

# Mikrostruktura elektroispređenih nanovlakana oksida željeza

---

**Radić, Gabrijela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:113431>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Gabrijela Radić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2019.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišni diplomski studij

Gabrijela Radić

MIKROSTRUKTURA ELEKTROISPREDENIH NANOVLAKANA  
OKSIDA ŽELJEZA  
**DIPLOMSKI RAD**

Voditeljica rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

doc. dr. sc. Jozefina Katić

dr. sc. Željka Petrović, viša znanstvena suradnica

Zagreb, rujan 2019.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na odabiru teme, dobroj volji, razumijevanju, strpljenju i savjetima, ne samo tijekom pisanja ovog rada već i tijekom cjelokupnog diplomskog studija.*

*Dr. sc. Željki Petrović, koja je zaslužna za veliki dio ovog rada, hvala za sve uloženo vrijeme, preneseno znanje, svaki savjet, podršku, pozitivan stav i vrlo ugodnu atmosferu tijekom rada u laboratoriju ali i izvan njega.*

*Također, zahvaljujem Institutu Ruđer Bošković za mogućnost izrade diplomskog rada u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala.*

*Zahvaljujem djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na ugodnom društvu tijekom svog vremena provedenog u laboratoriju.*

*Mojim prijateljima, hvala što ste bili uz mene sve ove godine. Hvala na svakom savjetu, osmjehu i podršci. Ispunili ste ovo vrijeme studiranja s puno smijeha i mnogo lijepih trenutaka.*

*Naposljetku, najveće hvala želim reći svojoj obitelji bez koje sve ovo ne bi bilo moguće.*

*Diplomski rad je izrađen u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković, a financiran je iz sredstava HRZZ projekata IP-2016-06-8254 (1D-Doped FeOX) i IP-11-2013-8825 (ESUP-CAP).*

# SADRŽAJ

## SAŽETAK

## ABSTRACT

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. HEMATIT .....	3
2.1.1. Magnetna svojstva .....	3
2.1.2. Poluvodička i fotoelektrokemijska svojstva .....	4
2.1.3. Nanostrukture hematita .....	5
2.2. ELEKTROISPREDANJE .....	6
2.2.1. Proces elektroispredanja .....	7
2.3. GRAFEN .....	9
2.4. SUPERKONDENZATORI .....	10
2.5. KARAKTERIZACIJA UZORAKA .....	12
2.5.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE– SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS) .....	12
2.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (ATR – FTIR) .....	14
2.5.3. Rendgenska difrakcija (XRD) .....	15
2.5.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV–Vis) .....	16
2.5.5. Elektrokemijska ispitivanja .....	16
2.5.5.1. Ciklička voltametria .....	16
2.5.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	18
2.5.5.3. Kronopotencimetrija .....	20
2.5.6. Mjerenje provodnosti metodom četiri točke .....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>22</b>
3.1. KEMIKALIJE .....	22
3.2. SINTEZA .....	22
3.2.1. Sintaza $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> postupkom elektroispredanja .....	22
3.2.2. Sintaza kompozita $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / rGO .....	24
3.3. KARAKTERIZACIJA UZORAKA .....	26
3.3.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS) .....	26
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (ATR – FTIR) .....	26
3.3.3. Rendgenska difrakcija (XRD) .....	27
3.3.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV/Vis) .....	27
3.3.5. Elektrokemijska ispitivanja .....	28
3.3.5.1. Ciklička voltametria (CV) .....	30
3.3.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) .....	30
3.3.5.3. Kronopotencimetrija .....	30
3.3.6. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke .....	31

