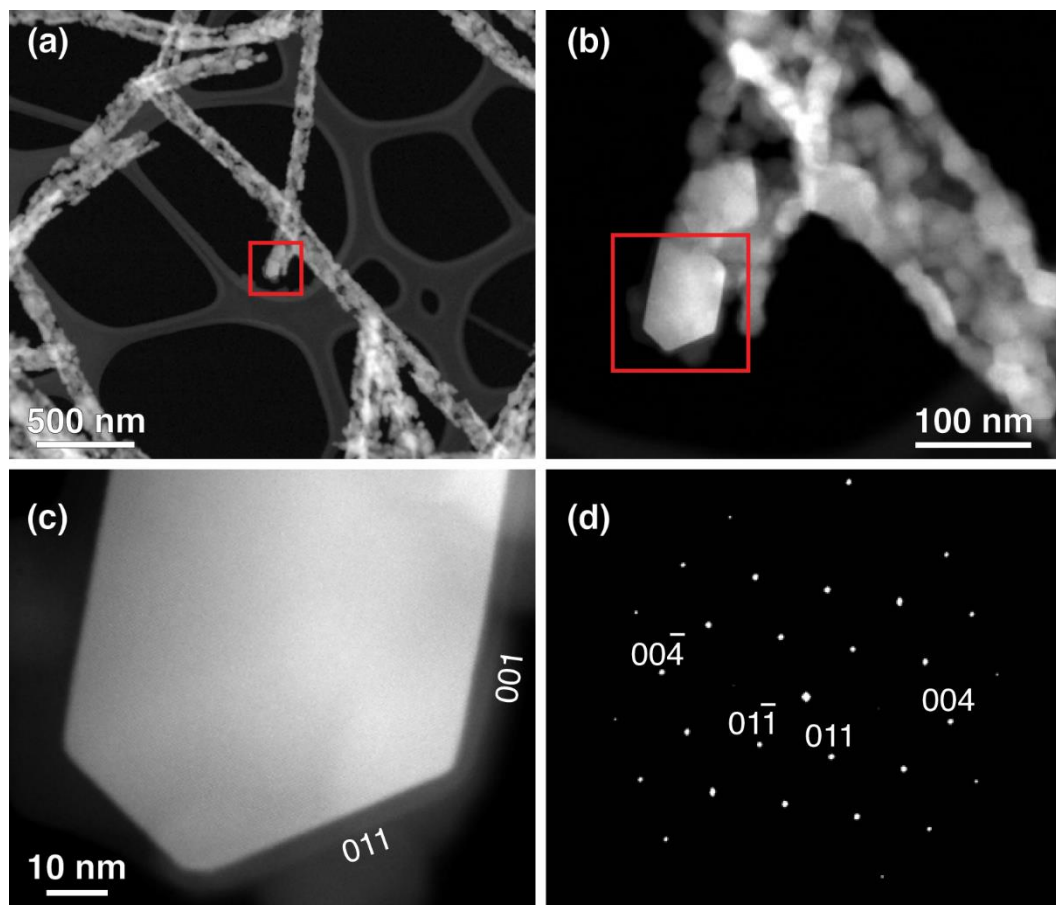
Slika 4.25. (a) 2D difraktogram kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dobijen pomoću GAADS sistema (*eng.* general area detector diffraction system), (b) 1D difraktogram sa označenim refleksijama upoređen sa referentnom PDF karticom ($\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ tetragonalna spinelna struktura, prostorna grupa #141, $I4_1/amd$, $a=b=0,5826$ nm, $c=0,858$ nm) koja je prikazana crvenim linijama.

Slika 4.26a prikazuje CTEM mikrofotografiju deponovanih kompozitnih nanovlakana na ugljenu mrežicu sa rupama (vidljivo u pozadini slike) što je poslužilo za karakterizaciju elektronskom difrakcijom (prikazano na slici 4.26b). Dobijeni eksperimentalni podaci difrakcionih prstenova sa odabrane površine (SAED) spinela su upoređeni sa simuliranim difrakcionim prstenovima idealnog $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinela. Prikazane refleksije su identične kao na prethodnom 1D difraktogramu.



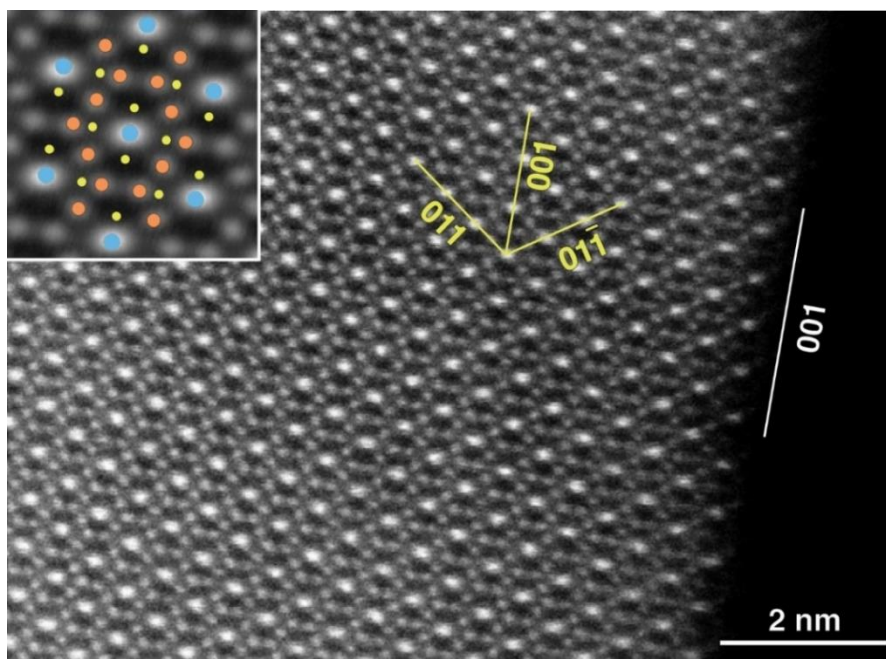
Slika 4.26. (a) CTEM mikrofotografija $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ kompozitnih nanovlakana na ugljenu mrežici, (b) eksperimentalna elektronska difrakcija sa odabrane površine (SAED) zajedno sa simuliranim podacima za $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinel (sa naznačenim refleksijama).

Slike 4.27a,b predstavljaju STEM mikrofotografije kompozitnih nanovlakana različitih uvećanja. Crveni kvadrat ukazuje na nanokristal spinela koji je snimljen blizu [100] zone ose. Isti nanokristal je prikazan na slici 4.27c sa velikim uvećanjem gde se vidi morfologija sa naznačenim 011 i 001 facetama. Odgovarajuća analiza brze Furijeove transformacije (*eng.* FFT – fast Fourier transform) je prikazana na slici 4.27d.



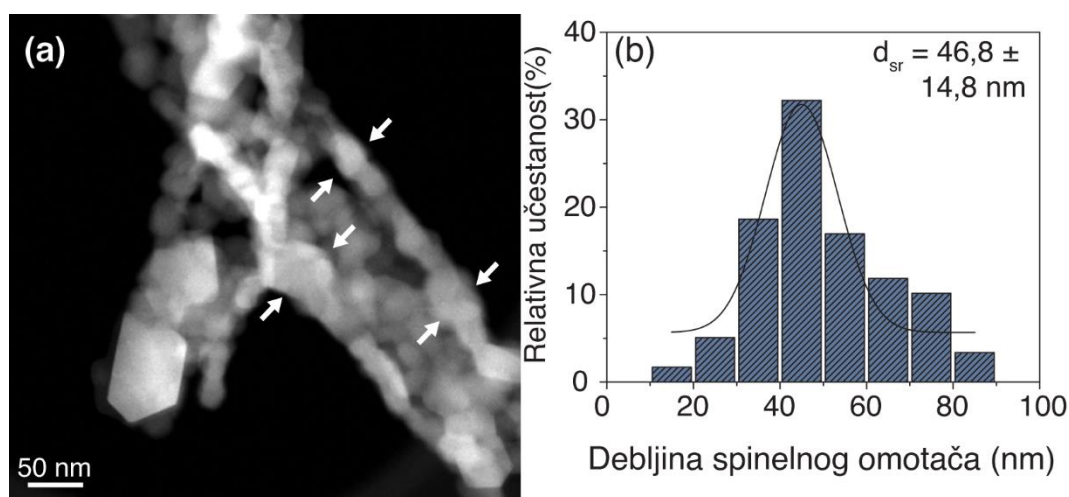
Slika 4.27. (a,b) HAADF STEM mikrofotografije CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitnih nanovlakana pri različitim uvećanjima, (c) HAADF STEM mikrofotografija izolovanog Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ nanokristala sa označenim orijentacijama faceta sa odgovarajućim (d) FFT–om nanokristala.

Slika 4.28 prikazuje visokorezolucionu HAADF STEM mikrofotografiju nanokristala spinela, prikazanog na slici 4.27c. U gornjem levom uglu se nalazi usrednjena visokorezoluciona mikrofotografija preklopljena sa simuliranim modelom u kome kružići predstavljaju pozicije atomskih kolona. Metalni (Co i Mn) atomi su raspoređeni na mestima veće, odnosno manje okupiranosti što je označeno plavim i narandžastim kružićima, respektivno, dok žuti kružići označavaju pozicije atomskih kolona kiseonika. Žute linije i brojevi ukazuju na odgovarajuće atomske ravni spinela.



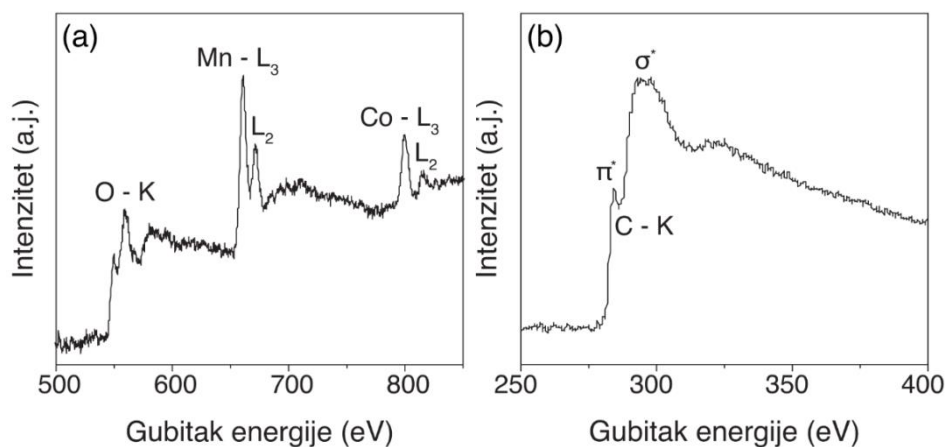
Slika 4.28. HAADF STEM slika $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nanokristala u atomskoj rezoluciji sa označenim ravnima. U gornjem levom uglu je prikazana visokorezoluciona mikrofotografija preklopljena sa simuliranim modelom gde odgovarajući kružići predstavljaju pozicije atomskih kolona veće (plavi kružići) i manje (narandžasti kružići) okupiranosti.

Slika 4.29 prikazuje raspodelu debljine $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinelnog omotača, analiziranog na HAADF STEM mikrofotografiji.



Slika 4.29. (a) HAADF STEM mikrofotografija $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ kompozitnih nanovlakana i (b) histogram raspodele debljine spinelnog omotača.

Slika 4.30a prikazuje EELS spektar spinelnog nanokristala prikazanog na slici 4.27b. Najintenzivniji pik na oko 661 eV u EELS spektru odgovara L_3 jonizacionom rubu mangana. Pored toga, pri nižem gubitku energije javlja se karakterističan pik za K rub kiseonika na oko 558 eV, odnosno pri većem gubitku energije javljaju se L_3 i L_2 rubovi za kobalt na oko 799 i 815 eV, respektivno. Slika 4.30b prikazuje EELS spektar ugljeničnog nanovlakna, odnosno K rub.



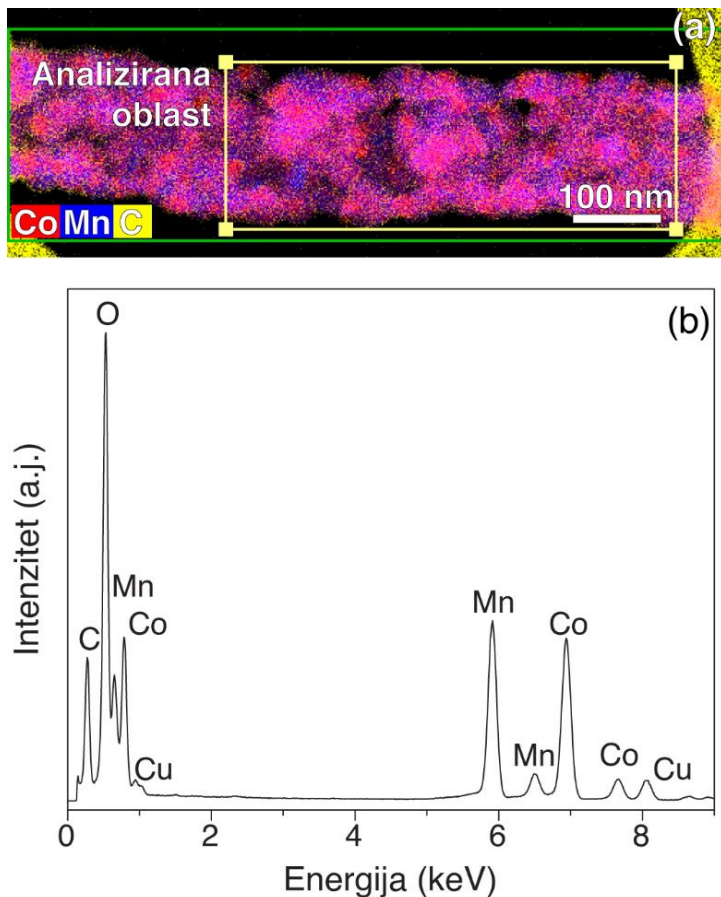
Slika 4.30. EELS analiza CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄: (a) EELS spektar elemenata prisutnih u nanokristalima spinela sa označenim K i L rubovima, (b) EELS spektar ugljeničnih nanovlakana sa označenom K rubom ugljenika.

Kvantitativna analiza spinelnih nanokristala putem EELS metode je prikazana u tabeli 4.2. Izračunate srednje vrednosti su: 60,74±2,37 at.% kiseonika, 18,12±1,01 at.% kobalta, 21,15±1,73 at.% mangana, sa odnosom O/(Mn+Co) od 1,55±0,16.

Tabela 4.2. EELS kvantitativna analiza spinelnih nanokristala u CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ nanovlaknima.

Spinelni nanokristal	Udeo kiseonika (at.%)	Udeo kobalta (at.%)	Udeo mangana (at.%)	O/(Co+Mn) atomski odnos
1	58,84	17,73	23,42	1,43
2	58,07	19,50	22,44	1,38
3	61,74	17,50	20,76	1,61
4	61,50	17,57	20,93	1,60
5	64,57	17,11	18,32	1,82
6	59,70	19,28	21,01	1,48
Srednja vrednost	60,74±2,37	18,12±1,01	21,15±1,73	1,55±0,16

Slika 4.31a prikazuje HAADF STEM mikrofotografiju kompozitnog nanovlakna sa raspodelom kombinovanih hemijskih elemenata – kobalta (crvena boja), mangana (plava boja) i ugljenika (žuta boja). Slika 4.31b je EDS spektar dobijen analizom dela vlakna koji je označen žutim pravougaonikom. Prisustvo bakra potiče od TEM mreže, tj. ugljenična mreža sa rupama sadrži bakar.



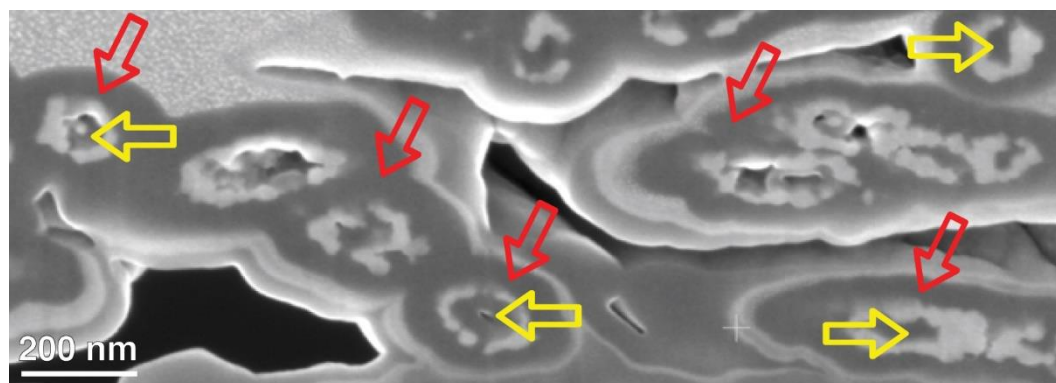
Slika 4.31. (a) HAADF STEM mikrofotografija CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitnog nanovlakna sa mapiranim Co i Mn elementima (žuti pravougaonik označava oblast analize), (b) odgovarajući EDS spektar.

Rezultati kvantitativne EDS analize prikazani su u tabeli 4.3. Izračunate srednje vrednosti su: $6,98 \pm 0,40$ at.% ugljenika, $59,80 \pm 0,35$ at.% kiseonika, $16,74 \pm 0,40$ at.% kobalta, $16,48 \pm 0,29$ at.% mangana, sa odnosom O/(Mn+Co) od $1,80 \pm 0,045$.

Tabela 4.3. EDS kvantitativna analiza elemenata kompozitnog nanovlakna $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ u oblasti označenoj na slici 4.31b.

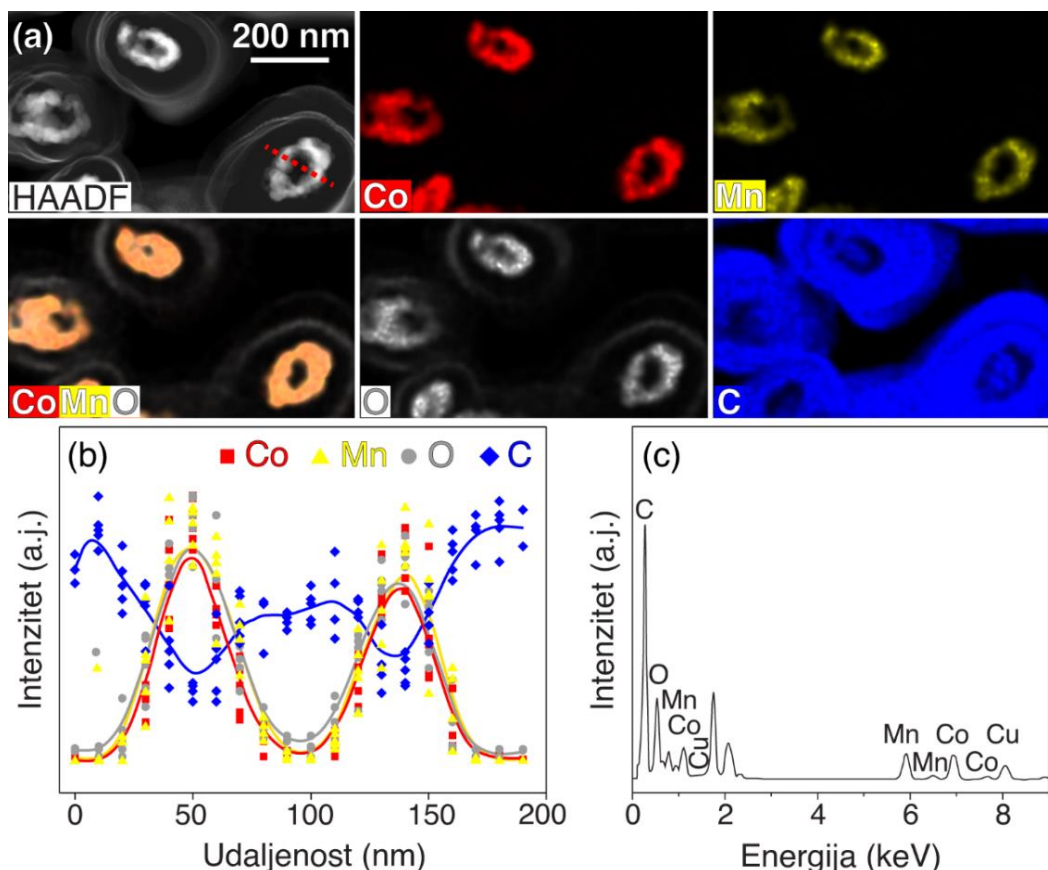
Pozicija	Sadržaj ugljenika (at.%)	Sadržaj kobalta (at.%)	Sadržaj mangana (at.%)	Sadržaj kiseonika (at.%)	O/(Co+Mn) atomski odnos
1	6,56	17,01	16,52	59,91	1,79
2	7,43	16,51	16,15	59,91	1,83
3	6,87	16,70	16,63	59,80	1,79
4	7,38	16,24	16,24	60,14	1,85
5	6,67	17,26	16,85	59,22	1,74
Srednja vrednost	$6,98 \pm 0,40$	$16,74 \pm 0,40$	$16,48 \pm 0,29$	$59,80 \pm 0,35$	$1,80 \pm 0,045$

Slika 4.32 prikazuje SEM mikrofotografiju poprečnog preseka uzorka kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Tamnije oblasti označene crvenim strelicama prikazuju zaštitni sloj ugljenika zajedno sa zaštitnim slojem platine (objašnjeno u eksperimentalnom delu, poglavlje 3.4.3). Žute strelice označavaju ugljenična vlakna oko kojih se nalaze spinelni nanokristali svetlo sive boje.



Slika 4.32. SEM mikrofotografija poprečnog preseka kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Slika 4.33a je HAADF STEM mikrofotografija poprečnog preseka kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sa odgovarajućim mapama elementarne raspodele koje su dobijene EDS analizom. Mape posebno prikazuju raspodelu kobalta (Co), mangana (Mn), kiseonika (O), ugljenika (C) i kombinovano Co/Mn/O. Vidljivo je da se Co (crvena boja), Mn (žuta boja) i O (bela boja) nalaze oko C (plava boja) koji je u središnjem delu nanovlakna. Slika 4.33b je linijski profil poprečnog preseka kompozitnog vlakna označen crvenom isprekidanom linijom na slici 4.33a. Slika 4.33c je EDS spektar nanokristala spinela sa HAADF STEM slike prikazane na slici 4.33a, koji prikazuje linije odgovarajućih elemenata prisutnih u nanokompozitnoj strukturi.



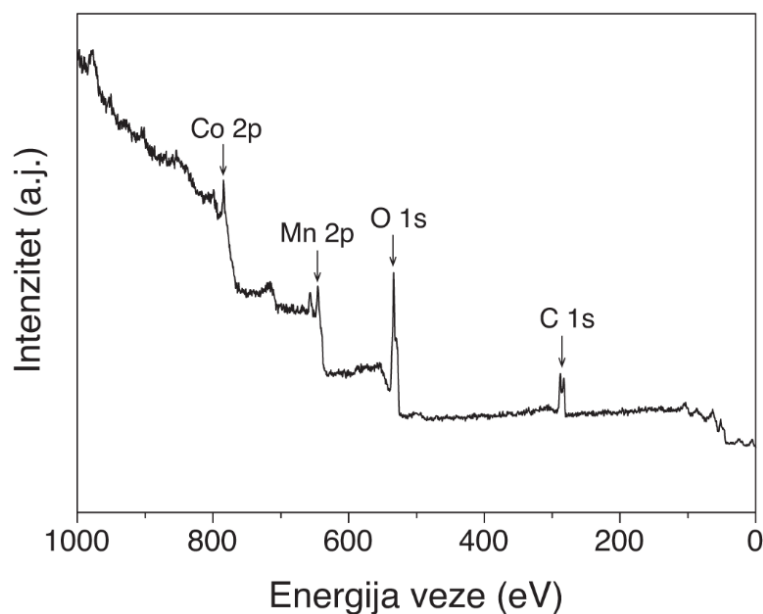
Slika 4.33. (a) HAADF STEM mikrofotografija poprečnog preseka kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sa odgovarajućim raspodelama prisutnih elemenata, (b) linijski profil elemenata, (c) EDS spektar oblasti prikazane pod (a).

Kvantitativna analiza većeg broja spinelnih nanokristala putem EDS metode je prikazana u tabeli 4.4. Srednje vrednosti su sledeće: 60,55±1,52 at.% kiseonik, 19,48±0,79 at.%, mangan i 19,97±0,80 at.% kobalt, sa odnosom O/(Co+Mn) od 1,54±0,10.

Tabela 4.4. EDS kvantitativna analiza spinelnih nanokristala CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄.

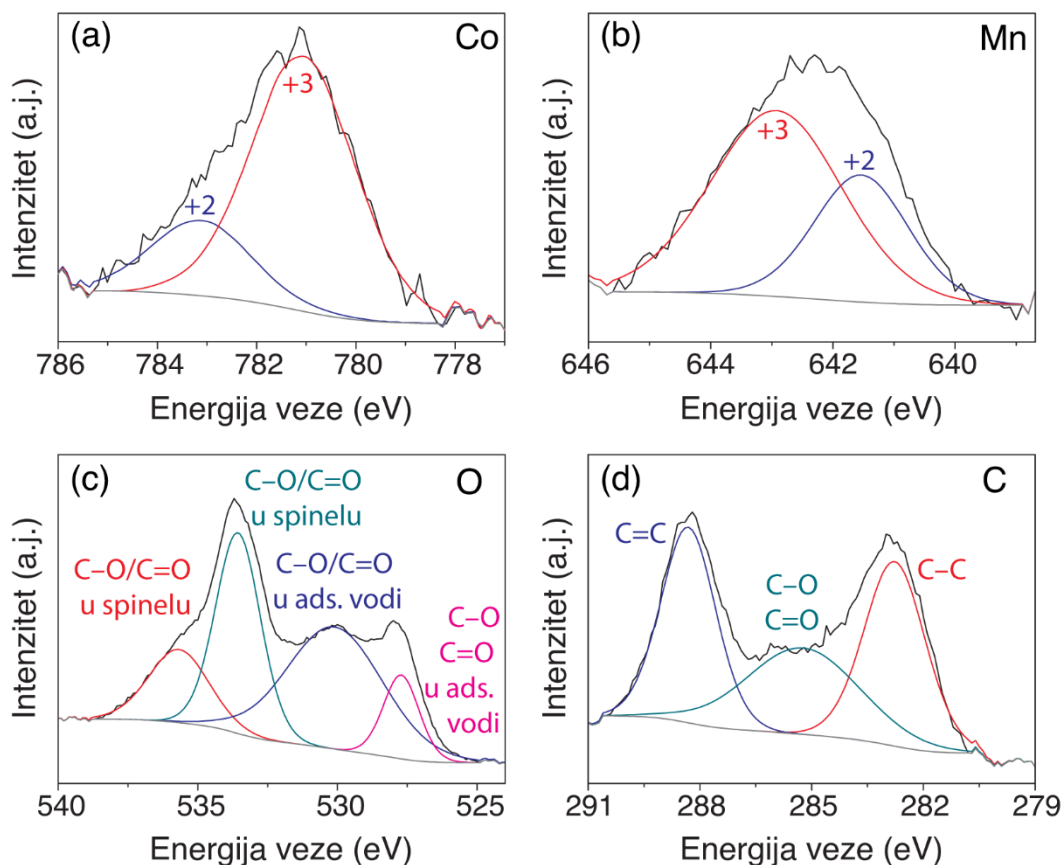
Spinelni nanokristal	Udeo kiseonika (at.%)	Udeo kobalta (at.%)	Udeo mangana (at.%)	O/(Co+Mn) atomski odnos
1	60,55	20,35	19,11	1,53
2	58,18	20,93	20,89	1,39
3	62,54	18,73	18,72	1,67
4	58,51	20,77	20,73	1,41
5	60,21	20,52	19,27	1,51
6	62,32	18,85	18,83	1,65
7	61,79	19,52	18,70	1,62
8	62,54	18,90	18,56	1,67
9	61,01	19,63	19,36	1,56
10	59,85	20,49	19,66	1,49
11	59,34	20,35	20,32	1,46
12	59,77	20,58	19,65	1,49
Srednja vrednost	60,55±1,52	19,97±0,80	19,48±0,79	1,54±0,10

Slika 4.34 prikazuje pregledni XPS spektar CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitnih nanovlakana. Karakteristične linije kobalta, mangana, kiseonika i ugljenika su označene strelicama.



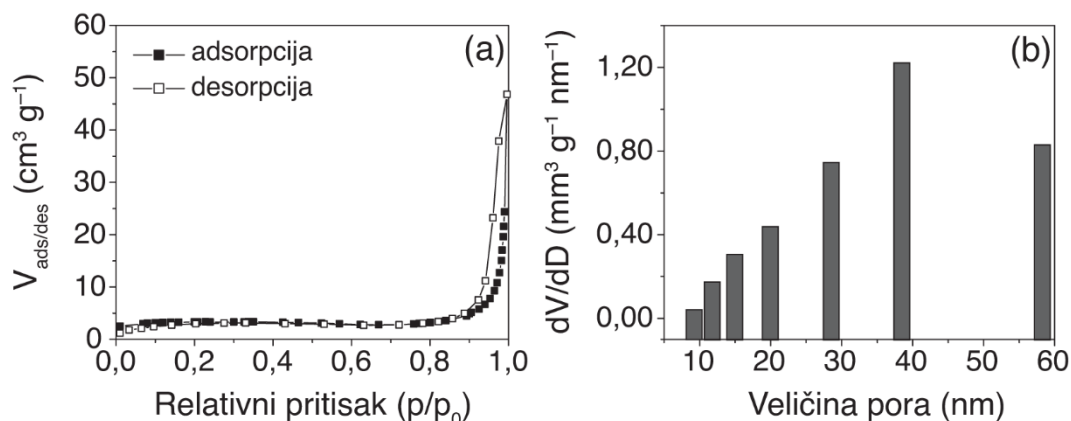
Slika 4.34. Pregledni XPS spektar kompozitnih nanovlakana CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ sa odgovarajućim elementima koji su označeni linijama.

Slika 4.35 prikazuje rezultate dekonvolucije XPS spektara visoke rezolucije. U Co 2p spektru se javljaju dva pika dekonvolucije na oko 781,1 i 796,8 eV (slika 4.35a), dok se u Mn 2p spektru (slika 4.35b) javljaju na oko 642,3 i 653,6 eV. U O 1s spektru koji je prikazan na slici 4.35c identifikovana su četiri pika dekonvolucije i to na oko 527,8, 530,2, 533,6, i 535,7 eV. C 1s XPS spektar (slika 4.35d) ima tri pika dekonvolucije na oko 282,8, 285,3 i 288,3 eV. U Co i Mn XPS spektrima su označeni brojevi koji odgovaraju različitim oksidacionim stanjima, dok su u O 1s i C 1s spektru označene prethodno pomenute energije veze za različite pikove dekonvolucije.



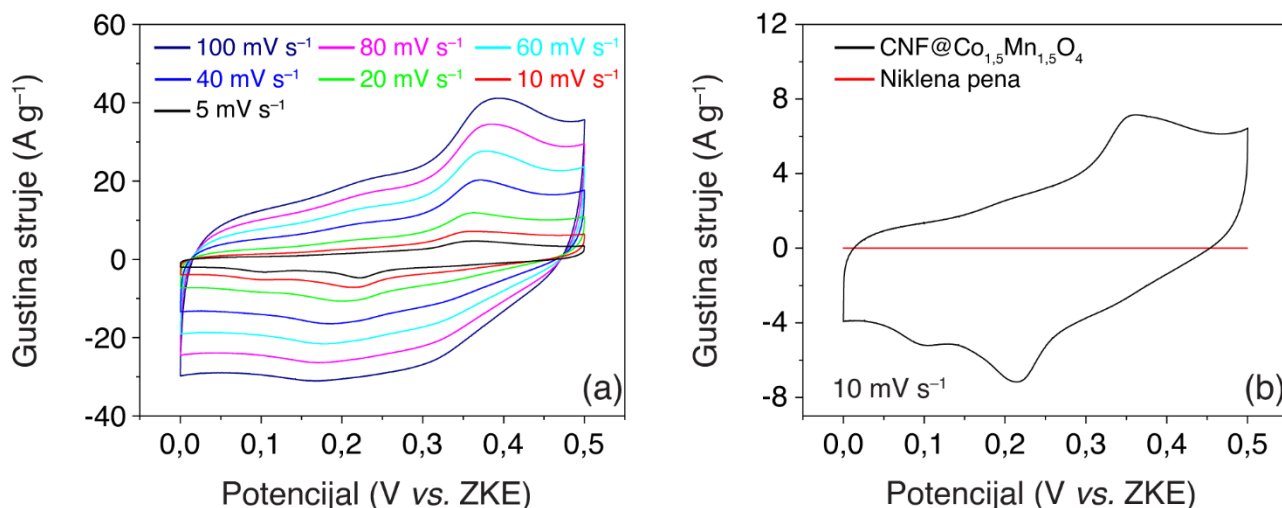
Slika 4.35. XPS spektri visoke rezolucije (a) Co 2p_{3/2}, (b) Mn 2p_{3/2}, (c) O 1s i (d) C 1s kompozitnih nanovlakana CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄.

Slika 4.36a prikazuje odgovarajuće izoterme adsorpcije/desorpcije N₂. Slika 4.36b je raspodela veličine pora koja otkriva postojanje mezopora u opsegu od 10 do 60 nm sa srednjim prečnikom od 38,2 nm. Ukupna zapremina iznosi oko 10 m³ g⁻¹.



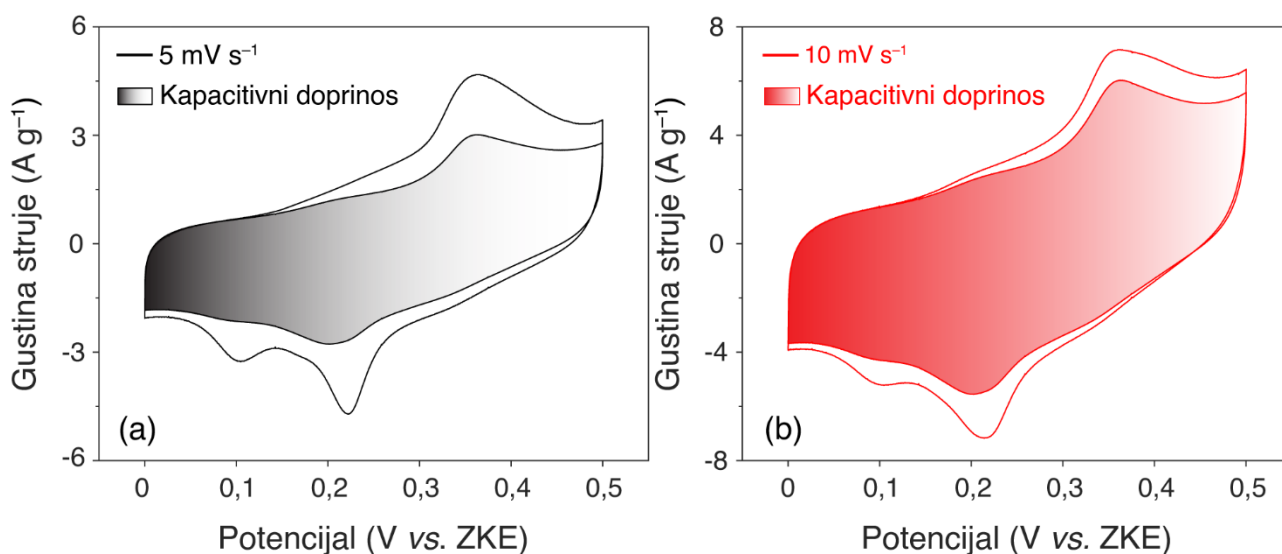
Slika 4.36. (a) Izoterme adsorpcije/desorpcije u atmosferi azota sa odgovarajućom (b) raspodelom veličine pora za kompozitna nanovlakna CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄.

Slika 4.37a prikazuje ciklične voltamograme kompozitnih nanovlakana CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ u elektrohemijskoj ćeliji sa tri elektrode u opsegu potencijala od 0 do 0,5 V u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Prikazane su različite brzine linearne promene potencijala od 5 do 100 mV s⁻¹ u 1M vodenom rastvoru kalijum hidroksida (KOH). Uočavaju se široki anodni pikovi u opsegu potencijala između 0,36 i 0,39 V vs. ZKE i odgovarajući katodni pikovi između 0,15 i 0,32 V vs. ZKE. Slika 4.37b upoređuje ciklične voltamograme čiste niklene pene (crvena linija) i kompozitne elektrode (crna linija). Utvrđeno je da je doprinos niklene pene na ukupnu kapacitivnost zanemarljiva u ispitivanom opsegu potencijala u odnosu na kompozitna nanovlakna.



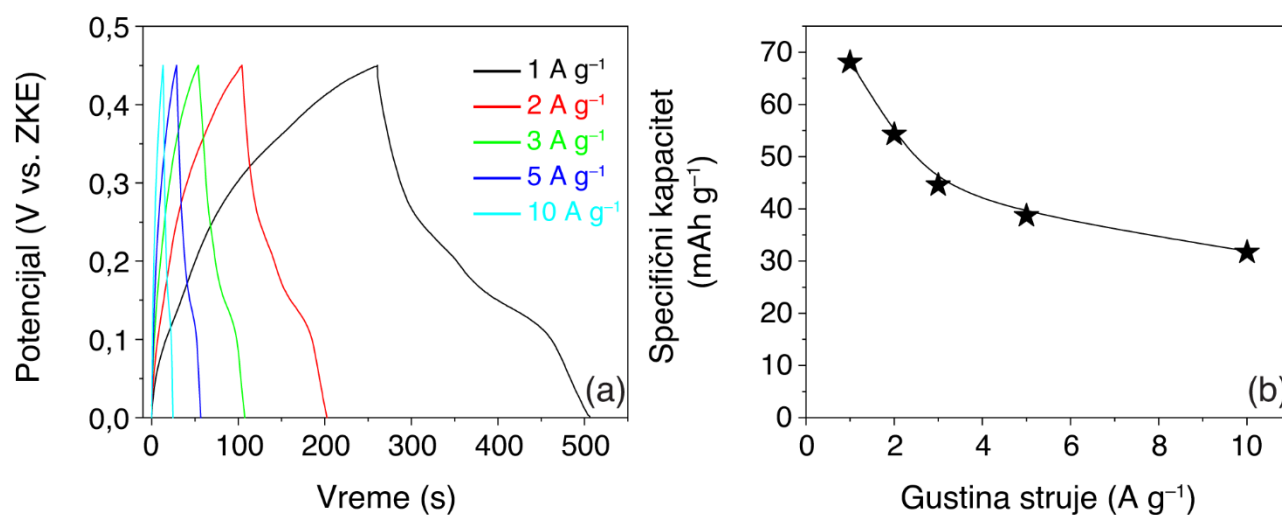
Slika 4.37. (a) Ciklični voltamogrami CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ pri različitim brzinama promene potencijala (označeno unutar slike), (b) CV krive čiste niklene pene i kompozitnih nanovlakana CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ nanetih na niklenu penu pri 10 mV s⁻¹.

Slika 4.38 prikazuje CV krive CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ sa razdvojenim kapacitivnim doprinosom u ukupnoj voltametrijskoj struji prema Dunn–ovoj metodi, pri čemu obojene oblasti predstavljaju kapacitivnu struju, čiji udeli iznose oko 73 i 86% na 5 i 10 mV s⁻¹, respektivno, u ukupnom skladištenju naelektrisanja.



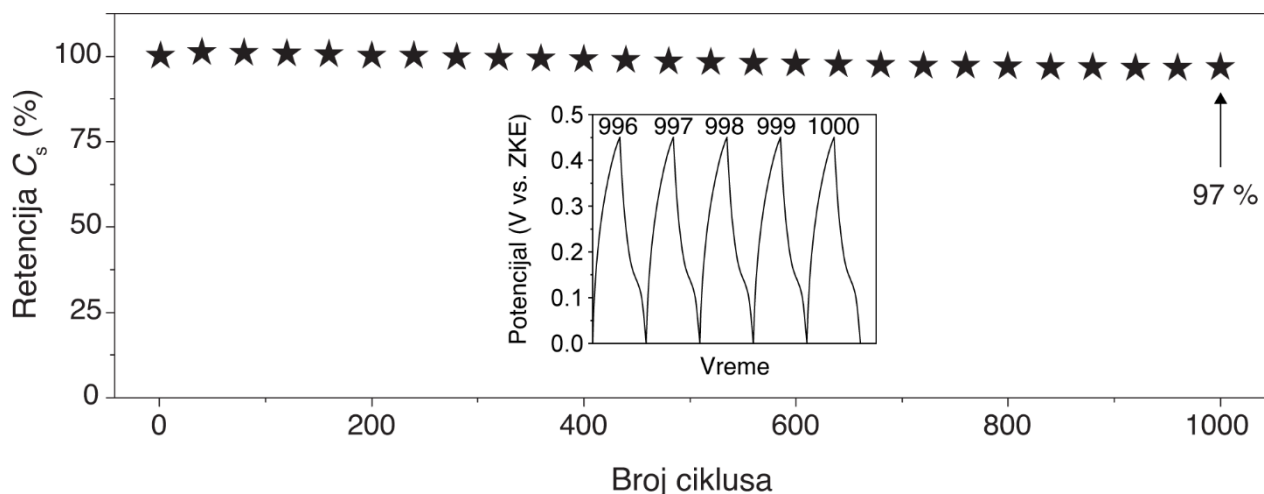
Slika 4.38. (a,b) Dekonvolucija kapacitivnog doprinosa u ukupnom naelektrisanju uskladištenom u kompozitnim nanovlaknima CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ pri različitim promenama brzine potencijala od 5 i 10 mV s⁻¹.

Slika 4.39a prikazuje GCD krive kompozitnih nanovlakana CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ pri različitim gustinama struje. Slika 4.39b prikazuje zavisnost specifičnog kapaciteta od gustine struje. CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitna nanovlakna dostižu maksimalnu vrednost od oko 68,5 mAh g⁻¹.



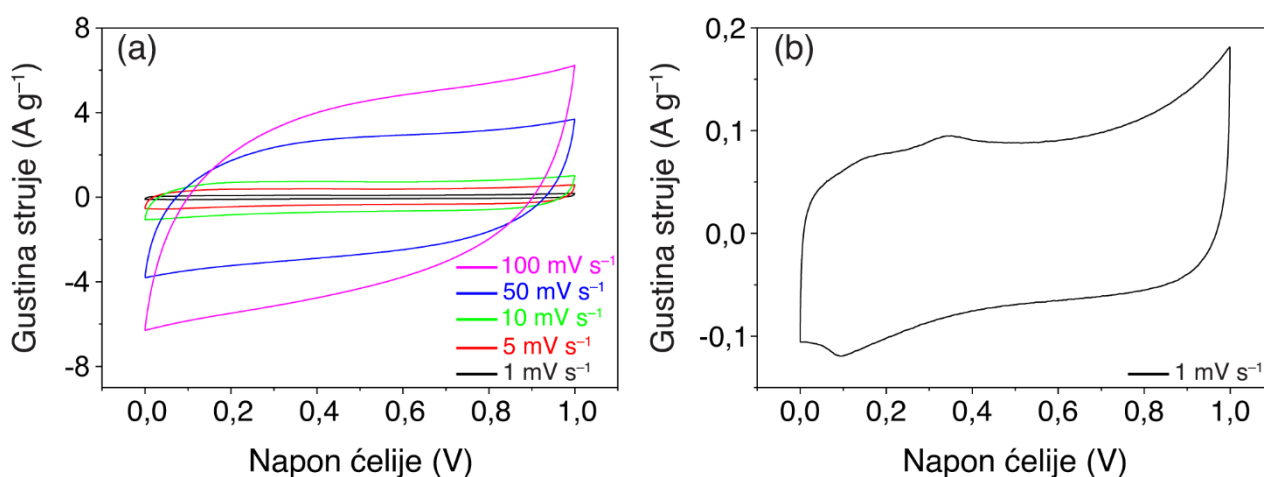
Slika 4.39. (a) Krive punjenja/pražnjenja CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ pri različitim gustinama struje, (b) zavisnost specifičnog kapaciteta sa gustinom struje.

Slika 4.40 prikazuje elektrohemijsku stabilnost kompozitne elektrode nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja koja iznosi 97%. Unutar slike dodatno su prikazani profili punjenja/pražnjenja pet poslednjih ciklusa na gustini struje od 5 A g^{-1} .



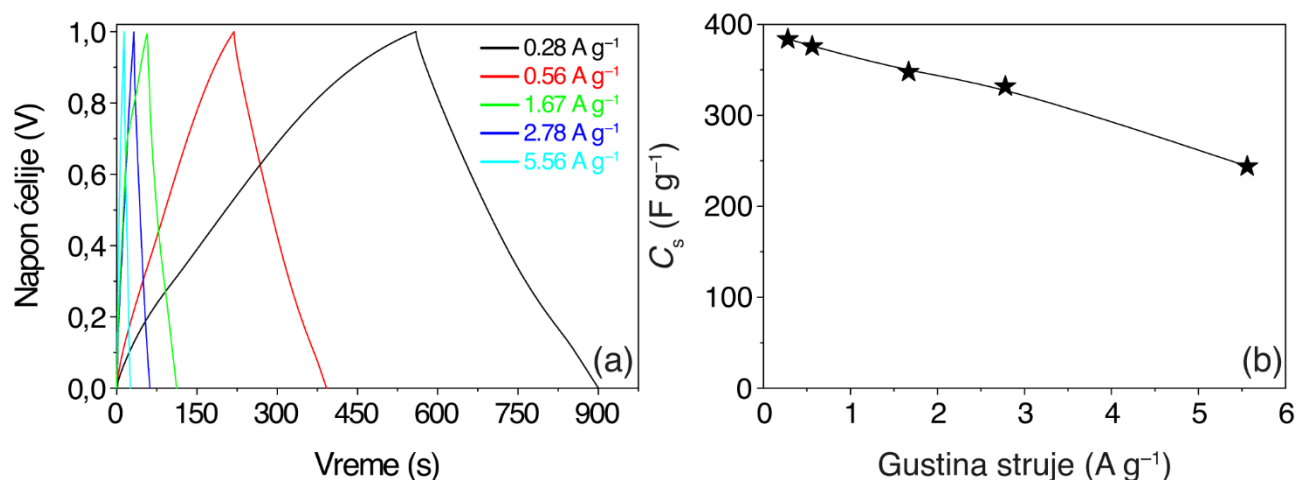
Slika 4.40. Stabilnost kompozitnih nanovlakana $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ koji su ciklizirani na gustini struje od 5 A g^{-1} .

CV krive snimljene u dvoelektrodnom sistemu sa dve $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ elektrode zadržavaju približno pravougaoni oblik pri rastućim brzinama promene napona u alkalnoj sredini, što je prikazano na slici 4.41a. U slučaju niske brzine promene napona detektovani su pikovi oksido–redukcije (slika 4.41b).



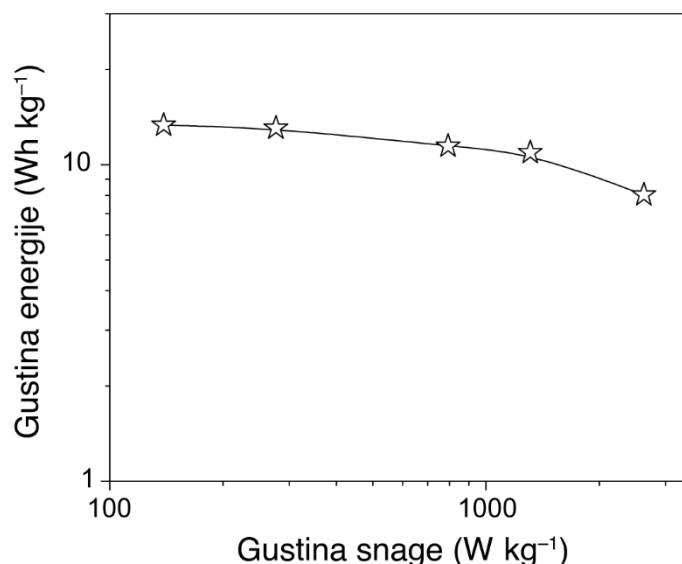
Slika 4.41. Elektrohemijska svojstva simetričnog superkondenzatora na bazi $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ kompozitnih nanovlakana. (a) CV krive pri različitim brzinama promene napona (prikazano na slici), (b) CV kriva pri brzini promene napona od 1 mV s^{-1} .

GCD krive u simetričnoj dvoelektrodnoj konfiguraciji, snimljene pri različitim gustinama struje, imaju blago iskrivljen trouglasti oblik (slika 4.42a). Ova distorzija je posebno izražena pri veoma niskoj gustini struje od $0,28 \text{ A g}^{-1}$. Slika 4.42b prikazuje zavisnost specifične kapacitivnosti od gustine struje pražnjenja, dobijene na osnovu GCD krivih.



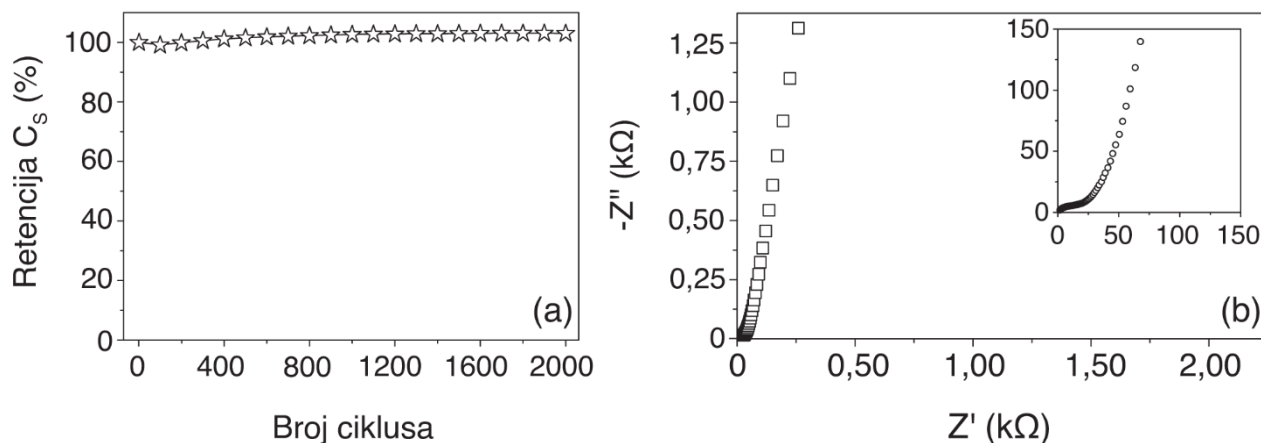
Slika 4.42. Elektrohemijiska svojstva simetričnog CNF@Co $_{1,5}$ Mn $_{1,5}$ O $_4$ superkondenzatora. (a) Krive punjenja/pražnjenja pri različitim brzinama struje (označeno unutar slike), (b) zavisnost kapacitivnosti od gustine struje.

Slika 4.43 prikazuje Ragonov dijagram kompozitnih nanovlakana. Gustina energije superkondenzatorskog uređaja je procenjena na $13,3 \text{ W h kg}^{-1}$ pri gustini snage od 139 W kg^{-1} . Pri velikoj gustini snage od 2628 W kg^{-1} , gustina energije je i dalje relativno visoka i iznosi 8 W h kg^{-1} .



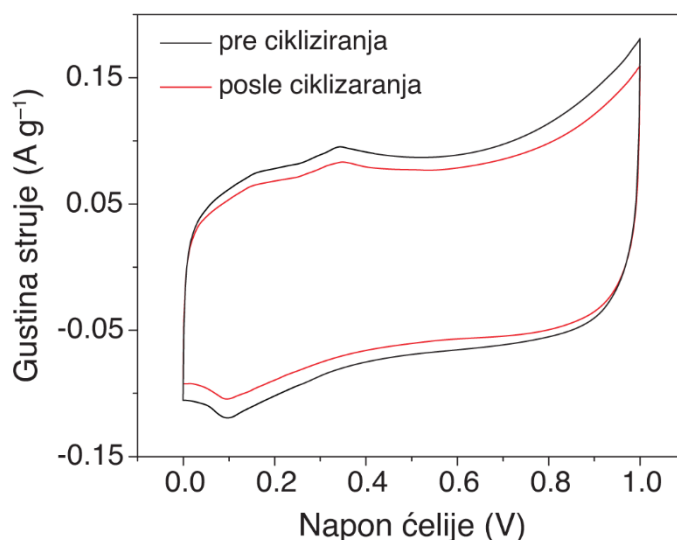
Slika 4.43. Ragonov dijagram za simetričan CNF@Co $_{1,5}$ Mn $_{1,5}$ O $_4$ uređaj.

Slika 4.44a prikazuje elektrohemijsku stabilnost simetričnog uređaja sastavljenog od dve CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ elektrode pri brzini promene napona od 50 mV s⁻¹. Nakon 2000 uzastopnih ciklusa u opsegu od 0 do 1V, specifična kapacitivnost superkondenzatora je viša od 100%. Dijagram u kompleksnoj ravni (Nikvistov dijagram), registrovan na naponu otvorenog kola, prikazan je na slici 4.44b. Pri veoma visokim frekvencijama, impedansni odziv se svodi na realnu komponentu, odnosno na omsku otpornost, koja iznosi 0,91 Ω. Smanjenjem frekvencije, polukrug u kompleksnoj ravni je praćen pravolinijskim delom. Na najnižim frekvencijama, linearna zavisnost sa uglom od skoro 90° predstavlja kapacitivnost superkondenzatora.



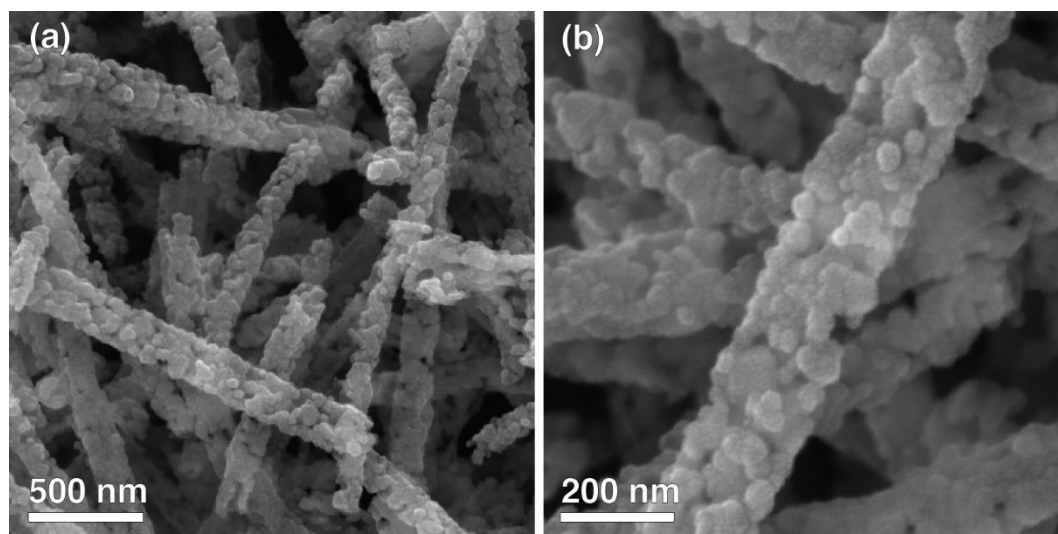
Slika 4.44. (a) Promena specifične kapacitivnosti praćena cikliziranjem simetričnog CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ superkondenzatora pri brzini promene napona od 50 mV s⁻¹, (b) Nikvistov dijagram snimljen u opsegu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz sa amplitudom od 5 mV (umetak: Nikvistov dijagram prikazan u užem impedansnom opsegu).