<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>32</b>
4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (ATR – FTIR).....	32
4.1.1. Uzorci elektroispredjenih i žarenih vlakana .....	32
4.2. PRETRAŽNA MIKROSKOPIJA S EMISIJOM ELEKTRONA S POMOĆU POLJA (FE-SEM) I EDS ANALIZA.....	33
4.2.1. Uzorci elektroispredjenih i žarenih vlakana .....	33
4.2.2. Uzorak vlakana elektroispredjenih pri 1,0 ml h <sup>-1</sup> prije i nakon termičke obrade .....	33
4.2.3. Kompozit $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / rGo .....	34
4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJA (XRD).....	35
4.4. ULTRALJUBIČASTA / VIDLJIVA SPEKTROSKOPIJA (UV/VIS).....	37
4.5. ELEKTROKEMIJSKE METODE KARAKTERIZACIJE.....	38
4.5.1. Ispitivanje svojstava superkondenzatora metodom cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	38
4.5.2. Punjenje / pražnjenje superkondenzatora - kronopotencimetrija .....	45
<b>5. RASPRAVA.....</b>	<b>50</b>
5.1. KVALITATIVNA IDENTIFIKACIJA SINTETIZIRANIH UZORAKA VLAKANA ATR-FTIR SPEKTROSKOPIJOM .....	50
5.2. MORFOLOGIJA I KEMIJSKI SASTAV UZORAKA VLAKANA.....	51
5.3. KRISTALNA STRUKTURA UZORAKA VLAKANA.....	52
5.4. POLUVODIČKE KARAKTERISTIKE UZORAKA VLAKANA.....	54
5.5. ELEKTRIČNA PROVODNOST HEMATITA .....	57
5.6. STRUKTURNA I MORFOLOŠKA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / rGO I REFERENTNOG MATERIJALA rGO.....	58
5.7. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA KOMPOZITA $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / rGO I REFERENTNOG MATERIJALA rGO .....	58
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>65</b>
<b>7. SIMBOLI .....</b>	<b>67</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>69</b>

## SAŽETAK

U ovom radu istražena su morfološka, mikrostrukturna, poluvodička i električna svojstva vlakana hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dobivenih procesom elektroispredanja pri tri različita protoka prekursorske otopine;  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$  i termičkom obradom na  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h. Rezultati dobiveni EDS, ATR-FTIR, XRD i UV metodama potvrdili su da su dobivena čista  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakna. SEM snimke hematitnih vlakana pokazale su kako njihova veličina (promjer) ovisi o protoku, tj. smanjuje se smanjenjem protoka. Električna svojstva  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana ispitana su metodom četiri točke, a korištenjem Taucova postupka utvrđeno je kako materijal posjeduje poluvodička svojstva.

Loša električna provodnost usmjerila je istraživanje prema stvaranju kompozitnog materijala koji bi imao poboljšana elektrokemijska svojstva. U tu je svrhu hidrotermalnom metodom sintetiziran kompozitni materijal  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /reducirani grafenov oksid (rGO) iz otopina grafenova oksida (GO) i ekstrakta lista masline (ELM) u koje su dispergirana hematitna vlakna. Za ovu namjenu korištena su hematitna vlakna dobivena pri protoku  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ . Navedeni postupak provodio se pri pH 4 i pH 10, a dobiveni su kompozitni hidrogelovi. Za svaki uzorak kompozita sintetiziran je i pripadajući referentni rGO hidrogel koji nije sadržavao hematitna vlakna. Za uzorke kompozita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /rGO i referentne uzorke rGO provedena je strukturna, morfološka i elektrokemijska karakterizacija. Ugradnja  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana u kompozit potvrđena je SEM i XRD rezultatima, a utvrđeno je i da su vlakna smanjila aglomeraciju listova rGO.

Kako bi se provela elektrokemijska mjerenja sastavljeno je 6 simetričnih superkondenzatora koji su ispitani cikličkom voltametrijom (CV), elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i kronopotencijometrijom. Dobiveni rezultati pokazali su pozitivan utjecaj  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana na kapacitivna svojstva kompozitnog materijala.

**Ključne riječi:** elektroispredanje, hematit, hidrotermalna sinteza, rGO, superkondenzator



## ABSTRACT

Microstructure of the hematite fibres ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) obtained by the electrospinning process at three different flow rates of the precursor solution;  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$  and thermal processing at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h has been investigated. Using EDS, ATR-FTIR, XRD and UV methods it has been confirmed that the obtained fibres consisted only of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . SEM images of the hematite fibres pointed out the fibre diameter / flow rate correlation, i.e. the slowest flow rate produced fibres with the smallest diameters. Electrical properties of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fibres have been examined using the four point probe method and the semiconducting properties have been confirmed using the Tauc model.

Due to the low electrical conductivity of hematite the research was directed towards the formation of a composite material with enhanced electrochemical properties. A composite material  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  has been obtained via a hydrothermal method using graphene oxide (GO) and olive leaf extract (ELM) solution with addition of hematite fibres ( $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ ). This procedure was carried out at two different pH values; 4 and 10, and as a result composite hydrogels were obtained. In addition to this, for each composite sample a reference hydrogel without hematite fibres was synthesised, rGO. Morphological, structural and electrochemical characterizations have been conducted for the composite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ) and reference (rGO) samples. SEM and XRD results confirmed the incorporation of the hematite fibres into the composite material as well as a partial prevention of the rGO sheet agglomeration.