Slika 4.45 prikazuje ciklične voltamograme uređaja sa dve kompozitne elektrode pre i nakon 2000 uzastopnih voltametrijskih ciklusa punjenja/pražnjenja. Uočavaju se nešto niže gustine struje kompozitnih nanovlakana nakon 2000 ciklusa.



Slika 4.45. CV krive simetričnog CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ uređaja pre i posle cikliziranja pri brzini promene napona od 1 mV s⁻¹.

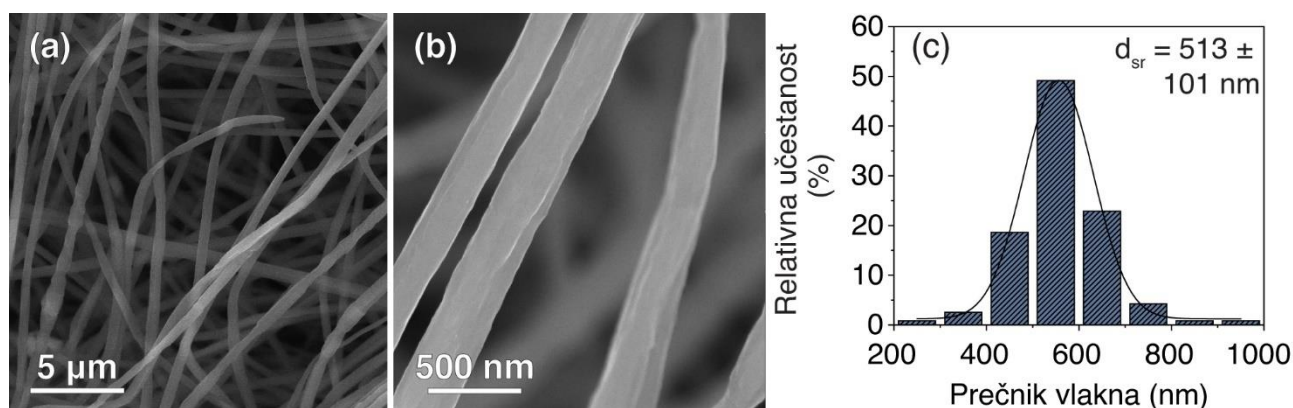
Slika 4.46 prikazuje morfologiju CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ vlakana nakon testa stabilnosti. Uočava se da su vlakna zadržala svoju strukturu sa spinelima na površini.



Slika 4.46. (a,b) FE–SEM mikrofotografije nanovlakana CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ na različitim uvećanjima nakon testa cikliziranja.

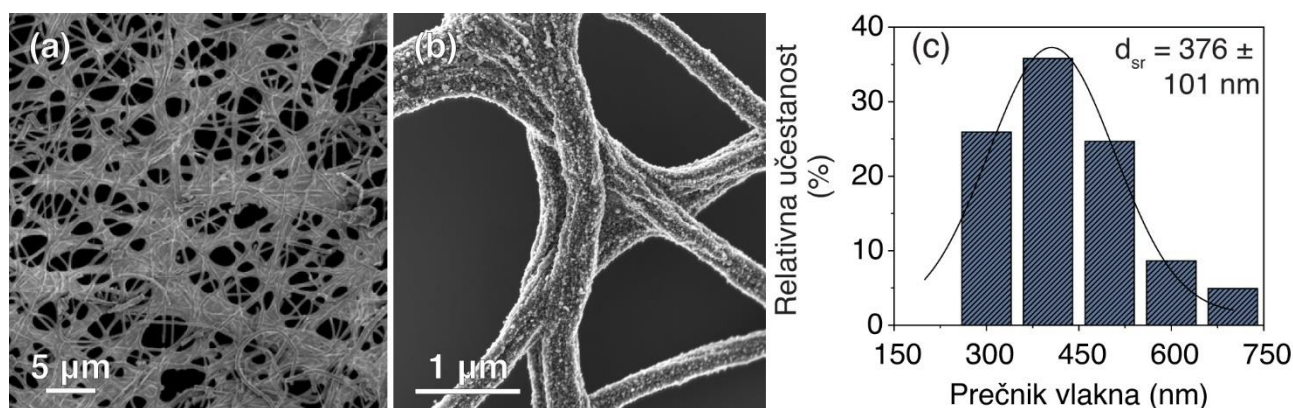
4.3. CNF@CoMn₂O₄ kompozitna nanovlakna

Slike 4.47a i b prikazuju FE–SEM mikrofotografije, različitih uvećanja, elektropredenih hibridnih nanovlakana sastavljenih od PAN–PVP polimerne blende i soli kobalt/mangan acetata sa molarnim odnosom soli od 1/2, respektivno. Hibridna nanovlakna imaju nasumičnu orijentaciju i tipičnu morfologiju sa glatkom površinom. Srednji prečnik nanovlakana iznosi 513 ± 101 nm, kao što je prikazano na histogramu sa raspodelom prečnika (slika 4.47c).



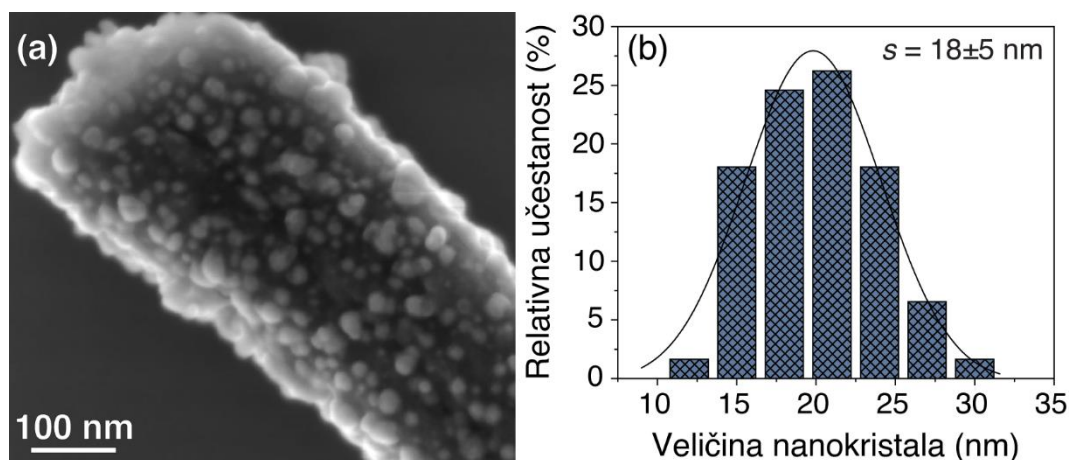
Slika 4.47. (a, b) FE–SEM mikrofotografije hibridnih elektropredenih nanovlakana sa molarnim odnosom soli Co/Mn = 1/2 pri različitim uvećanjima, (c) histogram raspodele prečnika nanovlakana.

Slike 4.48a,b prikazuju FE–SEM mikrofotografije, različitih uvećanja, kompozitnih CNF@CoMn₂O₄ nanovlakana, nakon kalcinacije na 600 °C u atmosferi argona. Primećen je veliki broj nanokristala spinela raspoređen na površini hibridnih nanovlakana. Na slici 4.48c dat je histogram sa raspodelom prečnika sa srednjim prečnikom od 376 ± 101 nm.



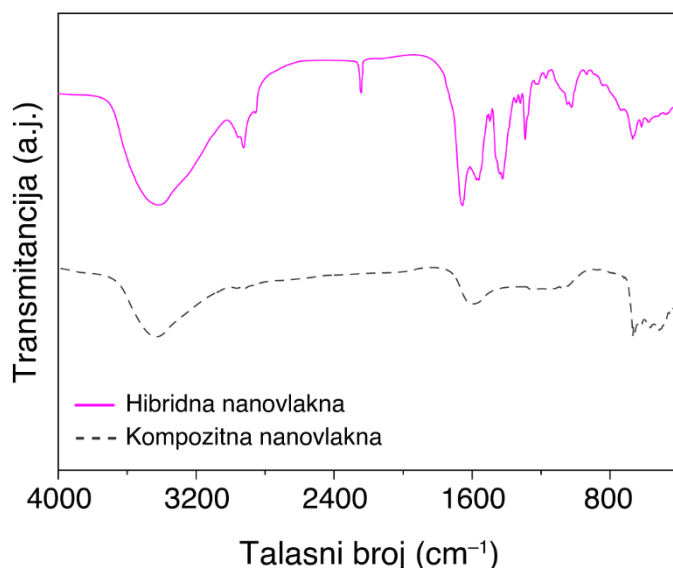
Slika 4.48. (a, b) FE–SEM mikrofotografije kompozitnih CNF@CoMn₂O₄ nanovlakana pri različitim uvećanjima, (c) histogram raspodele prečnika vlakana.

Slika 4.49a prikazuje FE–SEM mikrofotografiju kompozitnog nanovlakna sa jasno razdvojenim spinelnim nanokristalima. Analizom njihove veličine, određena je srednja vrednost od 18 ± 5 nm, što je prikazano na histogramu raspodele veličine (slika 4.49b).



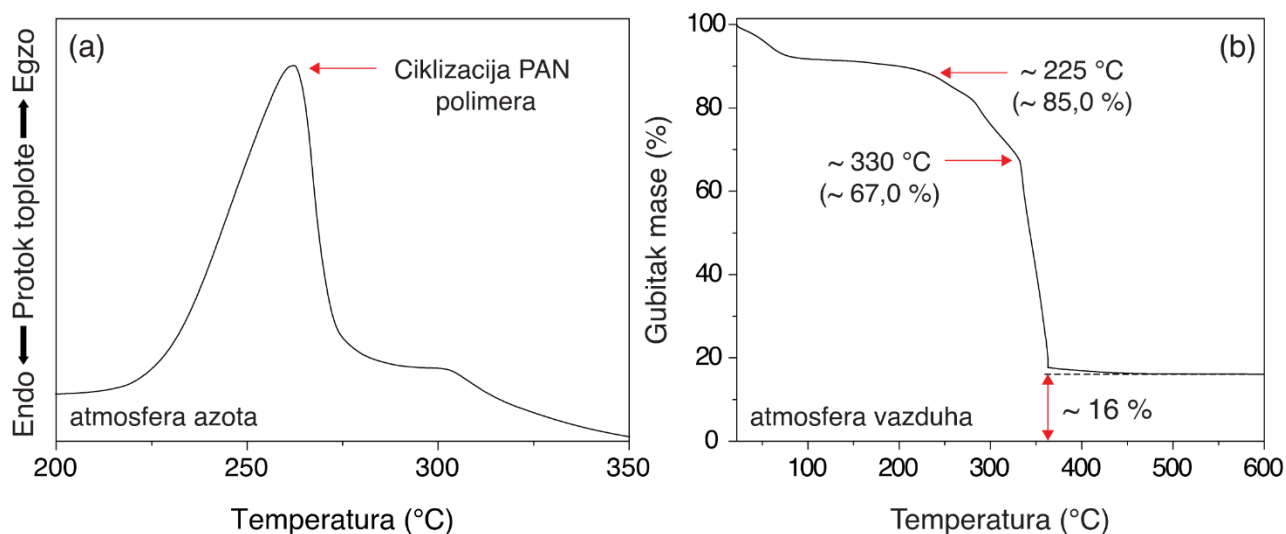
Slika 4.49. (a) FE–SEM mikrofotografija izolovanog kompozitnog CNF@CoMn₂O₄ nanovlakna sa (b) histogramom raspodele veličine nanokristala spinela na površini.

Slika 4.50 predstavlja poređenje FT–IR spektara elektropredenih hibridnih (pink linija) i CNF@CoMn₂O₄ kompozitnih nanovlakana (isprekidana crna linija). Spektri su dati u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . Karakteristični pikovi kod hibridnih nanovlakana se javljaju na 2243, 1656, 1440 i 1292 cm^{-1} , dok kod su kod kompozitnih nanovlakana karakteristični pikovi na 1600, 667, 617, 567 i 517 cm^{-1} .



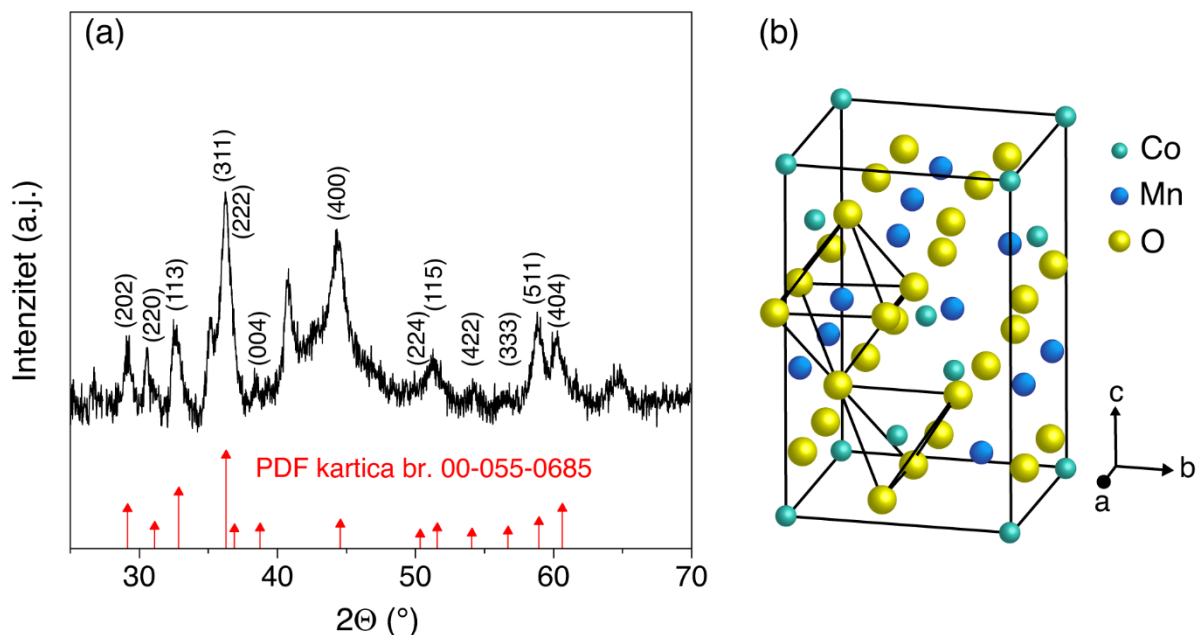
Slika 4.50. FT–IR spektri hibridnih elektropredenih (pink linija) i kompozitnih CNF@CoMn₂O₄ nanovlakana (crna isprekidana linija).

Slika 4.51a prikazuje DSC krivu hibridnih nanovlakana u atmosferi azota. Javlja se široki egzotermni pik na oko 262 °C. Slika 4.51b prikazuje TGA krivu hibridnih nanovlakana u atmosferi vazduha sa naznačenim karakterističnim temperaturama i gubitkom mase.



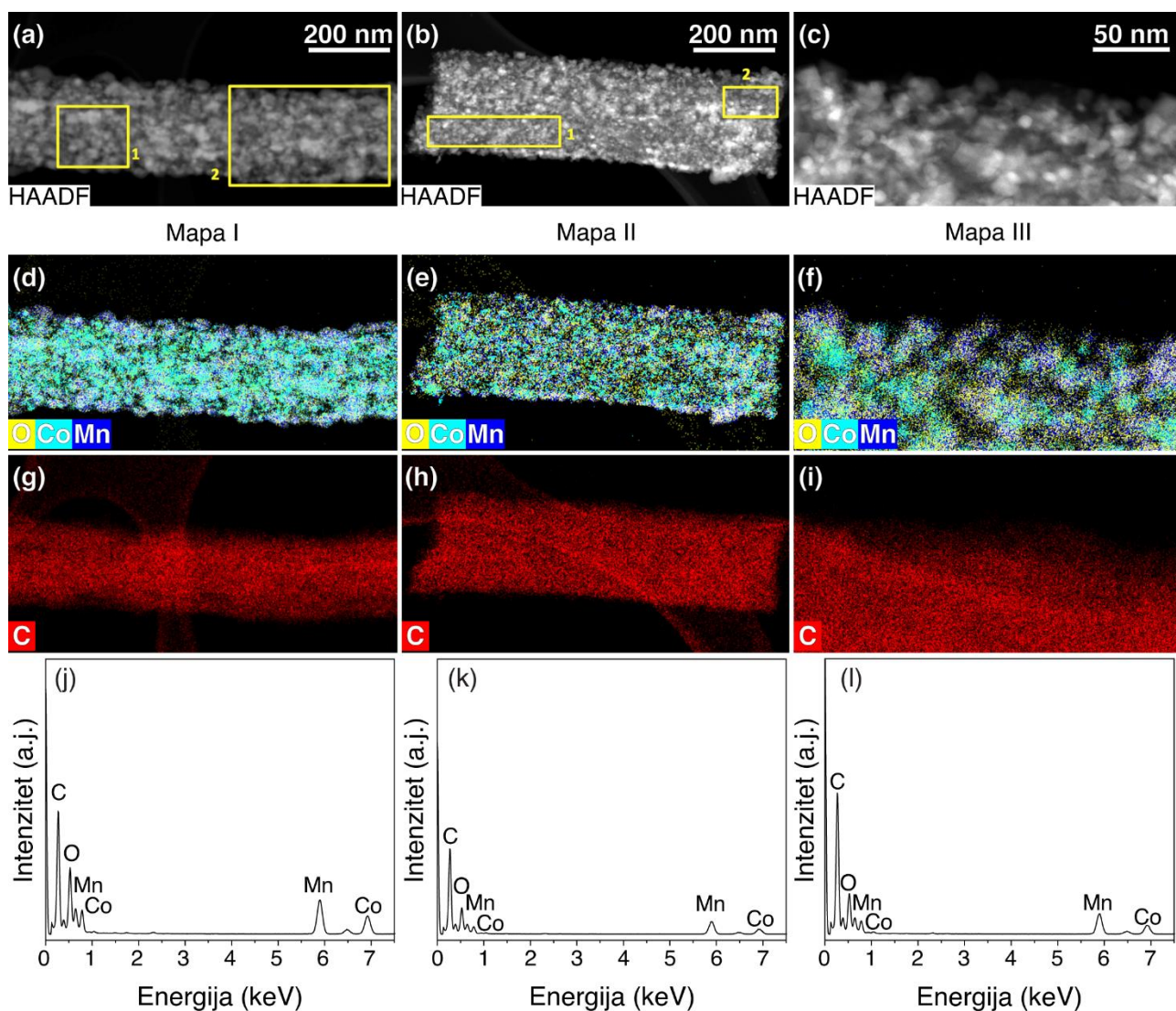
Slika 4.51. (a) DSC kriva hibridnih nanovlakana (Co/Mn = 1/2) u atmosferi azota, (b) TGA kriva hibridnih nanovlakana u atmosferi vazduha.

Slika 4.52a prikazuje difraktogram kompozitnih nanovlakana. Prikazane su odgovarajuće kristalne ravni za odgovarajuće položaje refleksija. Korišćenjem ovih podataka izračunata je srednja veličina nanokristala spinela od 18 nm. Na slici 4.52b je šematski prikazana tetragonalna jedinična ćelija CoMn_2O_4 spinela gde Co atomi (tirkizno obojeni) zauzimaju tetraedarska mesta, Mn atomi (plavo obojeni) oktaedarska mesta i O atomi (žuto obojeni).



Slika 4.52. (a) Difraktogram $\text{CNF@CoMn}_2\text{O}_4$ sa označenim refleksijama, upoređen sa referentnom PDF karticom za CoMn_2O_4 (crvene linije sa strelicama), (b) šematski prikazana tetragonalna jedinična ćelija CoMn_2O_4 spinela.

Slika 4.53 prikazuje HAADF STEM mikrofotografije kompozitnih nanovlakana sa raspodelom kombinovanih hemijskih elemenata na površini – kobalta (tirkizna boja), mangana (plava boja), kiseonika (žuta boja) i ugljenika (crvena boja). Odgovarajući EDS spektri su dobijeni analizom površina nanovlakana uokvirenih žutim pravougaonicima.



Slika 4.53. (a–c) HAADF STEM mikrofotografije kompozitnih CNF@CoMn₂O₄ nanovlakana sa odgovarajućim (d–f) EDS mapama raspodele elemenata – kiseonika (O), kobalta (Co) i mangana (Mn), kao i (g–i) ugljenika (C); (j–l) Prateći EDS spektri sa naznačenim prisutnim elementima.

Rezultati kvantitativne EDS analize sa masenim (mas.%) i atomskim (at.%) udelima i standardnom devijacijom (STD) su prikazani u tabelama 4.5, 4.6 i 4.7. Procenjen je atomski odnos O/(Mn+Co) od 1,21 (tabela 4.5, oblast 1), 1,22 (tabela 4.5, oblast 2), 1,46 (tabela 4.6, oblast 1), 1,30 (tabela 4.6, oblast 2) i 1,26 (tabela 4.7). Sve ove vrednosti odstupaju od teorijske vrednosti za spinel koji iznosi 1,33.

Tabela 4.5. EDS kvantitativna analiza kompozitnog CNF@CoMn₂O₄ nanovlakna (Mapa I, žuti pravougaonici 1 i 2).

Oblast 1	mas.%	STD	at.%	STD
O	13,8	1,4	16,0	1,6
Mn	23,0	2,3	7,8	0,8
Co	17,2	1,8	5,4	0,6
Oblast 2	mas.%	STD	at.%	STD
O	14,1	1,4	16,6	1,6
Mn	24,3	2,4	8,3	0,8
Co	16,7	1,7	5,3	0,5

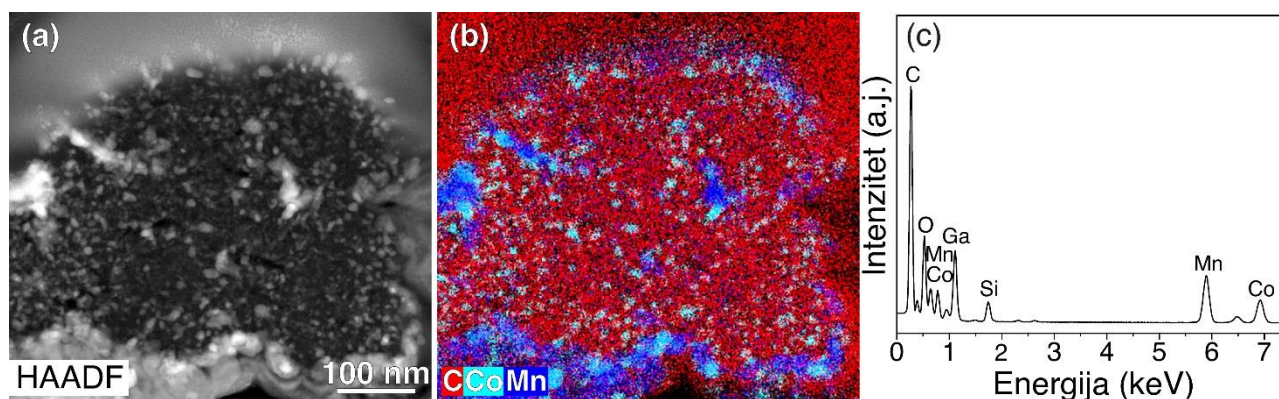
Tabela 4.6. EDS kvantitativna analiza kompozitnog CNF@CoMn₂O₄ nanovlakna (Mapa II, žuti pravougaonici 1 i 2).

Oblast 1	mas.%	STD	at.%	STD
O	10,2	1,2	9,8	1,2
Mn	16,9	1,9	4,7	0,5
Co	7,7	1,1	2,0	0,3
Oblast 2	mas.%	STD	at.%	STD
O	9,4	1,4	9,0	1,3
Mn	17,4	2,3	4,9	0,6
Co	7,8	1,4	2,0	0,4

Tabela 4.7. EDS kvantitativna analiza kompozitnog CNF@CoMn₂O₄ nanovlakna (Mapa III).

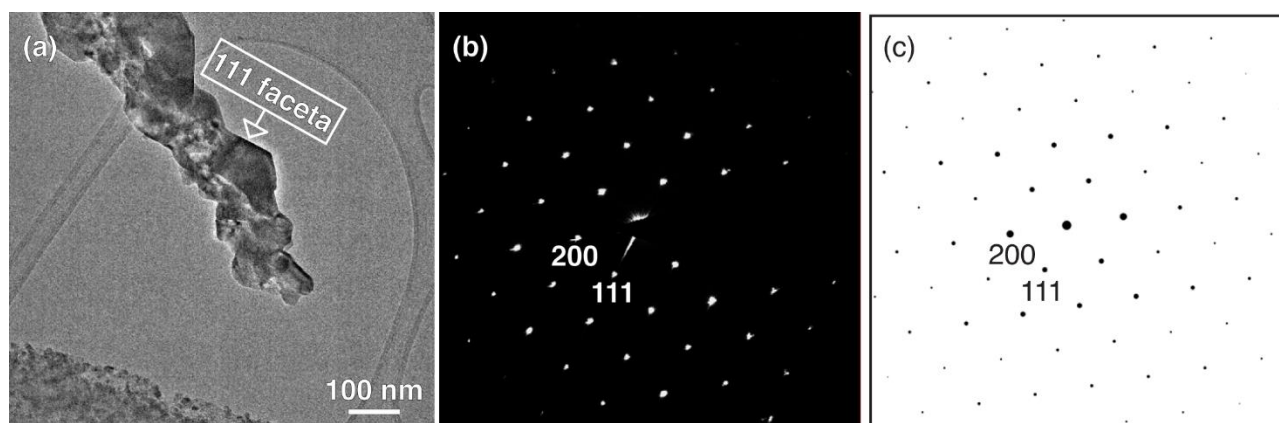
	mas.%	STD	at.%	STD
O	10,2	1,0	10,1	1,0
Mn	18,6	1,8	5,4	0,5
Co	9,7	1,0	2,6	0,3

Slike 4.54a,b prikazuju STEM HAADF mikrofotografije poprečnog preseka kompozitnog nanovlakna sa odgovarajućom mapom raspodele C/Co/Mn elemenata dobijenu EDS analizom. Slika 4.54c prikazuje EDS spektar sa navedenim elementima prisutnim u poprečnom preseku.



Slika 4.54. STEM HAADF mikrofotografija poprečnog preseka CNF@CoMn₂O₄; (b) odgovarajuća EDS mapa raspodele elemenata C (crvena), Co (tirkizna) i Mn (plava); (c) EDS spektar.

Slika 4.55a prikazuje CTEM mikrofotografiju kompozitnog nanovlakna. Elektronska difrakcija snimljena blizu [0 -1 1] zone ose kristala (slika 4.55b), čija je (111) faceta prikazana strelicom na slici 4.55a, odgovara simuliranoj elektronskoj difrakciji (slika 4.55c) kubnog MnO, (225) *Fm3m* u [0 -1 1] zoni ose, posmatrano iz (111) i (200) refleksija.



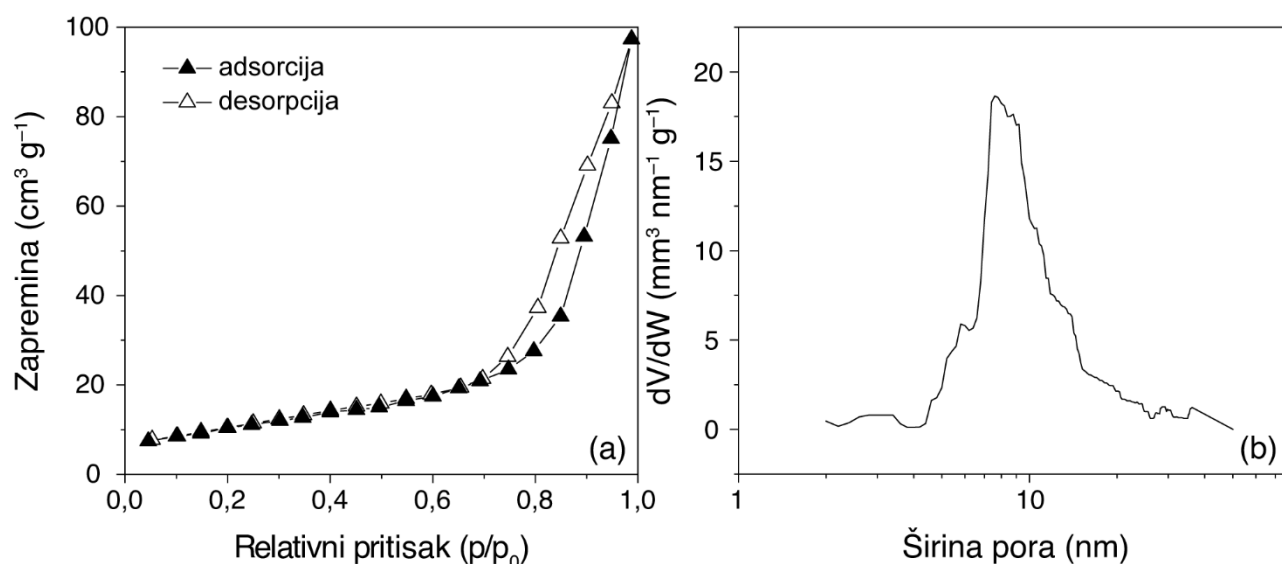
Slika 4.55. (a) CTEM mikrofotografija izolovanog CNF@CoMn₂O₄ kompozitnog nanovlakna sa posmatranom (111) facetom nanokristala; (b) difrakcija dobijenog nanokristala; (c) simulirani podaci kubne MnO strukture, prostorna grupa (225) *Fm3m*.

Tabela 4.8 prikazuje rezultate EDS kvantitativne analize nanokristala sa naznačenom (111) facetom. Ova analiza pokazuje da je at.% odnos Mn:O oko 1:1.

Tabela 4.8. EDS kvantitativna analiza nanokristala prisutnih u CNF@CoMn₂O₄ nanovlaknima.

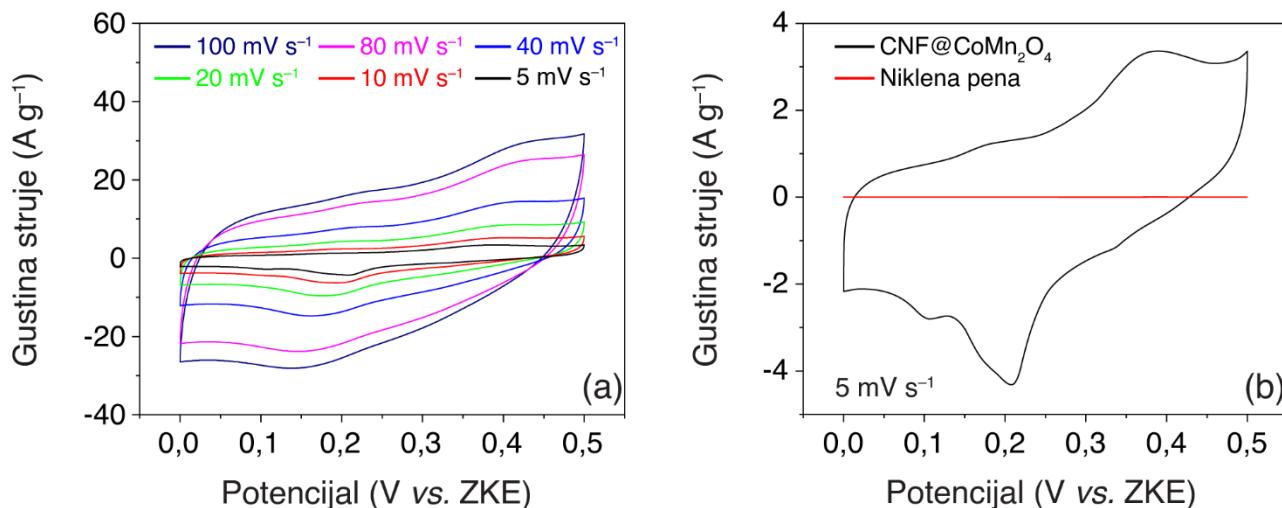
	mas.%	STD	at.%	STD
O	23,0	2,9	50,9	6,4
Mn	66,8	7,3	43,0	4,7
Co	10,1	1,9	6,1	1,1

Slika 4.56a prikazuje izoterme adsorpcije/desorpcije N₂ sa karakterističnim histerezisom (tip IV) mezoporoznih materijala. Izračunata BET površina kompozitnih nanovlakana CNF@CoMn₂O₄ je oko 40 m² g⁻¹ sa ukupnom zapreminom pora od 0,132 cm³ g⁻¹. Slika 4.56b prikazuje veličinu i raspodelu pora, pri čemu je najveći udeo prečnika u opsegu od 6 do 10 nm.



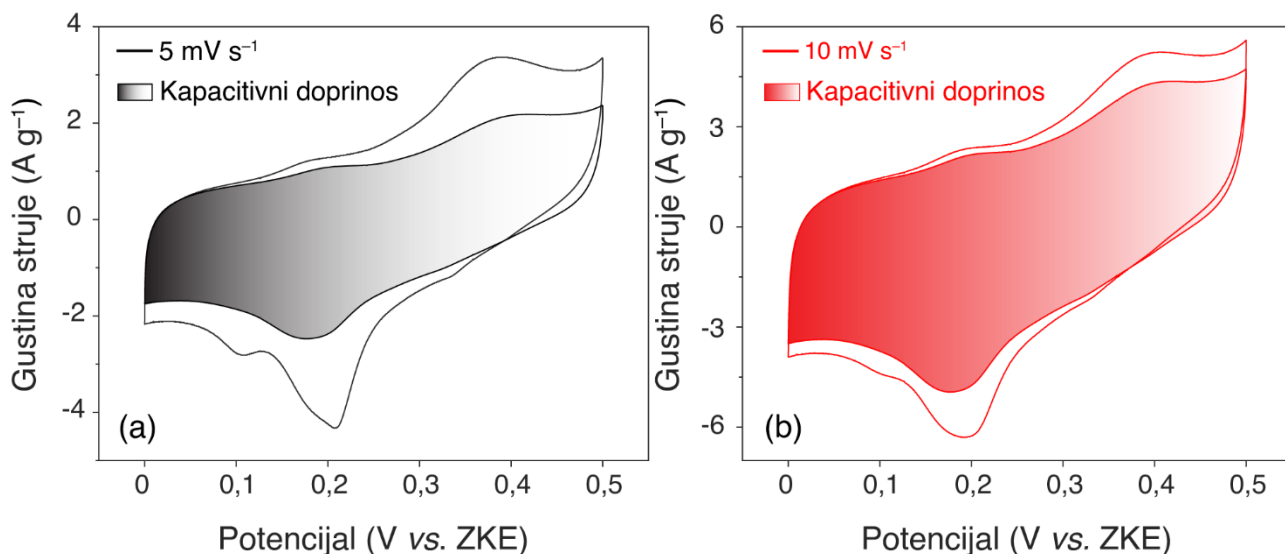
Slika 4.56. (a) Izoterme adsorpcije/desorpcije u atmosferi azota sa odgovarajućom (b) raspodelom veličine pora za CNF@CoMn₂O₄ kompozitna nanovlakna.

Slika 4.57a prikazuje CV krive na različitim brzinama promene potencijala u 3E elektrohemijском sistemu. Kompozitna nanovlakna su ispitana u opsegu potencijala od 0 do 0,5 V vs. ZKE u 1M KOH vodenom rastvoru. Krive imaju karakterističan oblik sa širokim anodnim pikovima u opsegu potencijala između 0,39 i 0,43 V vs. ZKE i odgovarajućim katodnim pikovima između 0,15 i 0,32 V vs. ZKE. Voltametrijska struja niklene pene je zanemarljiva u poređenju sa kompozitnim nanovlanknima, kao što je prikazano na slici 4.57b.



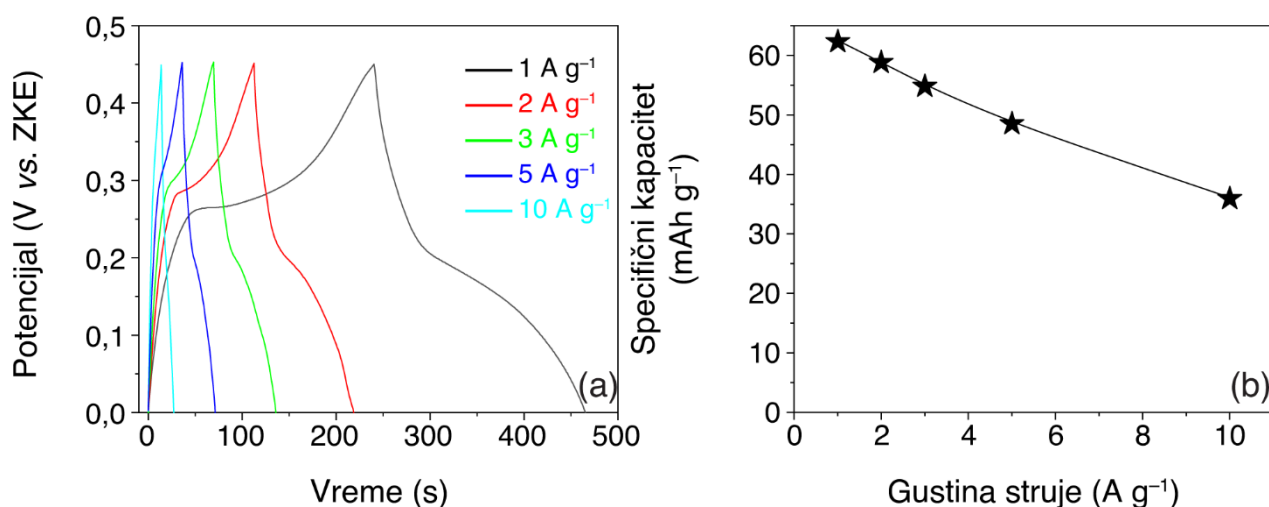
Slika 4.57. (a) CV krive CNF@CoMn₂O₄ kompozitne elektrode u 1M KOH pri različitim brzinama promene potencijala (označeno različitim bojama na slici), (b) CV krive kompozitnih nanovlakana (crna), i niklene pena (crvena) pri brzini od 5 mV s⁻¹.

Slika 4.58 prikazuje CV krive za CNF@CoMn₂O₄ elektrodu sa razdvojenim kapacitivnim doprinosom u ukupnoj voltametrijskoj struji prema Dunn-ovoj metodi, pri čemu obojene oblasti predstavljaju kapacitivnu struju, čiji udeli iznose oko 71,7 i 86,4% na 5 i 10 mV s⁻¹, respektivno, u ukupnom skladištenju naelektrisanja.



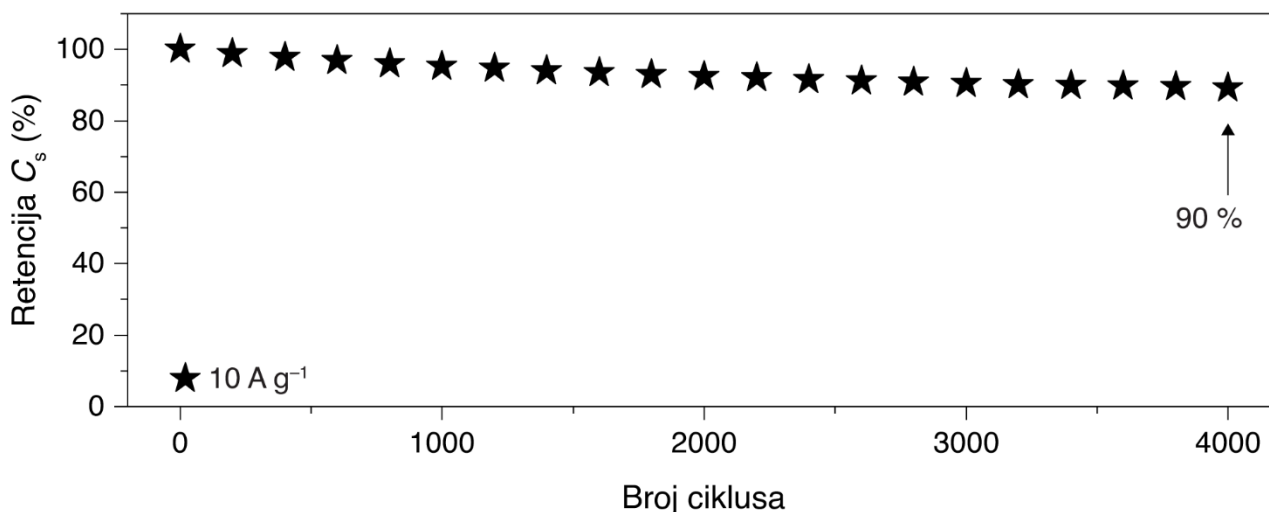
Slika 4.58. (a,b) Dekonvolucija kapacitivnog doprinosa u ukupnom naelektrisanju uskladištenom u kompozitnim CNF@CoMn₂O₄ nanovlanknima pri različitim brzinama promene potencijala od 5 i 10 mV s⁻¹.

Slika 4.59a prikazuje GCD krive kompozitnih nanovlakana pri različitim gustinama struje, označenim unutar slike. Tipične krive sa definisanim platoima potencijala se uočavaju posebno pri niskim gustinama struje. Slika 4.59b prikazuje zavisnost specifičnog kapaciteta od gustine struje, gde je dostignuta maksimalna vrednost od 62 mAh g^{-1} na gustini struje od 1 A g^{-1} .



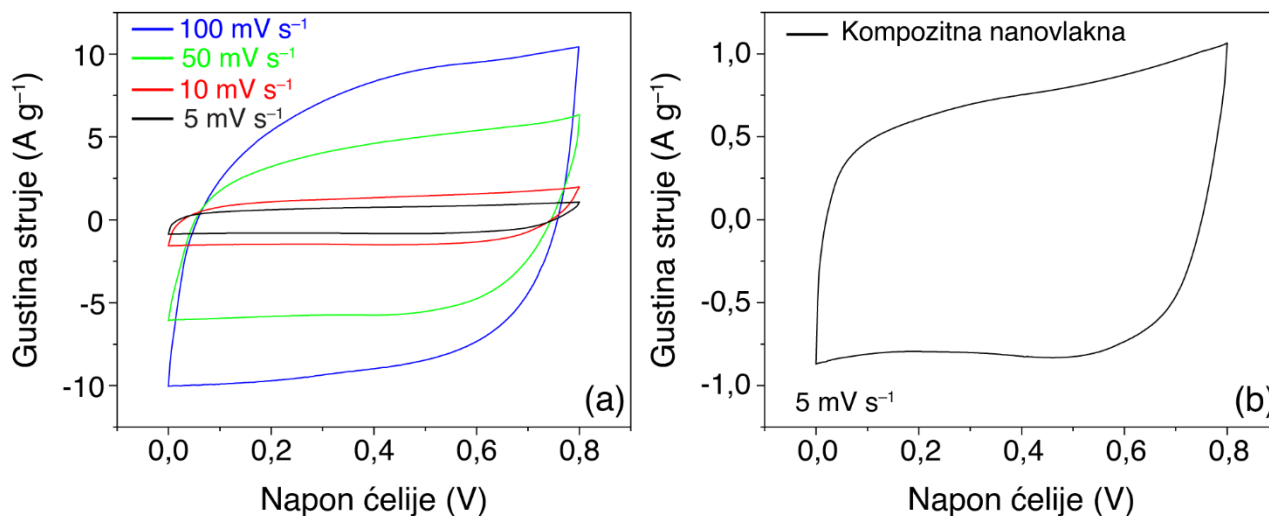
Slika 4.59. (a) Krive punjenja/pražnjenja CNF@CoMn₂O₄ kompozitnih nanovlakana pri različitim gustinama struje, (b) zavisnost specifičnog kapaciteta sa gustinom struje.

Slika 4.60 prikazuje elektrohemijску stabilnost kompozitne elektrode nakon 4000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja na 10 A g^{-1} i koja iznosi 90%.



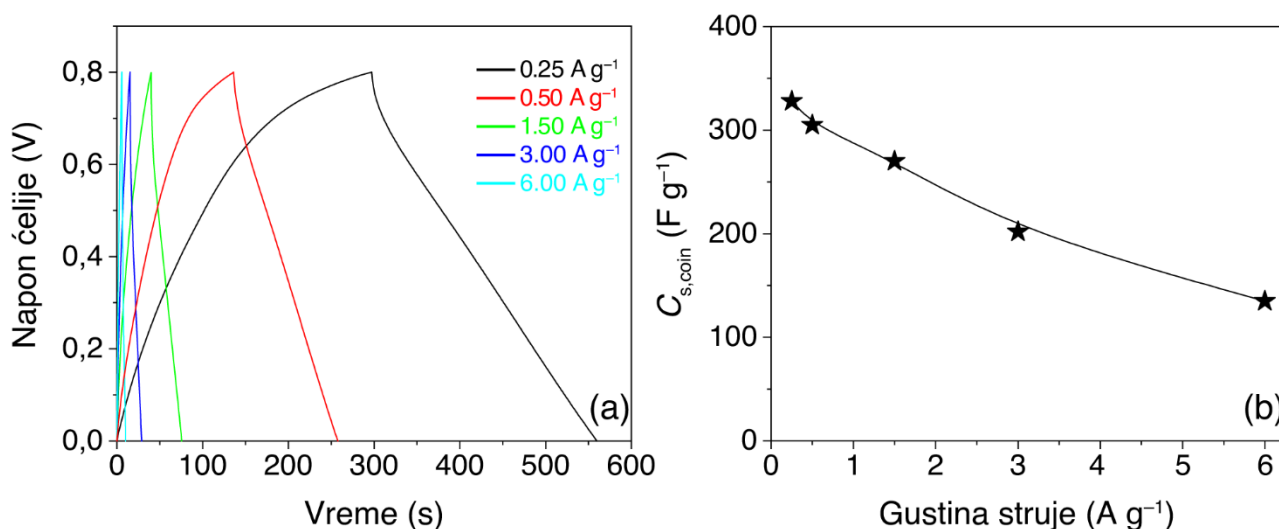
Slika 4.60. Stabilnost kompozitnih CNF@CoMn₂O₄ nanovlakana koji su ciklizirani na gustini struje od 10 A g^{-1} .

Slika 4.61a prikazuje CV krive u simetričnom dvoelektrodnom CNF@CoMn₂O₄ sistemu na različitim brzinama promene napona. Krive poseduju kvazi-pravougaoni oblik u alkalnoj sredini, što je vidljivo i pri niskim brzinama promene napona (slika 4.61b).



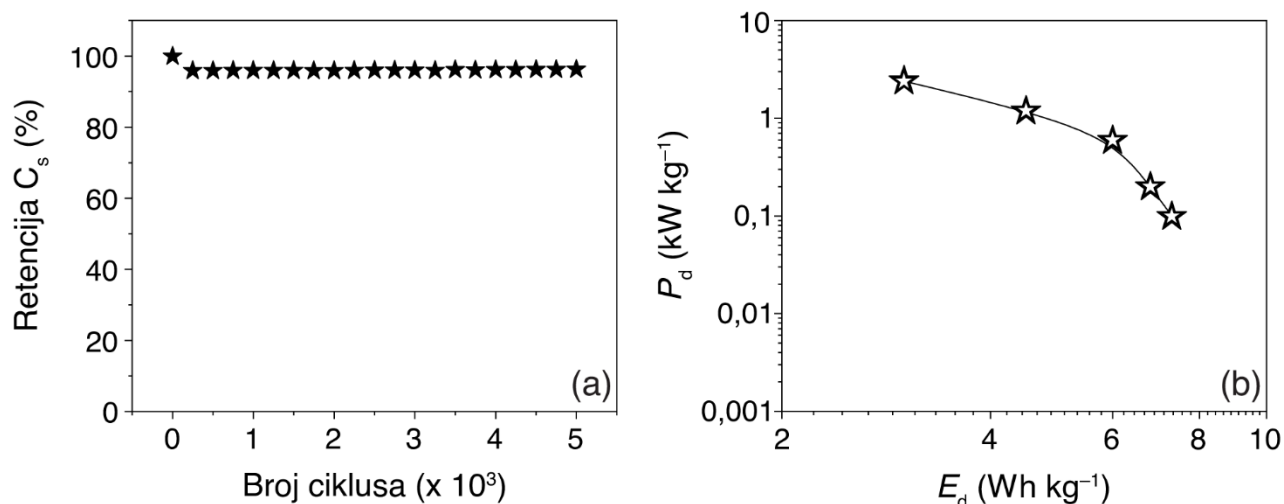
Slika 4.61. Elektrohemijska svojstva simetričnog superkondenzatora na bazi CNF@CoMn₂O₄ kompozitnih nanovlakana. (a) CV krive pri različitim brzinama promene napona (prikazano na slici), (b) CV kriva pri brzini promene napona od 5 mV s⁻¹.

GCD krive, snimljene pri različitim gustinama struje, u opsegu napona od 0,0 do 0,8V su prikazane na slici 4.62a. Blago iskrivljeni trouglasti oblik je posebno izražen pri veoma niskoj gustini struje od 0,25 A g⁻¹. Slika 4.62b prikazuje zavisnost specifične kapacitivnosti od gustine struje pražnjenja. Maksimalnu vrednost od 329 F g⁻¹ superkondenzator na bazi CNF@CoMn₂O₄ kompozitnih nanovlakana dostiže pri gustini struje od 0,25 A g⁻¹. Kada se gustina struje poveća 24 puta, kompozitna vlakna i dalje pokazuju relativno visoku kapacitivnost od 135 F g⁻¹.



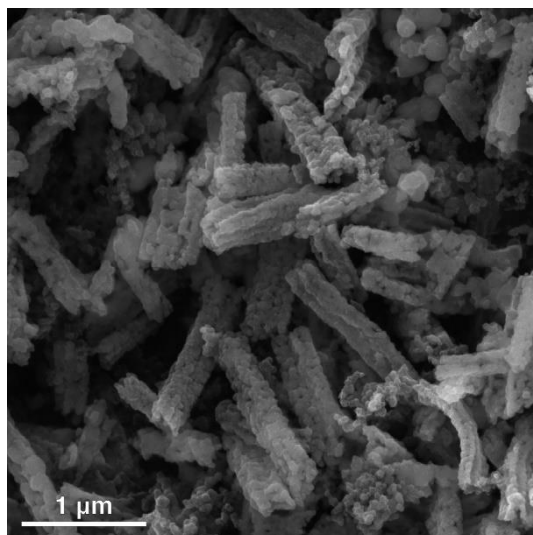
Slika 4.62. (a) Krive punjenja/pražnjenja simetričnog CNF@CoMn₂O₄ superkondenzatora pri različitim gustinama struje (označeno unutar slike), (b) zavisnost kapacitivnosti od gustine struje.

Slika 4.63a prikazuje zavisnost kapacitivnosti uređaja sa dve kompozitne elektrode od broja ciklusa pri brzini promene napona od 100 mV s^{-1} . Nakon 5000 uzastopnih voltametrijskih ciklusa u opsegu od 0 do 0,8V, specifična kapacitivnost je iznosila 96,3%. Procenjuje se da je maksimalna gustina energije oko $7,3 \text{ W h kg}^{-1}$ pri gustini snage $0,1 \text{ kW kg}^{-1}$. Pri gustini snage od $2,4 \text{ kW kg}^{-1}$, dobijena je relativno visoka gustina energije od $3,0 \text{ Wh kg}^{-1}$.



Slika 4.63. (a) Promena specifične kapacitivnosti simetričnog CNF@CoMn₂O₄ superkondenzatora u funkciji od ciklusa punjenja/pražnjenja pri brzini promene napona od 100 mV s^{-1} , (b) Ragonov dijagram.

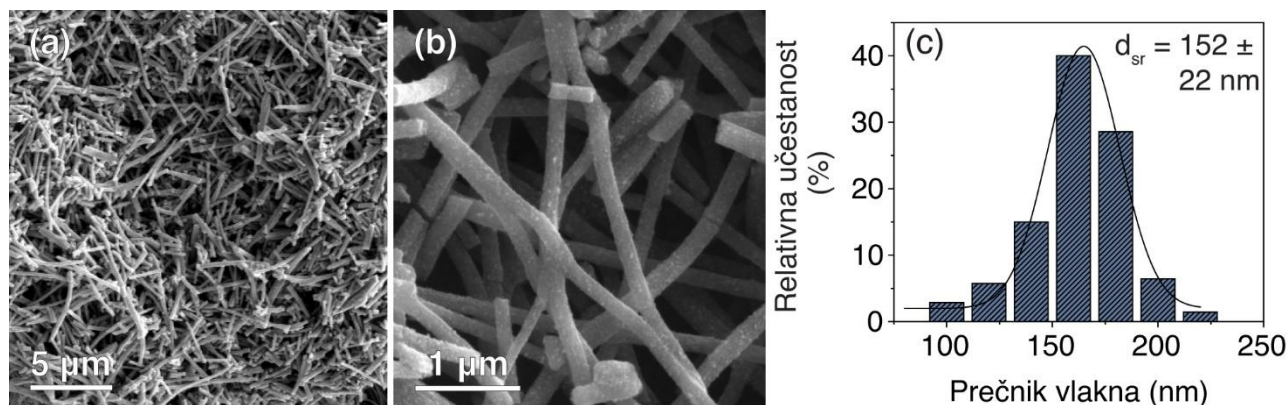
Slika 4.64 prikazuje FE–SEM mikrofotografiju kompozitne CNF@CoMn₂O₄ elektrode nakon 5000 uzastopnih voltametrijskih ciklusa punjenja/pražnjenja, pri čemu nanovlakna pokazuju mehanički integritet jer zadržavaju svoju strukturu.



Slika 4.64. FE–SEM mikrofotografija CNF@CoMn₂O₄ kompozitne elektrode nakon testa stabilnosti u 2E sistemu.