In order to carry out electrochemical measurements 6 symmetrical supercapacitors have been assembled and tested by means of cyclic voltametry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronopotentiometry. The obtained results showed a positive effect of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fibres on capacitive properties of the composite material.

**Key words:** electrospinning, hematite, hydrothermal synthesis, rGO, supercapacitor

## 1. UVOD

Kao drugi najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori, željezo (Fe) ima veliku važnost u mnogim granama industrije i znanosti, a jedan od najčešćih oblika u kojem se ovaj element pojavljuje su željezovi oksidi. Primjena željezovih oksida je vrlo široka; od katalizatora i senzora do biomedicine i pigmenta. Postoji 16 različitih oksida željeza a ovaj rad je bio usredotočen na istraživanje hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i njegovih svojstava. Hematit posjeduje poluvodička svojstva koja mu omogućuju primjenu u fotokatalizi, pretvorbi solarne energije, cijepanju vode, a jedan je od najstabilnijih željezovih oksida u atmosferskim uvjetima.

Nanostrukturirani materijali mogu imati znatno različita svojstva od istih materijala na makro razini. Od velikog spektra različitih metoda za dobivanje nanostrukture ističe se tehnika elektroispredanja. Elektroispredanje je ekonomski prihvatljiv, lako kontroliran i prilagodljiv proces koji se koristi za sintezu nanovlakana koja imaju mali promjer i poroznu strukturu što im daje veliku specifičnu površinu. Kontroliranjem parametara procesa utječe se na promjer i veličinu nanovlakana čime se mogu kontrolirati magnetska, optička i elektronska svojstva produkta. Nanovlakna hematita su jednodimenzionalne porozne nanostrukture što ih čini vrlo privlačnima za primjenu u superkondenzatorima. Lako dostupne pore pospješuju interkalaciju i de-interkalaciju elektrolitnih vrsta, a zbog velikog omjera površine i volumena i brzog prijenosa elektrona poboljšana su elektrokemijska svojstva. Iako hematit odlikuju navedena svojstva, loša električna provodnost, ekspanzija volumena tijekom punjenja / pražnjenja još uvijek ograničavaju primjenu u superkondenzatorima. Jedna od učinkovitih metoda za rješavanje ovih nedostataka je kombinacija hematitnih nanočestica s materijalima na bazi ugljika.

Grafen je dvodimenzionalni ugljikov materijal koji je čvrst, lagan, savitljiv i odlično provodi električnu energiju. Kombinacijom grafena s metalnim oksidima dobivaju se kompozitni materijali pogodni za upotrebu u superkondenzatorima. Kako je u laboratoriju teško proizvesti čisti jednoslojni grafen, najčešće se upotrebljava reducirani grafenov oksid (rGO). Jedna od metoda dobivanja rGO je hidrotermalna sinteza u kojoj se kao konačan produkt dobiva hidrogel.

Cilj ovog rada bio je usmjeren na istraživanje morfoloških, strukturnih, poluvodičkih i elektrokemijskih svojstava hematitnih nanovlakana kao i na njihovu kombinaciju s reduciranim grafenovim oksidom za dobivanje aktivnog materijala za superkondenzatore. Hematitna vlakna sintetizirana su procesom elektroispredanja pri tri različita protoka i

okarakterizirana slijedećim mjernim tehnikama: ATR-FTIR, SEM/EDS, XRD i UV/Vis. Hidrotermalnom metodom proizvedeni su kompozitni ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO) i referentni (rGO) materijali pri dva različita pH (4, 10) čija su svojstva istražena koristeći: SEM/EDS, XRD, cikličku voltametriju (CV), elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (EIS) i kronopotencimetriju.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. HEMATIT