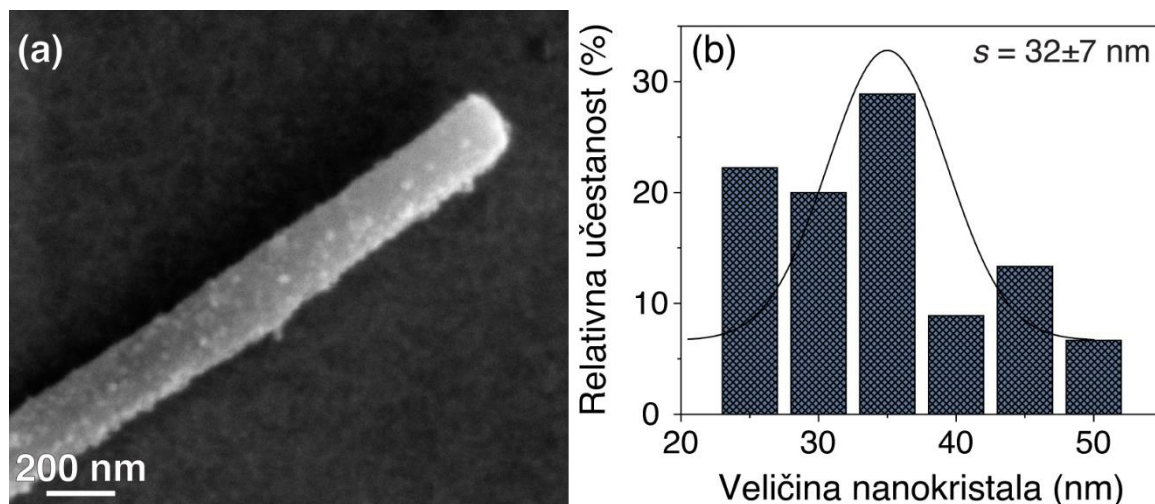
4.4. CNF@Co₂MnO₄ kompozitna nanovlakna

Slike 4.65a i b prikazuju FE–SEM mikrofotografije, različitih uvećanja, kompozitnih nanovlakana na bazi PAN–PVP polimera i soli kobalt/mangan acetata sa molarnim odnosom 2/1, respektivno. Nasumično orijentisana ugljenična nanovlakna po čijoj površini su raspoređeni nanokristali spinela imaju srednji prečnik od 152 ± 22 nm, kao što je prikazano na histogramu raspodele prečnika (slika 4.65c).



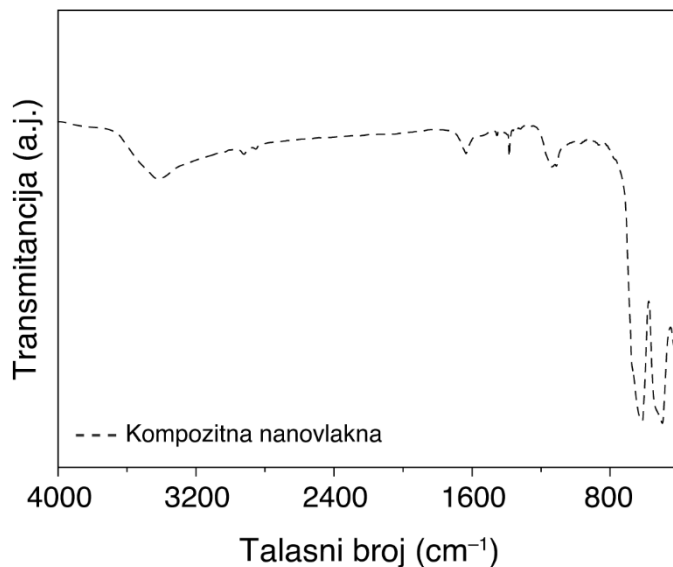
Slika 4.65. (a, b) FE–SEM mikrofotografije kompozitnih CNF@Co₂MnO₄ nanovlakana pri različitim uvećanjima, (c) histogram raspodele prečnika nanovlakana.

Slika 4.66a prikazuje FE–SEM mikrofotografiju kompozitnog nanovlakna sa vidljivim spinelnim nanokristalima na površini. Analizom veličine, određena je srednja vrednost od 32 ± 7 nm, što je prikazano na slici 4.66b.



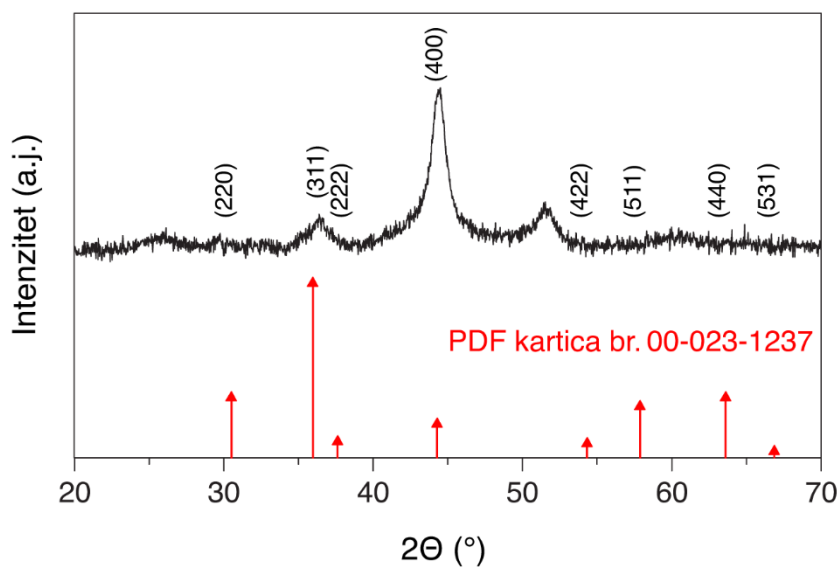
Slika 4.66. (a) FE–SEM mikrofotografija kompozitnog CNF@Co₂MnO₄ nanovlakna, (b) histogram raspodele veličine nanokristala spinela na površini.

Slika 4.67 predstavlja FT–IR spektar kompozitnih nanovlakana (isprekidana crna linija). Najizraženiji pikovi se javljaju na niskim vrednostima talasnih brojeva od 617 i 496 cm^{-1} , respektivno.



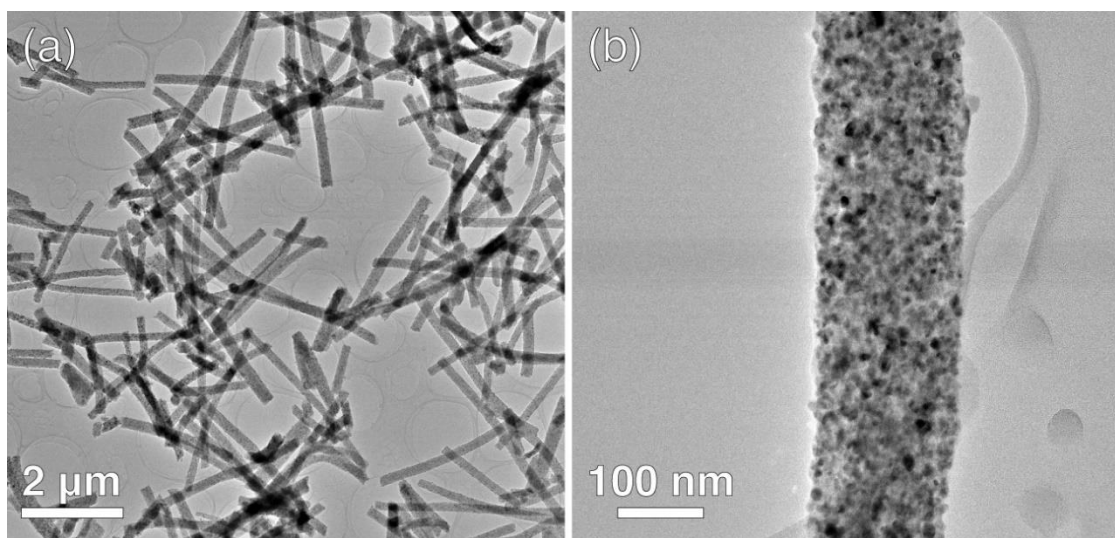
Slika 4.67. FT–IR spektar CNF@Co₂MnO₄ kompozitnih nanovlakana.

Slika 4.68 prikazuje difraktogram kompozitnih nanovlakana CNF@Co₂MnO₄. Prikazane su kristalne ravni za odgovarajuće položaje refleksija za Co₂MnO₄. Najintenzivniji pikovi na oko 44° i 52° odgovaraju elementarnom metalnom kobaltu (PDF 00–001–1255).



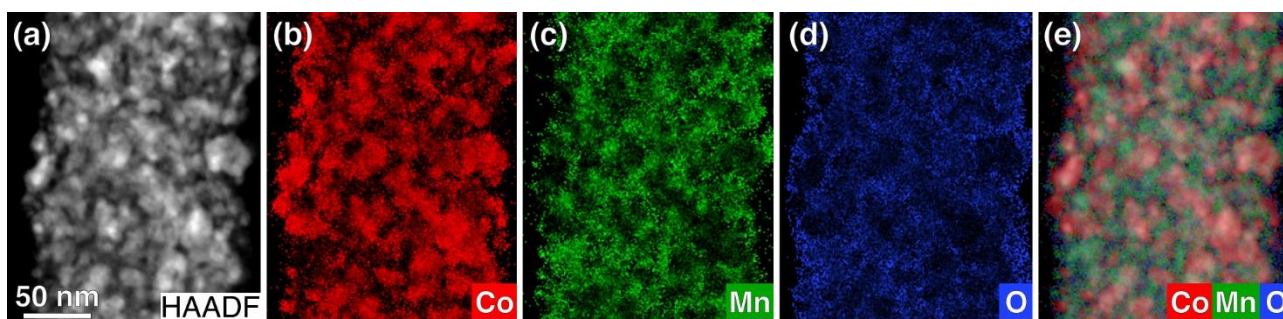
Slika 4.68. Difraktogram CNF@Co₂MnO₄ kompozitnih nanovlakana upoređen sa referentnom PDF karticom br. 00–023–1237 (Co₂MnO₄ spinelna faza).

Slika 4.69 prikazuje CTEM mikrofotografije kompozitnih nanovlakana.



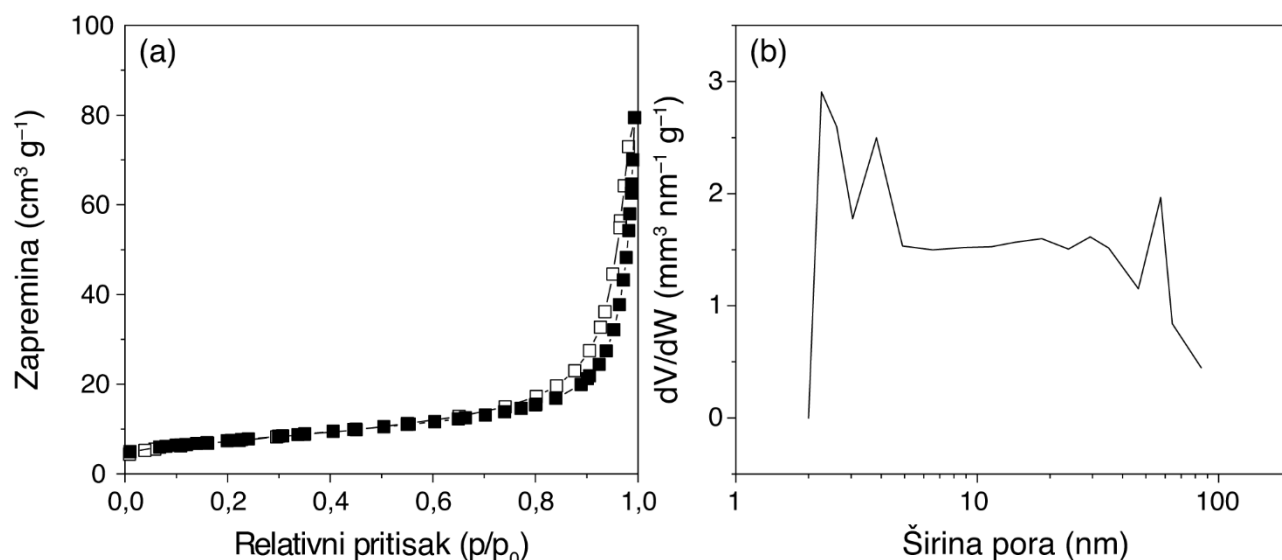
Slika 4.69. (a,b) CTEM mikrofotografije kompozitnih nanovlakana CNF@Co₂MnO₄ na različitim uvećanjima.

Slika 4.70 prikazuje HAADF STEM mikrofotografije kompozitnih nanovlakana sa raspodelom hemijskih elemenata na površini – kobalta (crvena boja), mangana (zelena boja), kiseonika (plava boja) i kombinovana mapa svih hemijskih elemenata.



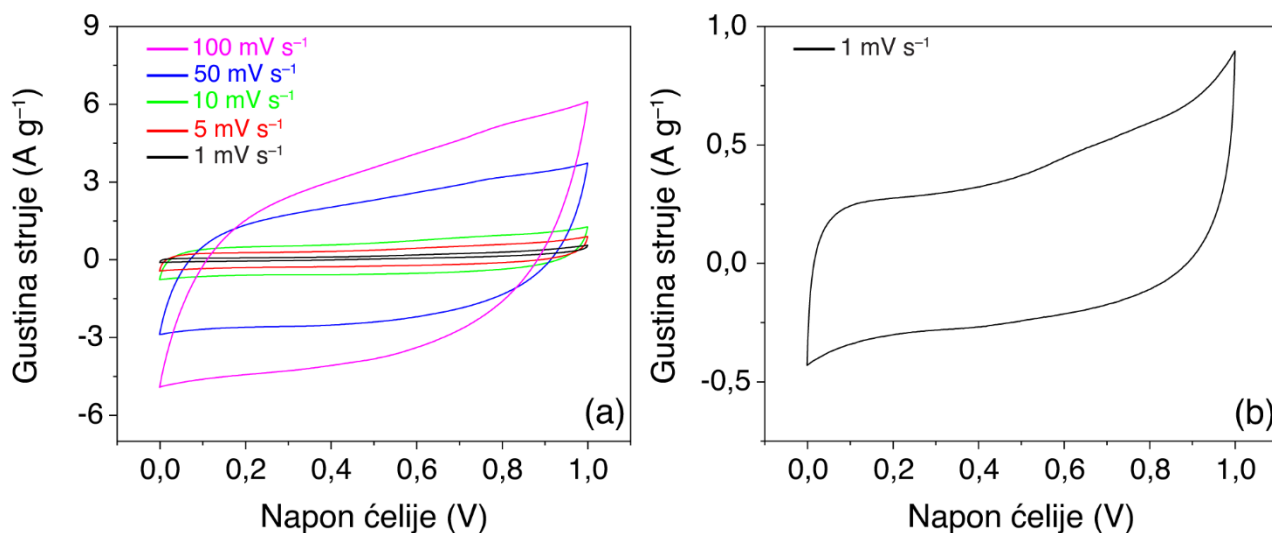
Slika 4.70. HAADF STEM mikrofotografija kompozitnih CNF@Co₂MnO₄ nanovlakana sa odgovarajućim EDS mapama raspodele elemenata – (b) kobalta, (c) mangana, (d) kiseonika i (e) kombinovanih hemijskih elemenata.

Slika 4.71 prikazuje izoterme adsorpcije/desorpcije N_2 sa karakterističnim oblikom histereza za mezoporozne materijale. Izračunata BET površina kompozitnih nanovlakana je oko $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sa ukupnom zapreminom pora od $0,113 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Slika 4.71b prikazuje veličinu i raspodelu pora, pri čemu najveći deo zapremine zauzimaju pore sa prečnikom od oko 29 nm.



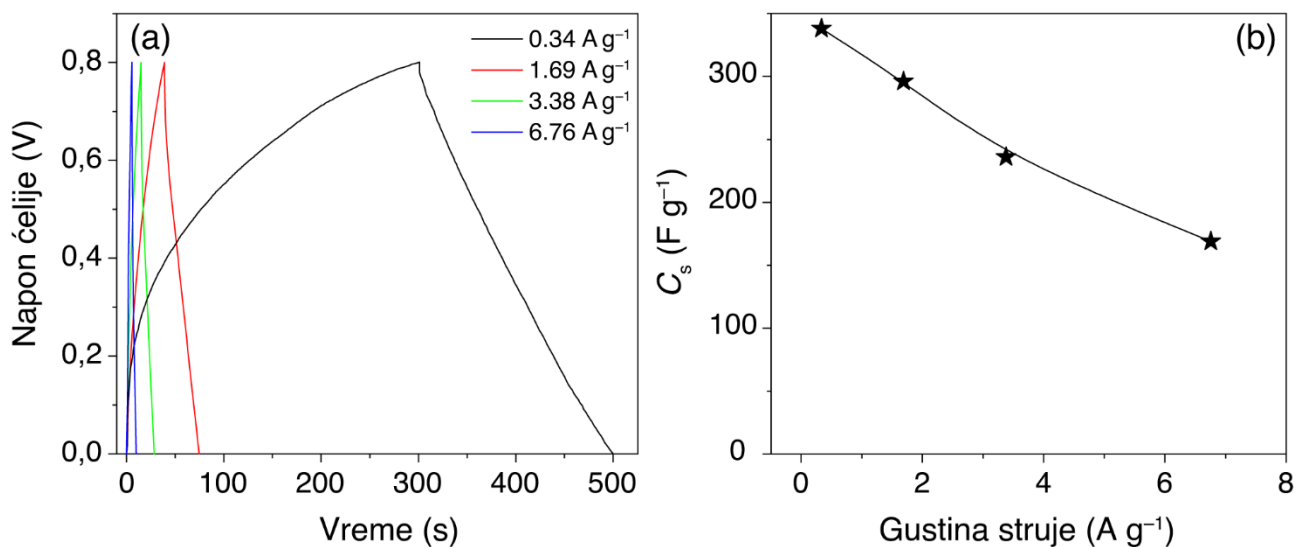
Slika 4.71. (a) Izoterme adsorpcije/desorpcije u atmosferi azota sa odgovarajućom (b) raspodelom veličine pora za CNF@Co₂MnO₄ kompozitna nanovlakna.

Slika 4.72a prikazuje CV krive za simetrični uređaj sa dve kompozitne elektrode na različitim brzinama promene napona (označeno na slici). Krive poseduju kvazi-pravougaoni oblik u alkalnoj sredini, sa većim odstupanjem pri niskim brzinama promene napona, posebno izraženo na naponima iznad 0,8V (slika 4.72b).



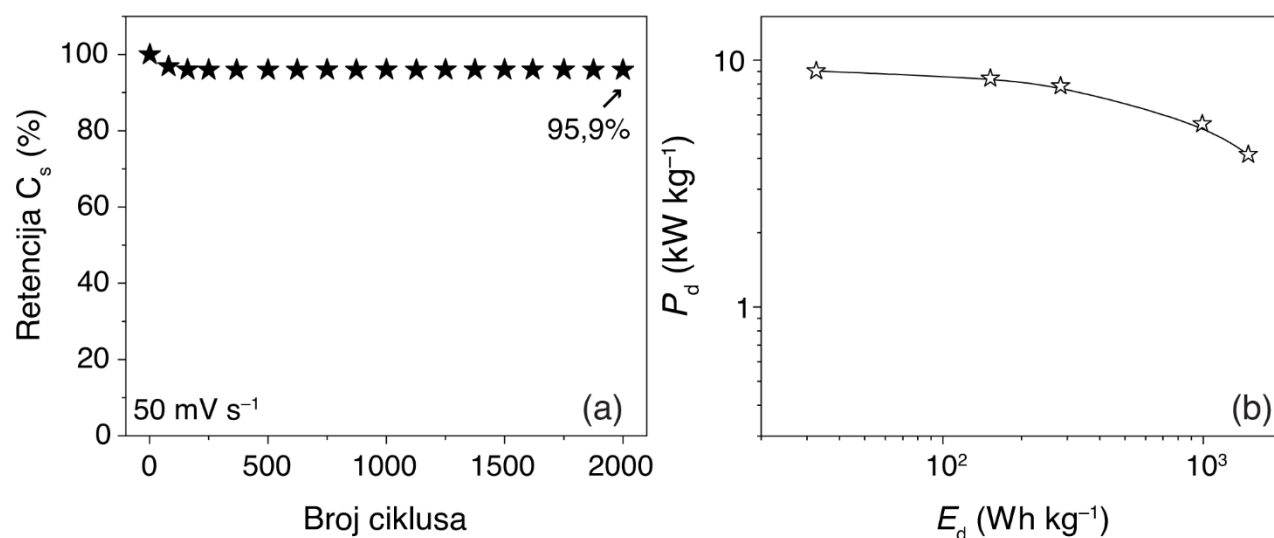
Slika 4.72. CV krive superkondenzatora sa dve CNF@Co₂MnO₄ kompozitne elektrode na (a) različitim brzinama promene napona, (b) brzini od 1 mV s^{-1} .

Na slici 4.73 su prikazane GCD krive za dvoelektrodni sistem na bazi kompozitnih nanovlakana pri različitim gustinama struje, u opsegu napona od 0,0 do 0,8V. Iskrivljeni trouglasti oblik je posebno izražen pri punjenju na niskoj gustini struje od $0,34 \text{ A g}^{-1}$. Slika 4.73b prikazuje zavisnost specifične kapacitivnosti od gustine struje pražnjenja. Maksimalnu vrednost od 338 F g^{-1} superkondenzator dostiže pri gustini struje od $0,34 \text{ A g}^{-1}$. Kada se gustina struje poveća, sistem sa kompozitnim nanovlaknima i dalje pokazuje visoku kapacitivnost od 169 F g^{-1} .



Slika 4.73. (a) GCD krive za CNF@Co₂MnO₄ superkondenzator na različitim gustinama struje označenim na slici, (b) zavisnost specifične kapacitivnosti elektrode od gustine struje.

Slika 4.74 prikazuje dijagram stabilnost i Ragonov dijagram za CNF@Co₂MnO₄ uređaj. Nakon 2000 uzastopnih voltametrijskih ciklusa punjenja/pražnjenja na 50 mV s^{-1} , u opsegu od 0 do 0,8V, stabilnost iznosi 95,9%. Vrednosti gustine energije i snage su izračunate na osnovu CV krivih. Dostiže se gustina energije od 9 Wh kg^{-1} , pri gustini snage od $32,5 \text{ W kg}^{-1}$, dok pri gustini snage od oko $1,5 \text{ kW kg}^{-1}$, gustina energije iznosi $4,1 \text{ Wh kg}^{-1}$.



Slika 4.74. (a) Stabilnost simetričnog CNF@Co₂MnO₄ superkondenzatora nakon voltametrijskih 2000 ciklusa, (b) Ragonov dijagram.

5. DISKUSIJA REZULTATA

5.1. Ugljenična nanovlakna i ugljenična nanovlakna dopirana kobaltom

Kontinualna ugljenična nanovlakna na bazi PAN i PAN–PVP blende polimera, čija je struktura prikazana na FE–SEM mikrofotografijama na slici 4.1, imaju tipičan prečnik u opsegu od 200 do 300 nm, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za ugljenična nanovlakna datim u tabeli 2.2. Za razliku od čistog PAN polimera, u blendi dolazi do razdvajanja faza, usled razlike u površinskom naelektrisanju, viskoznosti i elastičnim svojstvima dva polimera *itd* [184]. Nakon termičkog tretmana i degradacije PVP polimera, ugljenična nanovlakna imaju manji prečnik i razvijeniju poroznu strukturu u odnosu na ugljenična nanovlakna dobijena transformacijom PAN polimera. Ovako pripremljena nanovlakna su samonosivi materijali, kako je prikazano na slici 4.2c, koji mogu direktno da se koriste kao elektrode u uređajima za skladištenje energije. Pored upotrebe komercijalno dostupnih polimera, uspešno su sintetisane i čestice PAN polimera, koje su termičkim tretmanom prevedene u ugljenične čestice, čija je struktura po etapama procesiranja prikazana FE–SEM mikrofotografijama na slici 4.3. Reakcija polimerizacije je kontrolisana ^1H NMR spektroskopijom, koja je pokazala karakteristične pikove za $-\text{CH}-$ i $-\text{CH}_2-$ funkcionalne grupe [185].

Inkorporiranjem metalnog kobalta u ugljenična nanovlakna, zadržava se struktura nanovlakana, prikazana na slici 4.5, na čijoj su površini vidljivi nanokristali kobalta sa procenjenom prosečnom veličinom od 22 nm. Nije narušen mehanički integritet nanovlakana, što je prikazano na slici 4.7c. HAADF–STEM–EDS analiza je pokazala uniformnu raspodelu ugljenika, kobalta i kiseonika, što dokazuje prisustvo kobalta u strukturi ugljeničnih nanovlakana. Dodatno je ustanovljeno da je kobalt prisutan i unutar nanovlakana, analizom HAADF–STEM–EDS mikrofotografija poprečnog preseka.

Slika 4.10 prikazuje poređenje difraktograma poroznih ugljeničnih nanovlakana. Difraktogram PAN–PVP–CNF uzorka pokazuju dva pika na 2θ oko 25° i oko 44° , što odgovara (002) ravni refleksije grafitne strukture i (101) ravni refleksije turbostratične strukture ugljenika što je pokazatelj da je glavna komponenta grafit sa definisanom kristalnom strukturom [184,186]. Kod PAN–PVP–CNF@Co, oštar pik na oko 44° , zajedno sa pikovima na 41° , 47° , 52° , i 75° , odgovaraju elementarnom metalnom kobaltu (PDF 00–001–1255) [187]. Dodatno, pikovi na 32° , 37° , 59° , i 65° odgovaraju kubnom spinelu kobalta Co_3O_4 (PDF kartica 01–071–0816), koji se formirao u malom procentu u odnosu na čist kobalt. Pik na oko 25° odgovara pomenutoj (002) ravni grafita.

Pomenuto fazno razdvajanje je uočeno na FT–IR spektrima kod svih elektropredanih nanovlakana (slika 4.11a) koji pokazuju karakteristične pikove za PAN i PVP polimer. PAN polimeru se mogu pripisati pikovi na 2243 i 1440 cm^{-1} koji odgovaraju vibracijama istezanja $\text{C}\equiv\text{N}$ veze i vibracijama savijanja $-\text{CH}_2-$ grupe, respektivno. Pikovi na 1656 i 1292 cm^{-1} odgovaraju vibracijama $\text{C}=\text{O}$ i $\text{C}-\text{N}$ grupa, respektivno, što se može pripisati PVP polimeru. Nakon procesa karbonizacije, u strukturi nanovlakana primarno ostaju molekuli ugljenika, pri čemu na FT–IR spektrima nestaju najintenzivniji pikovi i formiraju se novi, široki pikovi u opsegu $1590\text{--}1576\text{ cm}^{-1}$ i $1307\text{--}1237\text{ cm}^{-1}$ koji mogu da se pripišu grafitnoj strukturi u koju je inkorporiran azot [184,188]. Dva pika na 663 i 576 cm^{-1} mogu da se pripišu kobalt–kiseoničnim vezama [189].

Izvršena je analiza porozne strukture karbonizovanih nanovlakana. PAN–CNF ugljenična nanovlakna imaju niske vrednosti BET površine i zapremine pora od oko $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i $0,0509 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respektivno. Dodavanjem PVP–a, BET površina je povećana 14 puta, pored dvostrukog povećanja zapremine pora, najviše na račun razvijanja mikroporoznosti. Ovaj uzorak je imao zanemarljivu količinu makropora. PAN–PVP–CNF@Co ima malo veću BET površinu u odnosu na prethodni uzorak, ali i tri puta veću ukupnu zapreminu pora zbog formiranja mezoporozne strukture. Porozna struktura u ugljeničnim nanovlaknima obezbeđuje kontinualne putanje za difuziju jona elektrolita, a osnova od ugljeničnih nanovlakana omogućava provodne putanje za elektrone.