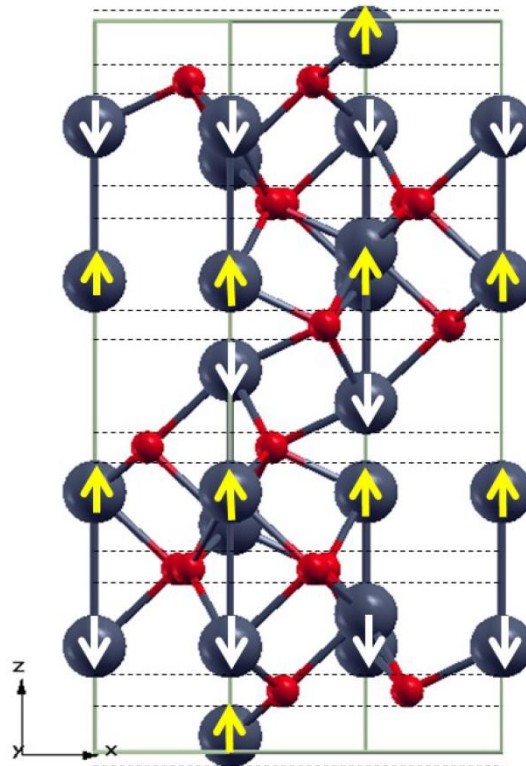
Željezo je sa 26 protona u svojoj jezgri dio skupine prijelaznih elemenata. Poslije aluminijsa je drugi najrasprostranjeniji metal na Zemlji. Željezovih osam valentnih elektrona se nalazi u više od jedne ljuske, a sa kisikom, zbog njegove elektronegativnosti može tvoriti dvovalente i trovalentne spojeve. [1] Željezovi oksidi su zanimljivi zbog svoje rasprostranjenosti u Zemljinoj kori, a važni su u geokemiji i korozivskim procesima. Postoji 16 različitih željezovih oksida, a najvažniji među njima su magnetit, kemijske formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , i hematit,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Primjena željezovih oksida je vrlo široka; od katalizatora i senzora do biomedicine i pigmenta.[2,3] Magnetit je najproučavaniji od svih 16 oksida, lako se sintetizira i nije štetan za okoliš dok je hematit najstabilniji željezov oksid pri atmosferskim uvjetima.[2,3]

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  je najčešći željezov oksid, može biti amorfan ili se nalaziti u alfa, beta, gama i epsilon obliku. Gama oblik ovog spoja ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) naziva se maghemit i posjeduje feromagnetna svojstva. Maghemit s vremenom na sobnoj temperaturi prelazi u hematitnu kristalnu strukturu, dok je  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prijelazna faza iz hematita u maghemit. Beta oblik je paramagnetičan. Maghemit posjeduje svojstvo biokompatibilnosti pa je jedan od najčešće korištenih biomaterijala (dostava lijekova u terapiji karcinoma, magnetski inducirana hipertermija, MRI kontrast agent). Općenito su poluvodička svojstva hematita vrlo korisna u pretvorbi solarne energije, fotokatalizi, cijepanju vode, a magnetska svojstva maghemita u primjeni u medicini. [1]

#### 2.1.1. Magnetna svojstva

Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) kao najučestaliji oblik ima veliku znanstvenu i tehnološku važnost. Nalazi se u romboedarsko-heksagonalnoj (korund) strukturi i posjeduje antiferomagnetna svojstva (slika 2.1). Anioni ( $\text{O}^{2-}$ ) tvore heksagonalnu zbijenu strukturu a kationi ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se nalaze u oktaedarskim pozicijama. Zbog povećanja udaljenosti među atomima s povećanjem temperature, magnetizacija hematita uvelike ovisi o tom parametru. Zato antiferomagnetne hematitne nanočestice zaslužuju posebnu pozornost. Antiferomagnetne tvari imaju ukupni magnetni moment jednak nuli a feromagnetne tvari različit od nule. Iznad Morinove temperature (260 K), zbog nagiba spina, hematit pokazuje slaba feromagnetska svojstva, a ispod je antiferomagnetičan. Magnetizam hematita ovisi o veličini čestica i kristalnosti kao i

Morinova temperatura koja se smanjuje s veličinom čestica. Ispod 8 nm hematitne nanočestice poprimaju superparamagnetna svojstva, ali ona ovise i o tipu sinteze. [1, 4]



Slika 2.1. Heksagonalna rešetka hematita s antiferomagnetnim rasporedom spina prikazanim žutim (gore) i bijelim (dolje) strelicama na atomima željeza. Fe – plavo, O – crveno. [5]

### 2.1.2. Poluvodička i fotoelektrokemijska svojstva

Da bi se materijal mogao smatrati poluvodičem, razmak između valentne i vodljive vrpce mora biti manji od 5 eV. U poluvodičkim materijalima električna provodnost nastaje zbog gibanja nosioca slobodnih naboja. To mogu biti elektroni u praznoj vodljivoj vrpci (n-tip) ili šupljine u inače punoj valentnoj vrpci (p-tip).

Maghemit, magnetit i hematit su poluvodiči. Hematit je n-tip poluvodiča. Iako postoje neslaganja oko vrijednosti energijskog procijepa, uglavnom se smatra kako on iznosi 2,2 eV. Neka istraživanja ukazuju na to da bi elektronska struktura površine hematita mogla biti znatno drugačija od one u unutrašnjosti. [5]

Fotoelektrokemijska svojstva hematita su ekstenzivno istraživana posljednjih godina, posebno za primjenu u cijepanju vode, fotovoltaičima, fotokatalizi. U vidljivom spektru, hematit

apsorbira između 600 i 295 nm. Sunčeve zrake se mogu pretvoriti u korisnu energiju fotovoltaičnim efektom ili fotolizom vode. Hematit se istražuje i u svrhu primjene kao fotoanodni materijal kod cijepanja vode za dobivanje vodika jer je jeftin, ekološki prihvatljiv, dobro apsorbira svjetlost, kemijski je stabilan u vodenim otopinama, a posebno u alkalnim elektrolitima. [6] Fotoliza vode se može provesti u fotoelektrokemijskoj ćeliji s hematitom kao fotoanodom i platinom kao generatorom vodika. Kako je hematit materijal s uskim energijskim procijepom tako parovi elektron-šupljina mogu biti generirani osvjetljavanjem oksida Sunčevom svjetlosti (apsorbira 29% vidljivog spektra). Usprkos tome oksid ima nisku učinkovitost oksidacije vode pa je ukupna pretvorba Sunčeva energija / vodik vrlo mala. [7]

### **2.1.3. Nanostrukture hematita**

Nanostrukture hematita omogućuju prevladavanje nedostataka koje pokazuje materijal na makro razini: loša apsorpcija fotona blizu ruba vrpce, niska provodnost ( $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), niska vrijednost konstante oksidacije vode i brza rekombinacija fotogeneriranih nosioca naboja (šupljina) tj. kratak životni vijek. [6] Postoje razne metode za dobivanje nanostrukture željezovih oksida uključujući hidrotermalne/solvotacijske, kemijske, koprecipitacijske, mikrovalne, termički raspad, elektroispredanje, itd. Njima se mogu dobiti različiti nano-oblici: nanočestice, nanocjevčice, nanopahulje, nanoštapići, nanovlakna, nanostrukturirani tanki filmovi, itd. [8] Od svih tih varijanti nanovlakna imaju veliku specifičnu površinu, gotovo dva reda veličina veću od one tankih filmova. Postoje mnoge metode dobivanja nanovlakana, nanožica i nanoštapova, ali elektroispredanje je ekonomski prihvatljiv, lako kontroliran, prilagodljiv i prikladan način proizvodnje nanovlakana za razne svrhe. Zbog malog promjera vlakana i porozne strukture dobiva se velika specifična površina što je pogodno za primjenu u filterima visokih performansi, inženjerstvu tkiva, separacijskim membranama, pojačanjima u kompozitnim materijalima, itd. [6] Elektroispredanjem se nanovlaknima hematita mogu kontrolirati magnetska svojstva, a kontroliranjem strukture mogu se promijeniti i optička i elektronska svojstva materijala. [9]

Hematitne nanočestice nalaze primjenu i u medicini, između ostalog, i kao sučelje između tkiva i nanoelektronskih uređaja. Mogu se koristiti kao ciljani dobavljači lijekova i ostalih materijala u željene stanice. Pogodne su za medicinske primjene zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava, idealne veličine, visoke biokompatibilnosti i poželjnih magnetskih

svojstava. Većina tih svojstava ovisna je o veličini čestica. No, treba pripaziti jer se smanjenjem promjera nanočesticama povećava toksičnost. [10]

Nanostrukture oksida prijelaznih metala privukle su veliku pozornost u primjeni spremnika energije, pogotovo kao elektrode superkondenzatora. Neki istraživani metalni oksidi, u tu svrhu, pokazuju pseudokapacitivno ponašanje i visoke vrijednosti specifičnih kapaciteta. Pronađeno je da uspješnost primjene u superkondenzatorima ovisi o kristaličnosti, čistoći faze i morfologiji. Elektrokemijska ispitivanja su otkrila da vrijednosti specifičnog kapaciteta ovise o strukturi, što dodatno potvrđuje važnost morfologije. Jednodimenzionalne porozne nanostrukture vrlo su privlačne za primjenu u superkondenzatorima, uglavnom jer su im pore lako dostupne, što pospješuje interkalaciju i de-interkalaciju elektrolitnih vrsta. Također, posjeduju poboljšana elektrokemijska svojstva zbog velikog omjera površine i volumena i brzog prijenosa elektrona. [11]