Upotreba samonosivih materijala nije zahtevala tipičnu pripremu elektroda koja uključuje mešanje sa provodnim aditivima i polimernim vezivom, što povećava otpornost u elektrodi i smanjuje sposobnost brzog punjenja/praznjenja. Relativno proširene kvazi–pravougaone CV krive kod svih uzoraka mogu biti rezultat sporednih reakcija koje su povezane sa azotnim funkcionalnim grupama iz PAN polimera [71,80]. Čak i pri visokim brzinama promene potencijala, zadržan je zadovoljavajući kvazi–pravougaoni oblik CV krivih, ukazujući na nisku kontaktnu otpornost u uređajima superkondenzatora, osim u slučaju PAN–CNF uzorka gde je vidljiva veća otpornost. Najbolji elektrohemijski rezultati se mogu pripisati razvijenijoj mezoporoznoj strukturi PAN–PVP–CNF@Co nanovlakana u odnosu na preostala dva uzorka i verovatno većoj provodnosti usled prisustva metalnog kobalta [190]. Ukoliko bi se normalizovala vrednost specifične kapacitivnosti uređaja superkondenzatora prema BET površini, dobila bi se vrednost od $18,7 \mu\text{F cm}^{-2}$, za PAN–PVP–CNF@Co nanovlakna, što je veća vrednost u odnosu na kapacitivnost aktivnih ugljenika (oko $10 \mu\text{F cm}^{-2}$) [119, 191]. Slično kao i rezultati ciklične voltametrije, GCD krive imaju trouglasti oblik koji karakteriše kondenzatore sa električnim dvojnim slojem. Dobijene su vrednosti specifične kapacitivnosti od 27, 110 i 140 F g^{-1} na 1 A g^{-1} , za PAN–CNF, PAN–PVP–CNF, PAN–PVP–CNF@Co, respektivno.

Stabilnost nanovlakana je ispitana cikliziranjem simetričnih ćelija pri brzini promene napona od 100 mV s^{-1} , kako je prikazano na slici 4.18. Stabilnost svih ugljeničnih nanovlakana je na veoma visokom nivou nakon 5000 uzastopnih ciklusa punjenja/praznjenja i iznosi između 94,5 i 96,3%. Najveća dobijena vrednost gustine energije za uređaj na bazi PAN–PVP–CNF@Co ($4,1 \text{ Wh kg}^{-1}$) je uporediva sa komercijalno dostupnim superkondenzatorskim uređajima koji imaju tipično oko 5 Wh kg^{-1} sa gustinom snage između 1 i 2 kW kg^{-1} , koja je viša od dobijenih eksperimentalnih rezultata [192].

Koristeći EIS analizu određena je ekvivalentni serijski otpor (ESR, *eng.* equivalent series resistance) koji predstavlja unutrašnju omsku otpornost [193,194]. Pored omske otpornosti, u spektrima je moguće prisustvo i otpornosti prenosa naelektrisanja (R_{ct} , *eng.* charge transfer resistance) i Warburgove difuzione otpornosti (R_w , *eng.* Warburg diffusion resistance). R_s parametar se određuje kao presek krive na najvišoj frekvenciji sa x–osom Nikvistovog dijagrama [182]. Shodno tome, vrednosti omske otpornosti u Swagelok ćeliji iznose 0,88, 1,35 i $1,2 \Omega$ za PAN–CNF, PAN–PVP–CNF i PAN–PVP–CNF@Co, respektivno. Prečnik polukruga na visokim frekvencijama predstavlja R_{ct} koji predstavlja otpornost prenosa naelektrisanja na granici elektroda/elektrolit. Tipično zavisi od stepena vlaženja elektrode, morfologije i provodljivosti elektrode, kao i jonske veličine i viskoznosti elektrolita, rastojanja prilikom transporta jona i temperature elektrolita [193]. Najmanja otpornost prenosa naelektrisanja se dobija za uzorak PAN–PVP–CNF@Co, što ukazuje da pomenuta elektroda pokazuje najbolje elektrohemijske karakteristike. Na nižim, ali i dalje visokim frekvencijama, pretpostavlja se da je Warburgova impedansa rezultat difuzije jona iz elektrolita ka elektrodi. Na najnižim frekvencijama linearna zavisnost sa uglom od skoro 90° predstavlja kapacitivnost superkondenzatora.

Treba konstatovati da zbog prisustva elementa konstantne faze (CPE, *eng.* constant phase element) umesto idealne kapacitivnosti, imamo odstupanje pomenutih parametara (polukrug koji određuje R_{ct} , linearna zavisnost sa uglom od 45° koja predstavlja R_w i linearna zavisnost sa uglom od 90° koji predstavlja idealnu kapacitivnost).

Nedavno je Gogotsi sa saradnicima [139] dao smernice za tumačenje impedansnih podataka u sistemima za skladištenje energije. Najjednostavnije tumačenje superkondenzatora predstavlja kombinaciju kapacitivnih elemenata i otpornika. Za kondenzator sa električnim dvojnim slojem, ESR je rezultat ukupnog unutrašnjeg otpora ćelije. Takvi kondenzatori ne bi trebalo da se karakterišu prisustvom polukruga u visokofrekventnom području na Nikvistovom dijagramu, pošto porozne ugljenične elektrode skladište naelektrisanje bez ikakvog prenosa naelektrisanja. Umesto polukruga na visokim frekvencijama, javlja se linearna zavisnost Z' vs. Z'' sa uglom od 45° , što odgovara difuziji kroz poroznu elektrodu [195]. Na određenim (nižim) frekvencijama, ova linija treba da se promeni u vertikalnu koja je paralelna sa Z'' osom. Kako se u EIS merenjima nijedna elektroda ne ponaša kao idealan kondenzator, već kao CPE element, navedene linije nisu nikada pod uglom od 45° ili 90° . Takvo ponašanje je retko prijavljeno u literaturi. Međutim, polukrugovi u visokofrekventnom opsegu Nikvistovih dijagrama se javljaju u slučaju ugljeničnih nanovlakana, ali i u značajnom broju radova koji diskutuju EIS rezultate. Ako je polukrug funkcija primenjenog potencijala, onda se može pripisati R_{ct} . U idealnom slučaju, posle polukruga bi trebalo da se javi zavisnost na Nikvistovom dijagramu sa uglovima od 45° i 90° .

5.2. CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitna nanovlakna

FE–SEM mikrofotografije prikazuju morfologiju elektropredenih nanovlakana kroz različite etape procesiranja, kako je predstavljeno na slikama 4.20, 4.21 i 4.22. Uočena je tendencija smanjenja prečnika nanovlakana kroz svaku etapu, što je i očekivano usled izdvajanja različitih gasovitih proizvoda [60]. Elektropredeno hibridno nanovlakno se sastoji od PAN jezgra koje okružuje omotač sastavljen od kobalt/mangan acetatnih soli dispergovanih u PVP polimeru. Ovo fazno razdvajanje je najpre uočeno na FT–IR spektru na slici 4.23a gde se javljaju karakteristični pikovi za oba polimera. Konkretno, vibracije istezanja nitrilne grupe (C≡N) na 2243 cm⁻¹ i vibracije savijanja metilenske grupe (CH₂) na 1454 cm⁻¹ se mogu pripisati PAN polimeru, dok PVP polimer karakterišu pikovi na 1666 i 1290 cm⁻¹, koji odgovaraju vibracijama istezanja C=O i C–N veze, respektivno. Za razliku od PAN polimera, PVP je rastvorljiv u mnogim organskim i vodenim rastvaračima [196]. Shodno tome, nakon ekstrakcije hibridnih nanovlakana destilovanom vodom, FT–IR spektar pokazuje pikove samo za PAN polimer, što potvrđuje fazno razdvajanje između dva polimera. Ovaj fenomen je dobro poznat u literaturi [71,77,80] i može se objasniti razlikom u viskoznosti i površinskog napona dva polimera u DMF rastvaraču. Polimer niže viskoznosti je obično kontinualna faza, dok polimer koji ima veću viskoznost formira diskontinualnu fazu u blendi. Kako je PAN viskozniji u odnosu na PVP polimer, to znači da je PVP kontinualna faza [197]. U ovoj fazi se formiraju koordinatno kovalentne veze između kiseonika PVP polimera i metalnih jona, što obezbeđuje nukleaciju i kasnije rast spinela na površini ugljeničnih nanovlakana tokom termičke obrade [196]. Najizraženije strukturne promene u FT–IR spektru nakon stabilizacije u vazduhu (slika 4.23b, siva linija) su smanjenje intenziteta pikova C≡N i CH₂ grupa, što ukazuje da se nitrilna grupa transformisala u C=N. Široki pik na oko 1600 cm⁻¹ je verovatno posledica prisutnih C=N, C=C i N–H grupa [198]. Nakon kalcinacije u atmosferi argona, FT–IR analiza (slika 4.23b, crna isprekidana linija) nagoveštava formiranje spinelne strukture jer se dva nova pika javljaju na nižim talasnim brojevima, odnosno na 613 i 505 cm⁻¹, kao posledica vibracija veze metal–kiseonik [199]. Analizom položaja refleksija difraktograma kompozitnih nanovlakana nakon kalcinacije (slika 4.25), zaključeno je da je formirana faza tetragonalni spinel formule Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ (prostorna grupa: I41/amd, a = b = 0,5826 nm; c = 0,858 nm), što je u saglasnosti sa PDF karticom br. 04–009–3194 [200]. Nije primećeno prisustvo refleksija koje mogu da potiču od nečistoća. Kristalna struktura je potvrđena i putem elektronske difrakcije sa odabrane površine (slika 4.26), pri čemu se eksperimentalni rezultati slažu sa simuliranom tetragonalnom spinelnom strukturom.

DSC kriva hibridnih nanovlakana pokazuje tipičan egzotermni pik na 280 °C povezan sa ciklizacijom nitrilne grupe u PAN fazi. Prisustvo metalnih prekursora utiče na ubrzanje ciklizacije u odnosu na PAN–PVP polimerna nanovlakna (slika 4.12), a samim tim se i egzotermni pik javlja na nižoj temperaturi [201]. TG analiza pruža dodatni dokaz da metalni prekursori ubrzavaju oksidativnu stabilizaciju jer se hibridna nanovlakna termički razlažu na nižoj temperaturi u odnosu na polimerna nanovlakna (slika 4.13). Detaljnije, početni gubitak mase od oko 8 mas.% do temperature 100 °C je posledica uklanjanja zaostalih molekula vode u hibridnim nanovlaknima. Termičko razlaganje je započeto na temperaturi od oko 250 °C, nakon čega se masa postepeno smanjivala do temperature od oko 525 °C. U ovoj oblasti, došlo je do sagorevanja ugljenika i kristalizacije nanokristala spinela. Nakon toga, uočeno je da nema promene mase, pa je procenjena zaostala količina ugljenika i spinela oko 52 mas.%. Shodno tome, minimalna temperatura kalcinacije neophodna za formiranje spinelne faze je procenjena na oko 550 °C.

U EELS spektru kompozitnih nanovlakana, L jonizacioni rubovi sa oštrim oblikom kobalta i mangana su poznati i kao bele linije. Linije L_3 i L_2 označavaju prelaze iz $2p^{3/2}$ u $3d^{3/2}3d^{5/2}$ i iz $2p^{1/2}$ u $3d^{3/2}$ atomske orbitale, respektivno, a njihovi intenziteti su povezani sa nezauzetim stanjima u $3d$ orbitalama [202]. Proračun normalizovanog signala intenziteta bele linije je prilično složen [203]. Međutim, odnos intenziteta belih linija, L_3/L_2 , je i dalje dovoljno pouzdan da se izračuna valentno stanje prelaznih elemenata u njihovim oksidima [169]. Ako se koristi metoda stepenaste funkcije za modelovanje pozadine [204,205] moguće je odrediti hemijski sastav i valentna stanja za Co i Mn u $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinelnim nanostrukturama. Shodno tome, određen je hemijski sastav nanokristala (prikazanog na slici 4.27c) i to: 56,63 at.% O, 20,16 at.% Co, i 23,21 at.% Mn, sa atomskim odnosom O/(Co+Mn) od 1,31, koji je veoma blizu idealnog atomskog odnosa od 1,33 u teorijskoj $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinelnoj strukturi. Kvantitativni podaci EELS analize većeg broja spinelnih nanokristala su prikazani u tabeli 4.2. Razlog odstupanja odnosa O/(Mn+Co) od idealne vrednosti kod nekih spinelnih nanokristala je najverovatnije posledica njihovog preklapanja sa ugljeničnim jezgrom, gde je uvek prisutna određena količina kiseonika. Podaci EDS analize, dobijeni iz odgovarajuće oblasti na HAADF–STEM mikrofotografiji kompozitnog nanovlakna, korišćeni su za mapiranje i kvantifikaciju prisutnih hemijskih elemenata – ugljenika, kobalta, mangana i kiseonika. Shodno tome, utvrđeno je da je sadržaj ugljenika oko 7 at.%, dok je odnos O/(Mn + Co) iznosio 1,8, što odstupa od EELS analize (tabela 4.3). Urađena je i dodatna EDS analiza većeg broja spinelnih nanokristala i data u tabeli 4.4.

FE–SEM mikrofotografija poprečnog preseka kompozitnih nanovlakana $\text{CNF}@\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (slika 4.32) potvrđuje jezgro–omotač strukturu gde su ugljenična jezgra (označena žutim strelicama) okružena spinelima (označeno crvenim strelicama). Dodatna potvrda ove specifične strukture je dobijena HAADF–STEM–EDS analizom poprečnog preseka kompozitnih nanovlakana. Kao što može da se vidi na slici 4.33, oblast visoke koncentracije ugljenika u opsegu od oko 75–125 nm odgovara ugljeniku iz samog nanovlakna. Opsezi od 0–30 nm i 160–200 nm predstavljaju oblasti izvan preseka kompozitnog nanovlakna gde je ugljenik nanet elektronskim snopom putem FIB metode. Te oblasti se poklapaju sa niskim intenzitetom, tj. niskom koncentracijom, Co, Mn i O.

XPS merenja su izvršena u cilju daljeg istraživanja hemijskog sastava i oksidacionog stanja mangana i kobalta na površini kompozitnih nanovlakana $\text{CNF}@\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. XPS spektar (slika 4.34) beleži prisustvo signala koji odgovaraju elementima Co, Mn, O i C (označeno strelicama), što je u saglasnosti sa EDS i EELS analizama. Kako se u visokorezolucionom Co 2p spektru javljaju dve glavne linije $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ na oko 781,1 i 796,8 eV, respektivno, izvršeno je fitovanje Co $2p_{3/2}$ XPS linije (slika 4.35a). Kobalt je na površini nanovlakana prisutan u dva oksidaciona stanja: +2 (energija veze: 783,1 eV) i +3 (energija veze: 781,0 eV) [206]. Mn 2p spektar pokazuje dve glavne linije $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ na oko 642,3 i 653,6 eV, respektivno. Dekonvolucijom Mn $2p_{3/2}$ XPS linije (prikazano na slici 4.35b) dobijena su dva pika koja odgovaraju manganu sa oksidacionim stanjima: +2 (energija veze: 641,5 eV) i +3 (energija veze: 642,9 eV) [207]. Dakle, mešovita oksidaciona stanja katjona kobalta i mangana potvrđena su ovim analizama, što znači da elektronski parovi $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ i $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ koegzistiraju u strukturi spinela. U O 1s spektru koji je prikazan na slici 4.35c identifikovana su četiri pika dekonvolucije i to na oko 527,8, 530,2, 533,6, i 535,7 eV. Ovi pikovi su pripisani C–O, C=O vezi, kiseoničnim vezama u spinelu i adsorbovanoj vodi, respektivno [208]. C 1s XPS spektar ima tri pika dekonvolucije. Prvi pik na 282,8 eV odgovara sp^3 hibridizovanim atomima ugljenika (C–C), drugi pik na oko 285,3 eV je pripisan vezama ugljenika sa kiseonikom (C–O ili C=O), dok fitovani pik na oko 288,3 eV odgovara sp^2 hibridizovanim atomima ugljenika (C=C) [209].

Mezoporozna priroda kompozitnih nanovlakana je utvrđena analizom izotermi adsorpcije/desorpcije azota (slika 4.36). Analizom raspodele veličine pora otkriveno je prisustvo mezopora u rasponu od 10 do 60 nm sa prosečnim prečnikom pora od 38,2 nm. Ukupna BET površina ima vrednost od oko 10,0 m² g⁻¹, što je u skladu sa literaturnim podacima za različite spinelne strukture [210,211].

CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitna nanovlakna su testirana kao elektrode superkondenzatora u alkalnim vodenim elektrolitima (1M KOH). Zbog specifične strukture spinela, prvo pitanje je bilo da li se spinelni Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ nanokristali na površini ugljeničnih nanovlakana ponašaju kao pseudokapacitivni materijali ili materijali sa karakteristikama baterija? Analizom rezultata u elektrohemijskoj ćeliji sa tri elektrode moguće je definisati adekvatan mehanizam skladištenja naelektrisanja [128,140, 212]. CV krive kompozitnih nanovlakana (slika 4.37a) pokazuju intenzivne, jasno razdvojene redoks pikove što je bio prvi indikator baterijskih materijala. Kako je niklena pena nosač aktivnog materiala, utvrđen je njen zanemarljiv doprinos na ukupni kapacitet u ispitivanom opsegu potencijala (slika 4.37b). Anodni pikovi u opsegu potencijala između 0,36 i 0,39 V vs. ZKE i odgovarajući katodni pikovi između 0,15 i 0,32 V vs. ZKE, mogu da se pripišu faradejskim redoks reakcijama Co²⁺/Co³⁺ i Co³⁺/Co⁴⁺ sa OH⁻ jonima [102]. Važno je napomenuti da nema pikova redoks reakcije mangana, što je najverovatnije posledica brzih i uzastopnih površinskih reakcija. Doprinos mangana se ogleda u povećanju voltametrijske struje, odnosno povećava se količina uskladištenog naelektrisanja [107]. Da bi se razdvojili kapacitivni doprinosi od faradejskih procesa, primenjena je Dunn–ova analiza. Na 5 mV s⁻¹, udeo faradejskih reakcija u ukupnom skladištenju naelektrisanja je iznosio 27%, da bi se sa porastom brzine promene potencijala na 10 mV s⁻¹ taj udeo dvostruko smanjio.

Tipične GCD krive punjenja/pražnjenja, prikazane na slici 4.39a, jasno ukazuju na prisustvo redoks reakcija usled nelinearnog oblika, što je posebno izraženo pojavom platoa na nižim gustinama struje. Veoma je teško predvideti preciznu elektrohemijsku reakciju kompozitnih nanovlakana sa stehiometrijom ovog spinela, ali na osnovu literaturnih podataka [213] i dobijenih rezultata, može da se konstatuje povezanost anodnih i katodnih CV pikova, odnosno odgovarajućih platoa na GCD krivama, sa faradejskim redoks reakcijama Co²⁺/Co³⁺ katjona (Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄/CoOOH) i Co³⁺/Co⁴⁺ (CoOOH/CoO₂) i OH⁻ jona. Najveća vrednost specifičnog kapaciteta od 68,2 mAh g⁻¹ postignuta je pri gustini struje od 1 A g⁻¹. Kada se gustina struje poveća na 10 A g⁻¹, specifični kapacitet ostaje na oko 31,9 mAh g⁻¹ (slika 4.39b). Kompozitna nanovlakna zadržavaju 97% početnog kapaciteta nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja pri gustini struje od 5 A g⁻¹, što ukazuje na visoku stabilnost elektrode.

CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitna nanovlakna su testirana i u posebno konstruisanim Swagelok ćelijama sa dve elektrode pošto takva konfiguracija oponaša procese koji se dešavaju u komercijalnim superkondenzatorima, te je prikladnija za procenu realnih performansi elektroda [212]. Kvazi–pravougaone CV krive su dobijene za različite brzine promene napona, dok je primećeno veće odstupanje od pravougaonog oblika za CV krive preko 50 mV s⁻¹ (slika 4.41a). U slučaju veoma niske brzine promene potencijala od 1 mV s⁻¹, faradejske reakcije su izražene kao mali anodni i katodni pikovi (slika 4.41b). Značajno je da CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ elektroda isporučuje maksimalnu specifičnu kapacitivnost i gustinu energije uređaja od 332 F g⁻¹ i 11,5 Wh kg⁻¹, respektivno. Kao što se i očekivalo, ove vrednosti opadaju sa povećanjem brzine promene potencijala.

GCD krive snimljene pri različitim gustinama struje u opsegu od 0,0 do 1,0 V su prikazane na slici 4.42. Oblik ovih krivih odstupa od linearnog, potvrđujući prisustvo faradejskih procesa. Shodno tome, najvažniji izračunati parametri pokazuju porast specifične kapacitivnosti sa smanjenjem gustine struje. Dobijena je najviša specifična kapacitivnost od 384 F g^{-1} , pri gustini struje od $0,28 \text{ A g}^{-1}$ u 1 M rastvoru KOH. Kada je gustina struje povećana na $5,56 \text{ A g}^{-1}$, specifična kapacitivnost ostaje na oko 63% svoje početne vrednosti. U odnosu na masu aktivnog materijala ove vrednosti su veće nego specifične kapacitivnosti simetričnih superkondenzatora zasnovanih na različitim oksidima prelaznih metala, kao što su Co_3O_4 @ugljenična nanovlakna (300 F g^{-1} pri 1 A g^{-1}) [103], $\text{CNF@ZnFe}_2\text{O}_4$ nanovlakna (180 F g^{-1} na 1 A g^{-1}) [105], MnO_2 @grafen (245 F g^{-1} na $1,25 \text{ A g}^{-1}$), SnO_2 @grafen (205 F g^{-1} na $1,25 \text{ A g}^{-1}$) [214], redukovani grafen oksid/mangan oksid@šuplje ugljenične nanosfere (270 F g^{-1} na 1 A g^{-1}) [215] itd. Dobijeni rezultati su uporedivi sa ugrađenim nanočesticama RuO_2 u grafenskim nanostrukturama (385 F g^{-1} na $1,25 \text{ A g}^{-1}$) u vodenom elektrolitu [214], koji je među najboljim prijavljenim rezultatima za simetričnu konfiguraciju.

Stabilnost kompozitne elektrode je ispitana cikliziranjem simetrične ćelije koristeći relativno visoku brzinu promene napona od 50 mV s^{-1} (slika 4.44a). Nakon 2000 ciklusa, kompozitna nanovlakna su dala specifičnu kapacitivnost superkondenzatora nešto veću od 100% početne. Takvo elektrohemijsko ponašanje je najverovatnije posledica aktivacije površine elektroda tokom cikliziranja, koja omogućava prodor i brzi transport jona i elektrona, što je i pomenuto u literaturi [207]. Elektroda je zadržala 87% od svoje početne kapacitivnosti pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1} , pokazujući odličnu elektrohemijsku stabilnost, koja može da se pripiše strukturnom integritetu nanovlakana koja su zadržala svoju morfologiju (prikazano na slici 4.46).

Analizom Nikvistovog dijagrama, određena je vrednost omske otpornosti kompozitnih nanovlakana u Swagelok ćeliji koja iznosi $910 \text{ m}\Omega$. U duhu diskusije iz poglavlja 5.1 i rezultata impedansnih merenja, moglo bi se reći da polukrug (otporni element) najverovatnije odgovara otpornosti prenosa naelektrisanja na međufaznoj granici između elektrode i elektrolita, dok linearna zavisnost dobijena na niskim frekvencijama odstupa od ugla od 90° i posledica je kapacitivnosti elektrode koju opisuje CPE.

5.3. CNF@CoMn₂O₄ kompozitna nanovlakna

ATR–FTIR spektar elektropredenih hibridnih nanovlakana prikazan na slici 4.50 pokazuje karakteristične vibracije hemijskih grupa oba polimera, tj. javlja se pomenuto fazno razdvajanje PAN i PVP polimera. Pikovi na oko 2243 i 1440 cm⁻¹ mogu se pripisati C≡N istezanju i –CH₂– vibracijama savijanja PAN polimera, respektivno. Kod PVP polimera, javljaju se pikovi na oko 1656 cm⁻¹ i 1292 cm⁻¹, što je pripisano vibracijama istezanja C=O i C–N grupe, respektivno. Ovi FTIR pikovi imaju blago odstupanje u odnosu na spektar CNF@Co_{1,5}Mn_{1,5}O₄ kompozitnih nanovlakana.

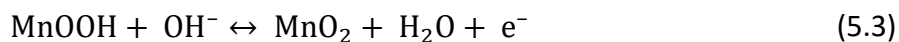
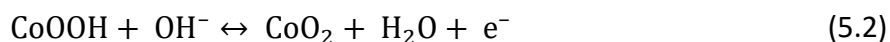
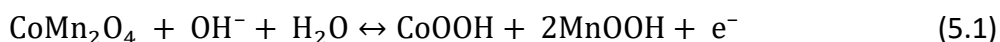
DSC analiza hibridnih nanovlakana u atmosferi azota (slika 4.51a) je pokazala širok egzotermni pik na 262 °C povezan sa hemijskim reakcijama stabilizacije, odnosno ciklizacijom nitrilne grupe u PAN polimeru, što je detaljno objašnjeno u teorijskim osnovama i prethodnom poglavlju. Za razliku od hibridnih nanovlakana (Co/Mn = 1/1) ispitanih u atmosferi vazduha u prethodnom poglavlju, pik je pomeren ka nižim temperaturama. Razlog za to je drugačiji mehanizam stabilizacije PAN polimera u atmosferi azota, odnosno vazduha [216]. Gubitak mase hibridnih nanovlakana od oko 15 % do temperature od 225 °C je posledica uklanjanja zaostalih molekula vode i DMF rastvarača. Uočen je gubitak mase od oko 17 % u temperaturnom opsegu 225–330 °C. U ovoj oblasti, došlo je do termičkog razlaganja kobalt/mangan acetata, ciklizacije PAN polimera i parcijalnog razlaganja PAN–PVP polimera. Naglo smanjenje mase od oko 50% do temperature od oko 365 °C sugerise formiranje ugljeničnih nanovlakana i kristalizaciju nanokristala spinela. Procenjena zaostala količina ugljenika i spinela je oko 16 mas.%.

Položaji refleksija kompozitnih nanovlakana na difraktogramu su u saglasnosti sa PDF karticom br. 00–055–0685, odnosno formirana faza je tetragonalni spinel sa formulom CoMn₂O₄, ilustrativno prikazana na slici 4.52b. Tetragonalna distorzija kristalne rešetke sugerise prisustvo Mn³⁺ jona u strukturi [86]. Pored dominantne spinelne faze primećeno je i prisustvo MnO i Mn₃O₄ faza, što je prijavljeno i u drugim sličnim istraživanjima [217]. Prosečna veličina nanokristala spinela od 18 nm je izračunata putem jednačine (3.2), što se podudara sa analizom veličine nanokristala pomoću FE–SEM.

HAADF–STEM–EDS analizom površine CNF@CoMn₂O₄ kompozitnih nanovlakana utvrđeno je odstupanje od stehiometrije spinela. Kvantitativni podaci različitih oblasti nanovlakana označenih na slici 4.53 su prikazani u tabelama 4.5, 4.6 i 4.7. O/(Co+Mn) atomski odnosi su iznosili: 1,21 (mapa I, oblast 1), 1,22 (mapa I, oblast 2), 1,46 (mapa II, oblast 1), 1,30 (mapa II, oblast 2) i 1,26 (mapa III), što odstupa od teorijske vrednosti 1,33. Razlog manjka kiseonika se može objasniti prisustvom vakansija kiseonika u strukturi. Sa druge strane, CoMn₂O₄ spinel se nalazi i unutar ugljeničnog nanovlakna što je potvrđeno HAADF–STEM–EDS analizom poprečnog preseka kompozitnog nanovlakna, prikazanom na slici 4.54.

Eksperimentalni rezultati elektronske difrakcije snimljeni blizu [0 –1 1] zone ose nanokristala (slika 4.55b), čija je (111) faceta prikazana strelicom na slici 4.55a, odgovaraju simuliranoj elektronskoj difrakciji kubnog MnO, (225) *Fm3m* u [0 –1 1] zoni ose, posmatrano iz zabeleženih (111) i (200) refleksija. Ovo potvrđuje XRD rezultate da je pored spinela i MnO faza prisutna u nanovlaknima. Ovo je dodatno potvrđeno i kvantitativnim EDS podacima kristala što pokazuje skoro 1 : 1 odnos atoma Mn i O, sa zanemarljivim prisustvom Co (Tabela 4.8).

CV krive kompozitnih nanovlakana u 3E sistemu (slika 4.57a) sa jasno razdvojenim redoks pikovima sugerišu prisustvo faradejskih procesa koje je moguće opisati sledećim elektrohemijskim jednačinama:



Potencijali anodnih pikova za reakciju $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (jednačina 5.1) i $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (jednačina 5.2) imaju slične vrednosti, stoga se javlja samo jedan anodni pik na CV krivama na potencijalima između 0,39 i 0,43 V vs. ZKE. Katodni pikovi koji se javljaju na oko 0,10 V vs. ZKE i oko 0,15–0,21 V vs. ZKE i posebno su izraženi pri nižim brzinama promene potencijala (slika 4.57b), mogu se pripisati odgovarajućim procesima redukcije. Kao što je ranije utvrđeno, doprinos niklene pene nije imao uticaj na ukupni kapacitet. Kako bi se razdvojili doprinosi kapacitivnih i difuziono kontrolisanih procesa u ukupnom skladištenju naelektrisanja kod kompozitnih $\text{CNF@CoMn}_2\text{O}_4$ nanovlakana, izvršena je analiza po Danu (slika 4.58) koja je pokazala da su značajno veći udeli kapacitivne struje, sa tendencijom njihovog smanjenja sa 86,4 na 71,7% sa smanjenjem brzine promene potencijala sa 10 na 5 mV s^{-1} . Ovakav trend je očekivan pošto pri nižim brzinama promene potencijala, difuziono kontrolisani procesi postaju izraženi.

Tipične GCD krive punjenja pražnjenja/pražnjenja, sa prisustvom platoa na nižim gustinama struje, potvrđuju prisustvo redoks reakcija. Najveća vrednost specifičnog kapaciteta od 62 mAh g^{-1} postignuta je pri gustini struje od 1 A g^{-1} . Kada se gustina struje poveća na 10 A g^{-1} , specifični kapacitet zadržava 58% svoje vrednosti (slika 4.59b). Postignuta je odlična retencija specifičnog kapaciteta kompozitnih nanovlakana od 90% nakon 4000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja pri gustini struje od 10 A g^{-1} , što ukazuje na izuzetnu stabilnost elektrode. Ovi rezultati su superiorniji u odnosu na većinu rezultata prikazanih u tabeli 2.3.

$\text{CNF@CoMn}_2\text{O}_4$ kompozitna nanovlakna su dodatno testirana u simetričnim 2E ćelijama. Kao što je i očekivano, dobijene su kvazi-pravougaone CV krive u opsegu napona od 0,0 do 0,8 V. Da bi se procenio kapacitet skladištenja električne energije, kompozitna nanovlakna su ispitana pri različitim brzinama promene napona ćelije (slika 4.61). Superkondenzator sa dve $\text{CNF@CoMn}_2\text{O}_4$ elektrode isporučuje maksimalnu specifičnu kapacitivnost od 277 F g^{-1} na 5 mV s^{-1} , odnosno 137 F g^{-1} na 100 mV s^{-1} , što predstavlja visok procenat zadržavanja specifične kapacitivnosti. Oblik GCD krivih pri različitim gustinama struje u opsegu od 0,0 do 0,8 V odstupa od linearnog. Dobijena je najviša specifična kapacitivnost od 329 F g^{-1} , pri gustini struje od 0,25 A g^{-1} u 1 M rastvoru KOH. Kada je gustina struje povećana 24 puta, kompozitna nanovlakna i dalje omogućavaju visoku kapacitivnost od 135 F g^{-1} , što čini oko 41% početne vrednosti. Maksimalne vrednosti gustine energije i električne snage iznose 7,3 Wh kg^{-1} (na 0,1 kW kg^{-1}) i 2,4 kW kg^{-1} (na 3 Wh kg^{-1}), respektivno.

Stabilnost kompozitnih nanovlakana u dvoelektrodnom sistemu je ispitana izvođenjem 5000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja na 100 mV s^{-1} . Zavisnost kapacitivnosti od broja ciklusa je prikazan na slici 4.63. Uočen je odličan vek trajanja kompozitnih elektroda sa 96,3% zadržavanja početne kapacitivnosti uređaja nakon 5000 ciklusa. Njihova dugoročna stabilnost se pokazala superiornijom u odnosu na neke nedavne izveštaje sa sličnim sistemima (tabela 2.3) [103,218], što je veoma obećavajuće sa aspekta primene.

5.4. CNF@Co₂MnO₄ kompozitna nanovlakna

FTIR spektar (slika 4.67) CNF@Co₂MnO₄ kompozitnih nanovlakana, čiji je srednji prečnik oko 152 nm, pokazuje pikove na talasnim brojevima od 700 cm⁻¹ i 600 cm⁻¹ koji su karakteristični za vibracije metal–kiseonik hemijskih veza. Položaji refleksija na difraktogramu kompozitnih nanovlakana otkrivaju da je formirana faza kubni spinel sa formulom CoMn₂O₄ što je u saglasnosti sa PDF karticom br. 00–023–1237. Pored dominantne spinelne faze primećeno je i prisustvo elementarnog kobalta, što je posledica termičkog tretmana. Prosečna veličina nanokristala spinela od 32 nm je određena FE–SEM analizom izolovanog kompozitnog nanovlakna. HAADF–STEM–EDS analizom površine CNF@Co₂MnO₄ kompozitnih nanovlakana prikazana je elementarna raspodela Co, Mn i O (slika 4.70).

CV krive kompozitnih nanovlakana u 2E Swagelok ćeliji (slika 4.72a) sa kvazi–pravougaonim oblikom sugerišu nisku kontaktnu otpornost u opsegu napona od 0,0 do 1,0 V. Pri veoma niskim brzinama promene napona izraženo je najveće odstupanje CV krive od pravougaonog oblika. Tipične GCD krive na slici 4.73a imaju karakterističan trouglasti profil, sa najvećim iskrivljenjem na najnižim gustinama struje. Najveća vrednost specifične kapacitivnosti simetričnog superkondenzatora od 320 F g⁻¹ postignuta je pri gustini struje od 0,34 A g⁻¹. Kada se gustina struje poveća na 10 A g⁻¹, specifična kapacitivnost zadržava 58% svoje inicijalne vrednosti (slika 4.73b). Postignuta je odlična stabilnost kompozitnih nanovlakana uz retenciju kapacitivnosti od oko 96% nakon 2000 uzastopnih ciklusa punjenja/pražnjenja pri cikliziranju ćelije na 50 mV s⁻¹.

6. ZAKLJUČAK I BUDUĆI PRAVCI ISTRAŽIVANJA

U ovoj doktorskoj disertaciji je izvršeno procesiranje i karakterizacija novih materijala na bazi ugljeničnih nanovlakana i spinela, koji su primenjeni kao samonosive elektrode u uređajima za skladištenje električne energije. Istraživanje je podeljeno na dva dela.

Prvi deo istraživanja se odnosi na ispitivanje poroznih ugljeničnih nanovlakana dobijenih procesiranjem u dve etape. Optimizovanjem parametara elektropredenja, uspešno su pripremljena kontinualna polimerna nanovlakna na bazi PAN i PVP prekursora, transformisana u ugljenična nanovlakna oksidativnom stabilizacijom i naknadnom karbonizacijom u okruženju inertnog gasa. Dodavanjem kobalt–acetatne soli u polazni rastvor za elektropredenje, prateći definisanu eksperimentalnu proceduru, dobijena su porozna ugljenična nanovlakna sa ugrađenim nanokristalima elementarnog kobalta. Tipična kristalna struktura u kojoj su bazalne ravni ugljenika nepravilno složene, tzv. turbostratična struktura, potvrđena je rendgenskom analizom ugljeničnih nanovlakana. Pomenuta rendgenska analiza u kombinaciji sa HAADF–STEM–EDS mikrofotografijama je pokazala uniformnu raspodelu kobalta i kiseonika na površini i unutar ugljeničnih nanovlakana. Mezoporozna struktura ugljeničnih nanovlakana, potvrđena BET analizom, omogućava kontinualne putanje za difuziju jona u elektrolitu, a osnova od ugljenika poboljšava elektronsku provodnost. U PAN i PVP blendi polimera značajno se povećava površina zahvaljujući razvoju mikroporozne strukture, dok su ugljenična nanovlakna sa nanokristalima kobalta imala najveću BET površinu i zapreminu pora, što je imalo značajan uticaj na elektrohemijske performanse.

Sve pripremljene elektrode su samonosivi materijali koji su korišćeni direktno nakon procesiranja, bez dodavanja provodnih materijala i polimernih veziva, kao elektrode kondenzatora sa električnim dvojnim slojem. Fokus elektrohemijskih ispitivanja je bio na dvoelektrodnom sistemu sa simetričnom konfiguracijom, koji je referentan za realnu procenu performansi. Dobijene su visoke vrednosti specifične kapacitivnosti u 1M KOH rastvoru za ugljenična nanovlakna, sa maksimalnom vrednošću od 183 F g^{-1} za PAN–PVP–CNF@Co uređaj pri brzini promene napona od 5 mV s^{-1} . Povećanjem brzine promene napona na 100 mV s^{-1} , zadržano je visokih 76% kapacitivnosti, pri čemu je stabilnost iznosila 94,5% nakon 5000 voltametrijskih ciklusa. Normalizovana vrednost kapacitivnosti po BET površini dostiže vrednost od $18,7 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$, što je više u odnosu na kapacitivnost aktivnih ugljenika, koji se dodatno aktiviraju različitim fizičko–hemijskim procesima. Maksimalno dobijena gustina energije od oko $4,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ je uporediva sa komercijalno dostupnim superkondenzatorskim uređajima. Razlozi koji mogu da se pripišu ovakvim performansama PAN–PVP–CNF@Co superkondenzatora su specifična mikro/mezoporozna struktura koja omogućava nesmetanu difuziju jona i poboljšanje provodnosti usled prisustva provodnih nanokristala kobalta, kao i površinskih kiseoničnih grupa. Dobijeni elektrohemijski rezultati ukazuju na potencijalnu primenu ugljeničnih nanovlakana dekorisanih nanokristalnim kobaltom kao samonosivih elektrodnih materijala za primenu u superkondenzatorima. Pored ugljeničnih nanovlakana, sintetisane su i čestice PAN polimera, koje su uspešno transformisane u ugljenične čestice. Ova istraživanja su u početnoj fazi i biće predmet budućih istraživanja.

Drugi deo istraživanja se odnosi na procesiranje i karakterizaciju ugljenično–spinelnih kompozitnih nanovlakana sa različitim faznim sastavom spinela na bazi kobalta i mangana. Imajući u vidu nižu elektronsku provodljivost spinela, kraći operativni vek, ali i značajno veći kapacitet u odnosu na porozna ugljenična nanovlakna, njihovim kombinovanjem dobijeni su novi materijali koji su primenjeni u uređajima za skladištenje električne energije.

Kontinualna hibridna nanovlakna su uspešno dobijena elektropredenjem rastvora na bazi PAN–PVP polimera i kobalt–mangan acetatnih soli. Utvrđeno je fazno razdvajanje polimera kod svih uzoraka putem FT–IR analize. Središnji deo hibridnih nanovlakana je sastavljen od PAN polimera koji okružuje PVP polimer hemijski povezan sa metalnim prekursorima. DSC i TG analizama je utvrđeno da se oksidativna stabilizacija PAN polimera u hibridnim nanovlaknima odvija na nižoj temperaturi u odnosu na polimerna nanovlakna. Može se zaključiti da su metalne soli kod svih uzoraka uticale na bržu kinetiku oksidativne stabilizacije. Nakon optimizovanja termičke obrade, hibridna nanovlakna su uspešno transformisana u kompozitna nanovlakna, sastavljena od ugljenika i spinelnih nanokristala. Analiziranjem FE–SEM mikrofotografija određen je srednji prečnik kompozitnih nanovlakana u opsegu od 150 do 350 nm. Fazni sastav spinela je uspešno kontrolisan variranjem molarnog odnosa metalnih prekursora. Analizom rendgenske difrakcije, utvrđeno je formiranje različitih spinelnih faza i to – $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, CoMn_2O_4 i Co_2MnO_4 , sa srednjim prečnikom nanokristala od oko 13 do 60 nm. Specifična „jezgro–omotač“ struktura je demonstrirana HAADF–STEM–EDS analizom poprečnog preseka kompozitnih nanovlakana, gde su ugljenična nanovlakna okružena $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinelnim prstenovima. Međutim, kod ostalih uzoraka spinelni nanokristali su raspoređeni i unutar ugljeničnih nanovlakana. Mezoporozna struktura svih kompozitnih nanovlakana je potvrđena analizom poroznosti, pri čemu je BET površina u opsegu od 10 do 40 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Analizom rezultata kompozitnih nanovlakana u konvencionalnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, utvrđeno je da se ponašaju kao materijali sa karakteristikama baterija, usled intenzivnih jasno razdvojenih redoks pikova na cikličnim voltamogramima i nelinearnih galvanostatskih krivih punjenja/pražnjenja sa pojavom platoa pri nižim gustinama struje. Difuziono kontrolisani procesi u ukupnom skladištenju naelektrisanja postaju izraženiji smanjenjem brzine promene potencijala, što je pokazano Dunn–ovom analizom. Dostignuta je najveća vrednost specifičnog kapaciteta za $\text{CNF@Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ kompozitna nanovlakna od 68,2 mAh g^{-1} pri nižoj gustini struje od 1 A g^{-1} . Na istoj gustini struje, ostvarene su slične vrednosti specifičnog kapaciteta za $\text{CNF@CoMn}_2\text{O}_4$ i $\text{CNF@Co}_2\text{MnO}_4$ od 62 i 60 mAh g^{-1} , respektivno. Elektrohemijski rezultati dobijeni testiranjem samonosivih elektroda u dvoelektrodnim uređajima sa simetričnom konfiguracijom imaju značajne praktične implikacije na skladištenje električne energije. Kompozitna nanovlakna su pokazala superiornu gustinu energije od 11,5 Wh kg^{-1} pri niskim brzinama promene napona, i superiornu gustinu snage od 2,6 kW kg^{-1} koja se može uporediti sa komercijalno dostupnim superkondenzatorima. Isto tako je postignuta odlična stabilnost uz retenciju kapacitivnosti od preko 95% kod svih ispitanih kompozitnih nanovlakana.

Koncept procesiranja kompozitnih nanovlakana koja se sastoje od ugljenika i kobalt–mangan spinela, prikazan u ovoj disertaciji, može biti proširen i na druge spinelne faze, što će isto biti jedan od pravaca budućih istraživanja. Za kraj, kao opšti zaključak treba napomenuti da jedan sistem skladištenja električne energije sigurno ne može biti sveopšte primenjen, već će se budućnost u ovoj oblasti temeljiti na kombinaciji različitih tehnologija za elektrohemijsko skladištenje energije.

7. LITERATURA

- [1] J. Hossain, Energy and humanity: an intertwined revolution, Cambridge Scholars Publishing, UK, (2020).
- [2] British Petroleum Company, BP Statistical Review of World Energy 2021, (2021).
- [3] United Nations Department of Economic and Social Affairs, World Population Prospects 2019, (2019).
- [4] International Energy Agency, World Energy Outlook 2021, IEA, (2021).
- [5] British Petroleum Company, BP Statistical Review of World Energy 2016, (2016).
- [6] British Petroleum Company, BP Statistical Review of World Energy 2011, (2011).
- [7] International Energy Agency, Global Energy Review 2021, (2021).
- [8] United Nations, Framework Convention on Climate Change, Adoption of the Paris Agreement, 21st Conference of the Parties, Paris: United Nations, (2015).
- [9] G. Crabtree, The energy-storage revolution, *Nature*, 526 (2015) 1.
- [10] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nat. Nanotechnol.*, 12 (2017) 194–206.
- [11] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, Q. Zhang, Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review, *Chem. Rev.*, 117 (2017) 10403–10473.
- [12] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 500–506.
- [13] P.G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.*, 11 (2012) 19–29.
- [14] Z. Peng, S.A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, A reversible and higher-rate Li-O₂ battery, *Science*, 337 (2012) 563–566.
- [15] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 1597–1614.
- [16] F. Beguin, E. Frackowiak, Supercapacitors: materials, systems, and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2013).
- [17] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications, *Chem. Rev.*, 119 (2019) 5298–5415.
- [18] R.M. Hazen, Symphony in C: Carbon and the evolution of (almost) everything, W.W. Norton & Company, (2019).
- [19] A. Hirsch, The era of carbon allotropes, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 868–871.
- [20] F. Diederich, Y. Rubin, Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 31 (1992) 1101–1123.
- [21] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162–163.
- [22] I.K. Ilic, M. Oschatz, The functional chameleon of materials chemistry—combining carbon structures into all-carbon hybrid nanomaterials with intrinsic porosity to overcome the “functionality-conductivity-dilemma” in electrochemical energy storage and electrocatalysis, *Small*, 17 (2021) 2007508.
- [23] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, Production and processing of graphene and 2d crystals, *Mater. Today*, 15 (2012) 564–589.
- [24] I.A. Kinloch, J. Suhr, J. Lou, R.J. Young, P.M. Ajayan, Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook, *Science*, 362 (2018) 547–553.
- [25] Wikipedia, Allotropes of carbon, kreirano 13.06.2019, [link](#).
- [26] J.B. Donnet, Carbon black: science and technology, second edition, CRC Press, (1993).
- [27] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsá, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39 (2001) 507–514.

-
- [28] E. Mayhew, V. Prakash, Thermal conductivity of individual carbon nanofibers, *Carbon*, 62 (2013) 493–500.
- [29] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 183–191.
- [30] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F.H.L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J.A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J.N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G.F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A.N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G.M. Williams, B.H. Hong, J.-H. Ahn, J.M. Kim, H. Zirath, B.J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I.A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S.R.T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwanderaq, J. Kinaret, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, 7 (2015) 4598–4810.
- [31] H.A.K. Toprakci, S.K. Kalanadhabhatla, R.J. Spontak, T.K. Ghosh, Polymer nanocomposites containing carbon nanofibers as soft printable sensors exhibiting strain-reversible piezoresistivity, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 5536–5542.
- [32] M. Kopec, M. Lamson, R. Yuan, C. Tang, M. Kruk, M. Zhong, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials, *Prog. Polym. Sci.*, 92 (2019) 89–134.
- [33] H. Finkentscher, C. Heuck, Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten, DE patent 654989, IG Farben, 1930.
- [34] E.A. Morris, M.C. Weisenberger, Solution spinning of PAN-based polymers for carbon fiber precursors. Iz knjige: A.K. Naskar, W.P. Hoffman, Polymer precursor-derived carbon, Washington DC, American Chemical Society, (2014) 189–213.
- [35] F.M. Peng, Acrylonitrile polymers. Iz knjige: H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, Encyclopedia of polymer science and engineering, John Wiley & Sons, New York, (1985) 426–470.
- [36] R. Vasishtha, A.K. Srivastava, Polymerization of methacrylic acid and acrylonitrile by p-nitrobenzyl triphenyl phosphonium ylide, *Polym. Eng. Sci.*, 31 (1991) 567–570.
- [37] J.R. Ebdon, T.N. Huckerby, T.C. Hunter, Free-radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 1. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by ammonium persulfate/sodium metabisulfate, *Polymer*, 35 (1994) 250–256.
- [38] C. Pirlot, I. Willems, A. Fonseca, J.B. Nagy, J. Delhalle, Preparation and characterization of carbon nanotube/polyacrylonitrile composites, *Adv. Eng. Mater.*, 4 (2002) 109–114.
- [39] Q.-Y. Wu, X.-N. Chen, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Interactions between polyacrylonitrile and solvents: Density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 8321–8330.
- [40] E. Fitzer, K.H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsch, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC recommendations), *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 473–506.
- [41] R.J. Diefendorf, E. Tokarsky, High-performance carbon fibers, *Polym. Eng. Sci.*, 15 (1975) 150–159.
- [42] D.J. Johnson, Structure-property relationships in carbon fibres, *J. Phys. D*, 20 (1987) 286–291.
- [43] Y. Huang, R. J. Young, Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN-and pitch-based carbon fibres, *Carbon*, 33 (1995) 97–107.
- [44] Y. Sha, W. Liu, Y. Li, W. Cao, Chemical structure within stabilized polyacrylonitrile monofilaments, *Nanoscale Res. Lett.*, 14 (2019) 1–7.
- [45] E. Fitzer, K.H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsch, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC recommendations), *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 473–506.

-
- [46] S.K. Nataraj, K.S. Yangb, T.M. Aminabhavi, Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review, *Prog. Polym. Sci.*, 37 (2012) 487–513.
- [47] B. Zhang, Y. Yu, Z.-L. Xu, S. Abouali, M. Akbari, Y.B. He, F. Kang, J.-K. Kim, Correlation between atomic structure and electrochemical performance of anodes made from electrospun carbon nanofiber films, *Adv. Energy Mater.*, 4 (2014) 1301448.
- [48] K.P. Jong, J.W. Geus, Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (2000) 481–510.
- [49] X.-G. Dong, C.-G. Wang, C. Juan, Study on the coagulation process of polyacrylonitrile nascent fibers during wet-spinning, *Polym. Bull.*, 58 (2006) 1005–1012.
- [50] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 63 (2003) 2223–2253.
- [51] D. Li, Y.N. Xia, Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 1151–1170.
- [52] A. Greiner, J.H. Wendorff, Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 5670–5703.
- [53] X.F. Lu, C. Wang, Y. Wei, One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications, *Small*, 5 (2009) 2349–2370.
- [54] G. Taylor, Disintegration of water drops in an electric field, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 280 (1964) 383–397.
- [55] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific, Singapore (2005).
- [56] J.H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner, Electrospinning: materials, processing, and applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2012).
- [57] J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C.B. Tan, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42 (2001) 261–272.
- [58] M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman, Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, 43 (2002) 3303–3309.
- [59] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, 40 (1999) 4585.
- [60] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polym. Degrad. Stab.*, 92 (2007) 1421–1432.
- [61] X. Liu, Y. Makita, Y.I. Hong, Y. Nishiyama, T. Miyoshi, Chemical reactions and their kinetics of atactic-polyacrylonitrile as revealed by solid-state ^{13}C NMR, *Macromolecules*, 50 (2017) 244–253.
- [62] H.N. Friedlander, L.H. Peebles Jr., J. Brandrup, J.R. Kirby, On the chromophore of polyacrylonitrile. VI. Mechanism of color formation in polyacrylonitrile, *Macromolecules*, 1 (1968) 79–86.
- [63] C. Kim, K.S. Yang, Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1216–1218.
- [64] J. Liang, H. Zhao, L. Yue, G. Fan, T. Li, S. Lu, G. Chen, S. Gao, A.M. Asiri, X. Sun, Recent advances in electrospun nanofibers for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 16747–16789.
- [65] C. Kim, K.S. Yang, W.J. Lee, The use of carbon nanofiber electrodes prepared by electrospinning for electrochemical supercapacitors, *Electrochem. Solid. St.*, 7 (2004) A397–A399.
- [66] Y.W. Ju, G.R. Choi, H.R. Jung, C. Kim, K.S. Yang, W.J. Lee, A hydrous ruthenium oxide–carbon nanofibers composite electrodes prepared by electrospinning, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A192–A197.

-
- [67] C. Kim, B.T.N. Ngoc, K.S. Yang, M. Kojima, Y.A. Kim, Y.J. Kim, M. Endo, S.C. Yang, Self-sustained thin webs consisting of porous carbon nanofibers for supercapacitors *via* the electrospinning of polyacrylonitrile solutions containing zinc chloride, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 2341–2346.
- [68] Y.W. Ju, S.H. Park, H.R. Jung, W.J. Lee, Electrospun activated carbon nanofibers electrodes based on polymer blends, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A489–A494.
- [69] Q.H. Guo, X.P. Zhou, X.Y. Li, S.L. Chen, A. Seema, A. Greiner, H.Q. Hou, Supercapacitors based on hybrid carbon nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 2810–2816.
- [70] J. Li, E.H. Liu, W. Li, X.Y. Meng, S.T. Tan, Nickel/carbon nanofibers composite electrodes as supercapacitors prepared by electrospinning, *J. Alloy. Compd.*, 478 (2009) 371–374.
- [71] H.T. Niu, J. Zhang, Z.L. Xie, X.G. Wang, T. Lin, Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials, *Carbon*, 49 (2011) 2380–2388.
- [72] B. H. Kim, K.S. Yang, H. G. Woo, Preparation and electrochemical properties of carbon nanofiber composite dispersed with silver nanoparticles using polyacrylonitrile and beta-cyclodextrin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (2011) 7193–7197.
- [73] C. Tran, V. Kalra, Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources*, 235 (2013) 289–296.
- [74] M. Zhi, S. Liu, Z. Hong, N. Wu, Electrospun activated carbon nanofibers for supercapacitor electrodes, *RSC Adv.*, 4 (2014) 43619–43623.
- [75] X. Yan, Y. Liu, X. Fan, X. Jia, Y. Yu, X. Yang, Nitrogen/phosphorus co-doped nonporous carbon nanofibers for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 248 (2014) 745–751.
- [76] X. Wang, W. Zhang, M. Chen, X. Zhou, Electrospun enzymatic hydrolysis lignin-based carbon nanofibers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance, *Polymers*, 10 (2018) 1306.
- [77] G. He, Y. Song, S. Chen, L. Wang, Porous carbon nanofiber mats from electrospun polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate composite nanofibers for supercapacitor electrode materials, *J. Mater. Sci.*, 53 (2018) 9721–9730.
- [78] C. H. Kim, C.-M. Yang, Y. A. Kim, K. S. Yang, Pore engineering of nanoporous carbon nanofibers toward enhanced supercapacitor performance, *Appl. Surf. Sci.*, 497 (2019) 143693.
- [79] Y.-J. Heo, H.I. Lee, J.W. Lee, M. Park, K.Y. Rhee, S.-J. Park, Optimization of the pore structure of PAN-based carbon fibers for enhanced supercapacitor performances via electrospinning, *Compos. B. Eng.*, 161 (2019) 10–17.
- [80] Z. Zhou, T. Liu, A.U. Khan, G. Liu, Block copolymer-based porous carbon fibers, *Sci. Adv.*, 5 (2019) 1–9.
- [81] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 2730–2731.
- [82] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, *Chem. Rev.*, 117 (2017) 10121–10211.
- [83] Y. Li, P. Hasin, Y. Wu, $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 1926–1929.
- [84] J.A. Rajesh, B.-K. Min, J.-H. Kim, H. Kim, K.-S. Ahn, Cubic spinel AB_2O_4 type porous ZnCo_2O_4 microspheres: facile hydrothermal synthesis and their electrochemical performances in pseudocapacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A2418–A2427.
- [85] M. Nagaraju, S.C. Sekhar, S.J. Arbaz, J.S. Yu, Solvothermal-derived nanoscale spinel bimetallic oxide particles rationally bridged with conductive vapor-grown carbon fibers for hybrid supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 563 (2021) 150223.