## **2.2. ELEKTROISPREDANJE**

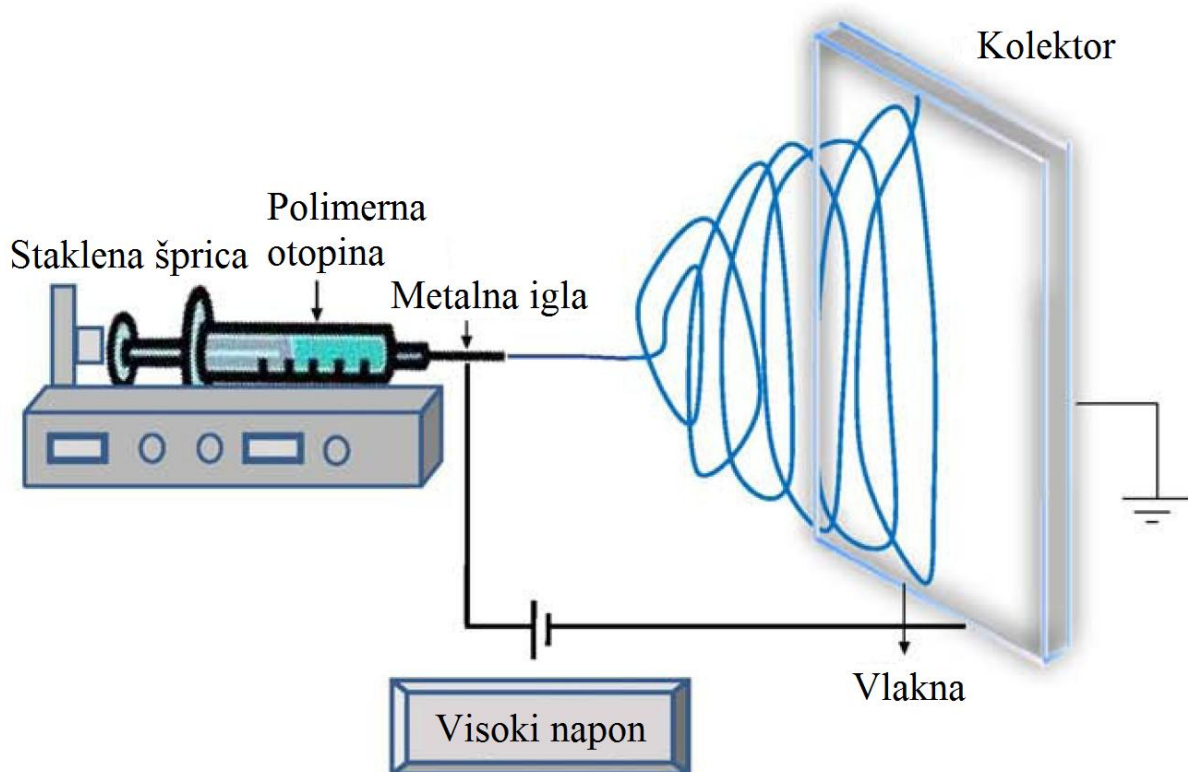
Elektroispredanje je jedna od najčešćih i najučinkovitijih tehnika korištenih za pripremu jednodimenzionalnih kompozitnih, polimernih, anorganskih i organskih nanovlakana. U posljednjem desetljeću elektroispredanje je privuklo dosta pozornosti znanstvenika, iako je prvi patent temeljen na elektroispredanju prijavljen još 1902. godine. Znanstvenicima je ova metoda postala zanimljiva zbog sposobnosti proizvodnje vlakana na submikronskoj skali, što je teško postići standardnim mehaničkim procesima. [12] Od prve upotrebe elektroispredanja napravljena su brojna poboljšanja kako u dizajnu instrumenata, tako i u svojstvima nanomaterijala. Nanovlakna se stvaraju elektrostatskim rastezanjem viskozne polimerne otopine primjenjujući visoki napon. Dobivene jednodimenzionalne strukture imaju velik aksijalni omjer, što ima značajan utjecaj na fizikalna i kemijska svojstva materijala.