-
- [86] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts, *Nat. Chem.*, 3 (2011) 79–84.
- [87] C. Yuan, H.B. Wu, Y. Xie, X.W. (David) Lou, Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 1488–1504.
- [88] Y. Fang, D. Luan, S. Gao, X.W. (David) Lou, Rational design and engineering of one-dimensional hollow nanostructures for efficient electrochemical energy storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021) 20102–20118.
- [89] C. Niu, J. Meng, X. Wang, C. Han, M. Yan, K. Zhao, X. Xu, W. Ren, Y. Zhao, L. Xu, Q. Zhang, D. Zhao, L. Mai, General synthesis of complex nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 7402.
- [90] S. Peng, L. Li, Y. Hu, M. Srinivasan, F. Cheng, J. Chen, S. Ramakrishna, Fabrication of spinel one-dimensional architectures by single-spinneret electrospinning for energy storage applications, *ACS Nano*, 9 (2015) 1945–1954.
- [91] R. Dong, Q. Ye, L. Kuang, X. Lu, Y. Zhang, X. Zhang, G. Tan, Y. Wen, F. Wang, Enhanced supercapacitor performance of Mn_3O_4 nanocrystals by doping transition-metal ions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 9508–9516.
- [92] D. Guan, Z. Gao, W. Yang, J. Wang, Y. Yuan, B. Wang, M. Zhang, L. Liu, Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cubic Fe_3O_4 nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material, *Mater. Sci. Eng. B*, 178 (2013) 736–743.
- [93] X.-H. Xia, J.-P. Tu, X.-L. Wang, C.-D. Gu, X.-B. Zhao, Mesoporous Co_3O_4 monolayer hollow-sphere array as electrochemical pseudocapacitor material, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5786–5788.
- [94] S. Kuo, N. Wu, Electrochemical characterization on MnFe_2O_4 /carbon black composite aqueous supercapacitors, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1437–1443.
- [95] Z. Wu, Y. Zhua, X. Ji, NiCo_2O_4 -based materials for electrochemical supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 14759–14772.
- [96] J. Bhagwan, V. Sivasankaran, K.L. Yadav, Y. Sharma, Porous, one-dimensional and high aspect ratio nanofibric network of cobalt manganese oxide as a high performance material for aqueous and solid-state supercapacitor (2 V), *J. Power Sources*, 327 (2016) 29–37.
- [97] N. Kanaujiya, N. Kumar, M. Singh, Y. Sharma, G.D. Varma, CoMn_2O_4 nanoparticles decorated on 2D MoS_2 frame: a synergetic energy storage composite material for practical supercapacitor applications, *J. Energy Storage*, 35 (2021) 102302.
- [98] M. Nagaraju, S.C. Sekhar, S.J. Arbaz, J.S. Yu, Solvothermal-derived nanoscale spinel bimetallic oxide particles rationally bridged with conductive vapor-grown carbon fibers for hybrid supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 563 (2021) 150223.
- [99] W. Li, K. Xu, G. Song, X. Zhou, R. Zou, J. Yang, Z. Chen, J. Hu, Facile synthesis of porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ hierarchical architectures for high-rate supercapacitors, *CrystEngComm*, 16 (2014) 2335–2339.
- [100] H. Kennaz, A. Harat, O. Guellati, D.Y. Momodu, F. Barzegar, J.K. Dangbegnon, N. Manyala, M. Guerioune, Synthesis and electrochemical investigation of spinel cobalt ferrite magnetic nanoparticles for supercapacitor application, *J. Solid State Electrochem.*, 22 (2018) 835–847.
- [101] A. Pendashteh, M.S. Rahmanifar, R.B. Kaner, M.F. Mousavi, Facile synthesis of nanostructured CuCo_2O_4 as a novel electrode material for high-rate supercapacitors, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 1972–1975.
- [102] F. Zhang, C. Yuan, J. Zhu, J. Wang, X. Zhang, X.W. Lou, Flexible films derived from electrospun carbon nanofibers incorporated with Co_3O_4 hollow nanoparticles as self supported electrodes for electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 3909–3915.

-
- [103] S. Abouali, M.A. Garakani, B. Zhang, Z.-L. Xu, E. K. Heidari, J.-Q. Huang, J. Huang, J.-K. Kim, Electrospun carbon nanofibers with in situ encapsulated Co_3O_4 nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 13503–13511.
- [104] L. Kebabsa, J. Kim, D. Lee, B. Lee, Highly porous cobalt oxide-decorated carbon nanofibers fabricated from starch as free-standing electrodes for supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 511 (2020) 145313.
- [105] S. Yang, Z. Han, F. Zheng, J. Sun, Z. Qiao, X. Yang, L. Li, C. Li, X. Song, B. Cao, ZnFe_2O_4 nanoparticles-cotton derived hierarchical porous active carbon fibers for high rate-capability supercapacitor electrodes, *Carbon*, 134 (2018) 15–21.
- [106] H. Yu, H. Zhao, Y. Wu, B. Chen, J. Sun, Electrospun $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite nanofibers with superior electrochemical performance for supercapacitor, *J. Phys. Chem. Solids*, 140 (2020) 109385.
- [107] P. Simon, Y. Gogotsi, Perspectives for electrochemical capacitors and related devices, *Nat. Mater.*, 19 (2020) 1151–1163.
- [108] J.B. Goodenough, How we made the Li-ion rechargeable battery, *Nat. Electron.*, 1 (2018) 204.
- [109] J. Dahn, G.M. Ehrlich, Chapter 26: Lithium-ion batteries; Iz knjige: T.B. Reddy, D. Linden, Linden's handbook of batteries, Fourth edition, McGraw Hill Professional, (2010).
- [110] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, 334 (2011) 928–935.
- [111] J.B. Goodenough, Energy storage materials: A perspective, *Energy Storage Mater.*, 1 (2015) 158–161.
- [112] H.I. Becker, Low voltage electrolytic capacitor, General Electric Company, US Pat., 2 800 616, (1957).
- [113] K.A. Jost, Textile supercapacitors, Drexel University, PhD thesis, (2015).
- [114] J. Leis, A. Laheear, P. Pihlakas, M. Arulepp, A. Perkson, T. Madiberk, Integrated carbon/carbon ultracapacitor of high power density and battery composed from said capacitors, OU Skeleton Technologies Group, US Pat., 10,886,075 B2, (2021).
- [115] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, Chapter 5 – Electrochemical supercapacitor design, fabrication, and operation; Iz knjige: A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications, Taylor & Francis, (2013).
- [116] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, On the mechanism of selective electroadsorption in the pores of carbon molecular sieves, *Langmuir*, 21 (2005) 3198–3202.
- [117] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C.P. Grey, B. Dunn, P. Simon, Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors, *Nat. Energy*, 1 (2016) 1–10.
- [118] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*, 313 (2006) 1760–1763.
- [119] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors, Springer, US, (1999).
- [120] A. Burke, Testing of electrochemical capacitors; U knjizi: F. Beguin, E. Frackowiak, Supercapacitors: materials, systems, and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2013), 437–471.
- [121] C. Lammel, M. Schneider, M. Weiser, A. Michaelis, Investigations of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials - A comparison of test methods, *Materialwiss. Werksttech.*, 44 (2013) 641–649.
- [122] D.C. Grahame, Properties of the electrical double layer at a mercury surface. I. Methods of measurement and interpretation of results, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1207–1215.
- [123] B.E. Conway, E. Gileadi, Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2493–2509.

-
- [124] S. Trasatti, G. Buzzanca, Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 29 (1971) A1–A5.
- [125] B.E. Conway, Transition from supercapacitor to battery behaviour in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1539–1548.
- [126] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials, *Chem. Rev.*, 120 (2020) 6738–6782.
- [127] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 1597–1614.
- [128] T. Brousse, D. Belanger, J.W. Long, To be or not to be pseudocapacitive, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A5185–A5189.
- [129] C. Choi, D.S. Ashby, D.M. Butts, R.H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, B. Dunn, Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials, *Nat. Rev. Mater.*, 5 (2020) 5–19.
- [130] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 220–223.
- [131] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (2009) 1130–1139.
- [132] Y. Zhao, M.P. Li, S. Liu, M. F. Islam, Superelastic pseudocapacitors from freestanding MnO₂-decorated graphene-coated carbon nanotube aerogels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 23810–23819.
- [133] W. Yan, J.Y. Kim, W. Xing, K.C. Donovan, T. Ayvazian, R.M. Penner, Lithographically patterned gold/manganese dioxide core/shell nanowires for high capacity, high rate, and high cyclability hybrid electrical energy storage, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 2382–2390.
- [134] N. Jabeen, Enhanced pseudocapacitive performance of α -MnO₂ by cation preinsertion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 33732–33740.
- [135] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (2009) 1130–1139.
- [136] J.W. Kim, V. Augustyn, B. Dunn, The effect of crystallinity on the rapid pseudocapacitive response of Nb₂O₅, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 141–148.
- [137] J. Come, V. Augustyn, J.W. Kim, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Gogotsi, J.W. Long, B. Dunn, P. Simon, Electrochemical kinetics of nanostructured Nb₂O₅ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A718–A725.
- [138] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, I. Honma, Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 7444–7452.
- [139] 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.
- [140] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy storage in nanomaterials – capacitive, pseudocapacitive, or battery-like, *ACS Nano*, 12 (2018) 2081–2083.
- [141] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 263.
- [142] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14925–14931.
- [143] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, P. Simon, Electrochemical kinetic study of LiFePO₄ using cavity microelectrode, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1090–A1093.

-
- [144] T.-C. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway, S.L. Roberson, Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors comparison with ruthenium oxide, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1882–1888.
- [145] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, S.H. Tolbert, Templated nanocrystal-based porous TiO₂ films for next-generation electrochemical capacitors, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 1802–1809.
- [146] K. Brezesinski, J. Wang, J. Haetge, C. Reitz, S.O. Steinmueller, S.H. Tolbert, B.M. Smarsly, B. Dunn, T. Brezesinski, Pseudocapacitive contributions to charge storage in highly ordered mesoporous group V transition metal oxides with iso-oriented layered nanocrystalline domains, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 6982–6990.
- [147] G. Jha, T. Tran, S. Qiao, J.M. Ziegler, A.F. Ogata, S. Dai, M. Xu, M.L. Thai, G.T. Chandran, X. Pan, R.M. Penner, Electrophoretic deposition of mesoporous niobium(V)oxide nanoscopic films, *Chem. Mater.*, 30 (2018) 6549–6558.
- [148] D.F. Shriver, M.A. Drezzon, The manipulation of air-sensitive compounds, Second edition, John Wiley & Sons, (1986).
- [149] A.A. Bunaciu, E.G. Udristoiu, H.Y. Aboul-Enein, X-ray diffraction: Instrumentation and applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 45 (2015) 289–299.
- [150] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-ray diffraction: a practical approach, NY: Plenum Press, New York, (1998).
- [151] E. Hecht, Optics, Fifth edition, Pearson Education, Inc., Boston, (2017).
- [152] P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math-Phys. Kl.*, (1918) 98–100.
- [153] L. Reimer, Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1998).
- [154] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Chapter 4 – Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization; Iz knjige: S.H. Sharma, Handbook of materials characterization, Springer, Cham, Switzerland, (2018).
- [155] S. Ram, E.S. Ward, R. J. Ober, Beyond Rayleigh's criterion: A resolution measure with application to single-molecule microscopy, *PNAS*, 103 (2006) 4457–4462.
- [156] D. Brabazon, A. Raffer, Chapter 3 – Advanced characterization techniques for nanostructures; Iz knjige: W. Ahmed, M.J. Jackson, Emerging nanotechnologies for manufacturing, Second Edition, William Andrew Publishing, (2015).
- [157] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, Second Edition, Springer Science Business Media LLC, New York, (2009).
- [158] B. Zhang, D.S. Su, Transmission electron microscopy and the science of carbon nanomaterials, *Small*, 10 (2014) 222–229.
- [159] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, 442 (2006) 282–286.
- [160] S. Bals, W. Tirry, R. Geurts, Z. Yang, D. Schryvers, High-quality sample preparation by low kV FIB thinning for analytical TEM measurements, *Microsc. Microanal.*, 13 (2007) 80–86.
- [161] F.L. Deepak, A. Mayoral, R. Arenal, Advanced transmission electron microscopy: Applications to nanomaterials, Springer International Publishing, Switzerland, (2015).
- [162] S.J. Pennycook, P.D. Nellist, Scanning transmission electron microscopy: imaging and analysis, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, (2011).
- [163] J.P. Buban, Q. Ramasse, B. Gipson, N.D. Browning, H. Stahlberg, High-resolution low-dose scanning transmission electron microscopy, *J. Electron Microsc. Tech.*, 59 (2010) 103–112.

-
- [164] A. Sharma, J.P. Singh, S.O. Won, K.H. Chae, S.K. Sharma, S. Kumar, Chapter 13 – Introduction to X-ray absorption spectroscopy and its applications in material science; Iz knjige: S.H. Sharma, Handbook of materials characterization, Springer, Cham, Switzerland, (2018).
- [165] D. Shindo, T. Oikawa, Analytical electron microscopy for materials science – Chapter 4, Springer, Tokyo, (2002).
- [166] R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, *Rep. Prog. Phys.*, 72 (2009) 016502.
- [167] F. Hofer, Inner-shell ionization; U knjizi: L. Reimer, Energy-filtering transmission electron microscopy, Springer, Berlin, Heidelberg, (1995).
- [168] P. Tieu, X. Yan, M. Xu, P. Christopher, X. Pan, Directly probing the local coordination, charge state, and stability of single atom catalysts by advanced electron microscopy: a review, *Small*, 17 (2021) 2006482.
- [169] Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides, *Micron*, 31 (2000) 571–580.
- [170] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.*, 17 (1905) 132–148.
- [171] M.A. Isaacs, J. Davies-Jones, P.R. Davies, S. Guan, R. Lee, D.J. Morgan, R. Palgrave, *Mater. Chem. Front.*, 5 (2021) 7931–7963.
- [172] V. Tucureanu, A. Matei, A.M. Avram, FTIR spectroscopy for carbon family study, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 46 (2016) 502–520.
- [173] D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. de Carvalho Castro e Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, M. Chhowalla, Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering, *Nat. Chem.*, 7 (2015) 45–49.
- [174] N.E. Jacobsen, NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology, John Wiley & Sons, Inc., (2007).
- [175] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319.
- [176] D.A.H. Hanaor, M. Ghadiri, W. Chrzanowski, Y. Gan, Scalable surface area characterization by electrokinetic analysis of complex anion adsorption, *Langmuir*, 30 (2014) 15143–15152.
- [177] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051–1069.
- [178] B. Wunderlich, Thermal analysis, New York: Academic Press, (1990) 137–140.
- [179] E. Pungor, A practical guide to instrumental analysis, Florida: Boca Raton, (1995), 181–191.
- [180] A. W. Coats, J. P. Redfern, Thermogravimetric analysis: a review, *Analyst*, 88 (1963) 906–924.
- [181] R.G. Compton, C.E. Banks, Understanding voltammetry, Third edition, World Scientific, (2018).
- [182] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy, Second edition, Wiley, (2017).
- [183] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M.E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy, *Nat. Rev. Methods Prim.*, 1, 42 (2021).
- [184] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, S. Fu, Y. Liu, C. Shao, Polyacrylonitrile and carbon nanofibers with controllable nanoporous structures by electrospinning, *Macromol. Mater. Eng.*, 294 (2009) 673–678.
- [185] S. Chen, D.M. Koshy, Y. Tsao, R. Pfattner, X. Yan, D. Feng, Z. Bao, Highly tunable and facile synthesis of uniform carbon flower particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018) 10297–10304.

-
- [186] A.B. Ali, B. Dreyer, F. Renz, C. Tegenkamp, R. Sindelar, Electrospun polyacrylonitrile based carbon nanofibers: the role of creep stress towards cyclization and graphitization, *J. Material Sci. Eng.*, 7 (2018) 1000493.
- [187] T. Zhou, J. Shen, Z. Wang, J. Liu, R. Hu, L. Ouyang, Y. Feng, H. Liu, Y. Yu, M. Zhu, Regulating lithium nucleation and deposition *via* MOF-derived Co@C-modified carbon cloth for stable Li metal anode, *Adv. Funct. Mater.*, 30 (2020) 1909159.
- [188] Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Y.A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev, Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers, *Carbon*, 47 (2009) 1922–1929.
- [189] X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, X. Wang, C. Gu, X.-B. Zhao, H.J. Fan, High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates for electrochemical energy storage, *ACS Nano*, 6 (2012) 5531–5538.
- [190] A.P. Tiwari, S.-H. Chae, G.P. Ojha, B. Dahal, T. Mukhiya, M. Lee, K. Chhetri, T. Kim, H.-Y. Kim, Three-dimensional porous carbonaceous network with in-situ entrapped metallic cobalt for supercapacitor application, *J. Colloid Interface Sci.*, 553 (2019) 622–630.
- [191] H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L.L. Zhang, A.H. MacDonald, R.S. Ruoff, Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors, *Nat. Commun.*, 5 (2014) 3317.
- [192] X. Zhao, B.M. Sanchez, P.J. Dobson, P.S. Grant, The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices, *Nanoscale*, 3 (2011) 839–855.
- [193] P.L. Taberna, C. Portet, P. Simon, Electrode surface treatment and electrochemical impedance spectroscopy study on carbon/carbon supercapacitors, *Appl. Phys. A*, 82 (2006) 639–646.
- [194] J. Zhao, Y. Jiang, H. Fan, M. Liu, O. Zhuo, X. Wang, Q. Wu, L. Yang, Y. Ma, Z. Hu, Porous 3D few-layer graphene-like carbon for ultrahigh-power supercapacitors with well-defined structure-performance relationship, *Adv. Mater.*, 29 (2017) 1604569.
- [195] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 751–780.
- [196] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 17883–17905.
- [197] J.S. Lee, O.S. Kwon, S.J. Park, E.Y. Park, S.A. You, H. Yoon, J. Jang, Fabrication of ultrafine metal-oxide decorated carbon nanofibers for DMMP sensor application, *ACS Nano*, 5 (2011) 7992–8001.
- [198] S.N. Arshad, M. Naraghi, I. Chasiotis, Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile, *Carbon*, 49 (2011) 1710–1719.
- [199] P.W. Menezes, A. Indra, N.R. Sahraie, A. Bergmann, P. Strasser, M. Driess, Cobalt-manganese-based spinels as multifunctional materials that unify catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions, *ChemSusChem*, 8 (2015) 164–171.
- [200] E. Vila, R.M. Rojas, J.L.M. de Vidales, O. Garcia-Martinez, Structural and thermal properties of the tetragonal cobalt manganese spinels $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($1.4 < x < 2.0$), *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1078–1083.
- [201] L. Ji, A.J. Medford, X. Zhang, Porous carbon nanofibers loaded with manganese oxide particles: Formation mechanism and electrochemical performance as energy-storage materials, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5593–5601.
- [202] J.H. Peterson, O.L. Krivanek, ELNES of 3d transition-metal oxides: II. Variations with oxidation state and crystal structure, *Ultramicroscopy* 32 (1990) 319–325.
- [203] B.T. Thole, G. Van der Laan, Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 3158–3169.

-
- [204] D.H. Pearson, B. Fultz, C.C. Ahn, Measurement of 3d state occupancy in transition metals using electron energy-loss spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 1405–1407.
- [205] D.H. Pearson, C.C. Ahn, B. Fultz, White lines and d-electron occupancies for the 3d and 4d transition metals, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 8471–8478.
- [206] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 2717–2730.
- [207] Y. Xu, X. Wang, C. An, Y. Wang, L. Jiao, H. Yuan, Facile synthesis route of porous MnCo_2O_4 and CoMn_2O_4 nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 16480–16488.
- [208] J. Li, S. Xiong, X. Li, Y. Qian, Spinel $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ core-shell microspheres as Li-ion battery anode materials with a long cycle life and high capacity, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 23254–23259.
- [209] O.S. Kwon, T. Kim, J.S. Lee, S.J. Park, H.-W. Park, M. Kang, J.E. Lee, J. Jang, H. Yoon, Fabrication of graphene sheets intercalated with manganese oxide/carbon nanofibers: Toward high-capacity energy storage, *Small*, 9 (2013) 248–254.
- [210] S.G. Mohamed, S.Y. Attia, H.H. Hassan, Spinel-structured FeCo_2O_4 mesoporous nanosheets as efficient electrode for supercapacitor applications, *Microporous Mesoporous Mat.*, 251 (2017) 26–33.
- [211] F.X. Wang, S.Y. Xiao, X.W. Gao, Y.S. Zhu, H.P. Zhang, Y.P. Wu, R. Holze, Nanoporous LiMn_2O_4 spinel prepared at low temperature as cathode material for aqueous supercapacitors, *J. Power Sources*, 242 (2013) 560–565.
- [212] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 1294–1301.
- [213] G. Zhang, F. Ding, L. Sang, G. Wang, M. Feng, Z. Ma, G. Shao, Two-dimensional cobalt-manganese binary metal oxide porous nanosheets for high-performance supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 20 (2016) 3473–3480.
- [214] R.B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, H.N. Alshareef, High performance supercapacitors using metal oxide anchored graphene nanosheet electrodes, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 16197–16204.
- [215] M. Liu, M. Shi, W. Lu, D. Zhu, L. Li, L. Gan, Core-shell reduced graphene oxide/ MnO_x @carbon hollow nanospheres for high performance supercapacitor electrodes, *Chem. Eng. J.*, 313 (2017) 518–526.
- [216] S. Xiao, B. Wang, C. Zhao, L. Xu, B. Chen, Influence of oxygen on the stabilization reaction of polyacrylonitrile fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127 (2013) 2332–2338.
- [217] L. Ji, A.J. Medford, X. Zhang, Porous carbon nanofibers loaded with manganese oxide particles: Formation mechanism and electrochemical performance as energy-storage materials, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5593–5601.
- [218] M. Liu, M. Shi, W. Lu, D. Zhu, L. Li, L. Gan, Core-shell reduced graphene oxide/ MnO_x @carbon hollow nanospheres for high performance supercapacitor electrodes, *Chem. Eng. J.*, 313 (2017) 518–526.

8. BIOGRAFIJA

Daniel M. Mijailović je rođen 07.10.1990. godine u Rumi. Osnovnu školu „Slobodan Bajić Paja“ završio je u Pećincima kao nosilac Vukove diplome i Đak generacije. Opšti smer gimnazije u Staroj Pazovi završio je 2009. godine kao nosilac Vukove diplome. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo materijala, završio je 2013. godine, sa prosečnom ocenom 9,92. Završni rad sa naslovom „Dobijanje i karakterizacija aktivnih i pasivnih slojeva organskih solarnih ćelija“ odbranio je na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale, pod mentorstvom prof. dr Petra Uskokovića. Tokom osnovnih studija, boravio je na Katoličkom univerzitetu u Luvenu, Belgija, gde se bavio dizajniranjem i karakterizacijom kompozitnih materijala primenjenih u sportu. Master studije je završio 2014. godine sa prosečnom ocenom 10,00, odbranom master rada „Polimerna nanovlakna dobijena elektropredenjem i mogućnosti korišćenja u kontrolisanom dostavljanju lekova“, na istoj katedri, pod mentorstvom prof. dr Petra Uskokovića. Dobitnik je četiri nagrade Panta Tutundžić, nagrade Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh na studijama i Dositejeve nagrade za najbolje studente u Srbiji. Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu upisao je 2014. godine, uz istovremeno angažovanje na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije III 45019 „Sinteza, razvoj tehnologija i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava“. U okviru ovog projekta započeo je istraživanje u oblasti elektroda zasnovanih na nanostrukturnim materijalima sa primenom u skladištenju električne energije. U julu 2018. godine je izabran u zvanje istraživača pripravnika Inovacionog centra, Tehnološko-metalurškog fakulteta, da bi u aprilu 2021. godine stekao zvanje istraživača saradnika. Boravio je na Institutu za hemiju i tehnologiju materijala Tehničkog univerziteta u Gracu, u okviru istraživačke grupe renomiranog naučnika prof. dr Štefana Frojnbergera, gde je uradio deo eksperimentalnih istraživanja za potrebe doktorske disertacije. Pored toga, bavio se i fundamentalnim istraživanjima materijala za skladištenje električne energije u litijum-vazduh sekundarnim baterijama čiji su rezultati objavljeni u prestižnom časopisu Nature Chemistry (IF: 24,427). Od oktobra 2019. godine je angažovan u izvođenju vežbi iz predmeta Materijali i Kompozitni materijali, a od oktobra 2022. godine je izabran na mesto asistenta na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale, Tehnološko-metalurškog fakulteta. Pored dva pomenuta predmeta, angažovan je i u izvođenju vežbi na predmetima Funkcionalni kompozitni materijali i Industrijski dizajn.

Daniel M. Mijailović je autor šest naučnih radova (tri M21a, dva M21 i jedan M22) i brojnih saopštenja (štampanih u izvodu i celini) sa nacionalnih i međunarodnih konferencija. Dobitnik je nagrada za najbolje usmeno predavanje na međunarodnim konferencijama: The 17th Young Researchers' Conference (YRC2018), The Young Researchers Conference (YOURS2019) i Electron Microscopy of Nanostructures (ELMINA2022). Dobitnik je i najboljih posterskih saopštenja na dve međunarodne konferencije - Electrospinning for Energy (EIEn2018) i The 21st Annual Conference on Material Science "YUCOMAT 2019". Učestvovao je u e-MINDS elektrohemijskom programu u okviru COST akcije MP1407.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Daniel M. Mijailović

Broj indeksa 4005/2014

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Porozne elektrode na bazi ugljeničnih vlakana i spinela prelaznih metala za primenu u skladištenju električne energije

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Daniel M. Mijailović

Broj indeksa 4005/2014

Studijski program Inženjerstvo materijala

Naslov rada Porozne elektrode na bazi ugljeničnih vlakana i spinela prelaznih metala za primenu u skladištenju električne energije

Mentor dr Petar Uskoković, red. prof. Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjenja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Porozne elektrode na bazi ugljeničnih vlakana i spinela prelaznih metala za primenu u skladištenju električne energije

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.
Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, _____

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

Ocena izveštaja o proveru originalnosti doktorske disertacije

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, korišćenjem programa iThenticate izvršena je provera originalnosti doktorske disertacije kandidata Daniela M. Mijailović pod nazivom „Porodne elektrode na bazi ugljeničnih vlakana i spinela prelaznih metala za primenu u skladištenju električne energije“. Izveštaj koji sadrži rezultate provere originalnosti mentor je dobio dana 23.11.2022. godine. Utvrđeni procenat podudarnosti teksta iznosi 4%. Ovaj stepen podudarnosti posledica je upotrebe stručnih termina i naziva korišćenih metoda i njihovih skraćenica, citata, ličnih imena i instrumenata koji se nalaze u navedenoj tezi. Deo podudarnosti se odnosi na prethodno publikovane rezultate istraživanja Daniela M. Mijailović, koji su proistekli iz njegove disertacije, što je u skladu sa članom 9. Pravilnika. Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujemo da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njegovu odbranu može nastaviti (pozitivna ocena).

Mentor:

dr Petar Uskoković, red. prof.
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-
metalurški fakultet

Beograd, 25.11.2022.