Mnogi metalni oksidi se u zadnje vrijeme pokušavaju dobiti elektroispredanjem polimernih otopina koje sadrže metalne prekursore i koje se potom termički tretiraju. Polimeri koji se uglavnom koriste u tu svrhu su polivinil-alkohol i poliakrilonitril. Nakon termičke obrade organske komponente se raspadaju, a metalni prekursori se oksidiraju dajući željene metalne okside. Trenutno postoje dvije standardne vrste elektroispredanja; horizontalno i vertikalno.

### 2.2.1. Proces elektroispredanja

Osnovni dijelovi aparature su pumpa, staklena šprica u kojoj se nalazi polimerna otopina, metalna igla, izvor visokog napona, metalni kolektor, a proces se izvodi na sobnoj temperaturi (slika 2.2).

Proces se temelji na interakciji električnog polja, formiranog između 2 elektrode (metalna igla i kolektor), i komponenta polimerne otopine u šprici. Primijenjeno električno polje uzrokuje nestabilnosti u otopini. Recipročna odbojnost između nabijenih komponenta otopine proizvede silu koja se protivi površinskoj napetosti, i na kraju polimerna otopina putuje u smjeru električnog polja i formira kapljicu na vrhu igle. Dodatno jačanje električnog polja uzrokuje deformaciju sferične kapljice u oblik stošca (Taylorov stožac). Pri kritičnom naponu elektrostatske sile nadvladaju površinsku napetost polimerne otopine te vrlo tanka vlakna izlaze iz nabijenog vrha kapljice i sakupljaju se na metalnom kolektoru koji se drži na optimalnoj udaljenosti. Stabilan mlaz može se formirati tek kad polimerna otopina posjeduje dovoljnu kohezijsku silu (polimer koji se koristi mora biti otopljen prije stavljanja u kapilarnu cjevčicu). Tijekom procesa unutarnje i vanjske sile tjeraju mlaz otopine u smjeru kolektora. [13]



Slika 2.2. Proces elektroispredanja. [14]



Promjer i morfologija elektroispredenih vlakana ovise o nekoliko parametara:

- 1) kemijskim parametrima: molekulska masa polimera, vodljivost polimera, viskoznost otopine, površinska napetost otopine, koncentracija otopine,
- 2) procesnim parametrima: vrijednost napona, protok, udaljenost šprice i kolektora, tip kolektora
- 3) okolišnim uvjetima: temperatura, vlažnost.

#### Utjecaj koncentracije polimera i viskoznosti otopine

Na rastezljivost nabijenog mlaza utječe koncentracija otopine. Ako je koncentracija preniska može doći do pucanja mlaza i javlja se elektrosprejanje, a previsoka koncentracija (a samim time i viskoznost otopine) može zablokirati protok otopine na vrhu igle i dovesti do stvaranja kvržica u nanovlaknima.

#### Utjecaj vodljivosti polimerne otopine

Ako je vodljivost mala neće se formirati Taylorov stožac i neće doći do elektroispredanja. Ako vrijednost prijeđe kritičnu vodljivost, dogoditi će se ista stvar. Vodljivost se može mijenjati dodatkom primjerene soli u polimernu otopinu.

#### Utjecaj otapala

Polimer treba biti potpuno topiv u odabranom otapalu koje treba imati umjerenu temperaturu isparavanja. Niska granica isparavanja će uzrokovati sušenje otopine na vrhu igle, a visoka formiranje kvržica na kolektoru.

#### Utjecaj brzine protoka

Brzina protoka određuje morfologiju vlakana. Kritična brzina protoka varira ovisno o polimernom sustavu. Povećanjem brzine može doći do stvaranja kvržica, povećanja promjera i veličine pora. Preferira se minimalna brzina toka kako bi se održala ravnoteža između otopine koja napušta iglu i otopine koja pristiže iz šprice.

#### Utjecaj primijenjenog napona

Vrijednost kritičnog napona ovisi o korištenom polimeru. Ako se primjeni previsok napon doći će do stvaranja kvržica u vlaknima, a preniski napon neće dati dovoljno tanka vlakna.

### Utjecaj udaljenosti igle i kolektora te promjera igle

Vrlo je značajan, kao i prijašnji parametri. Kritična udaljenost potrebna je kako bi se dobila uniformna vlakna željenog promjera.

### Utjecaj vlage i temperature

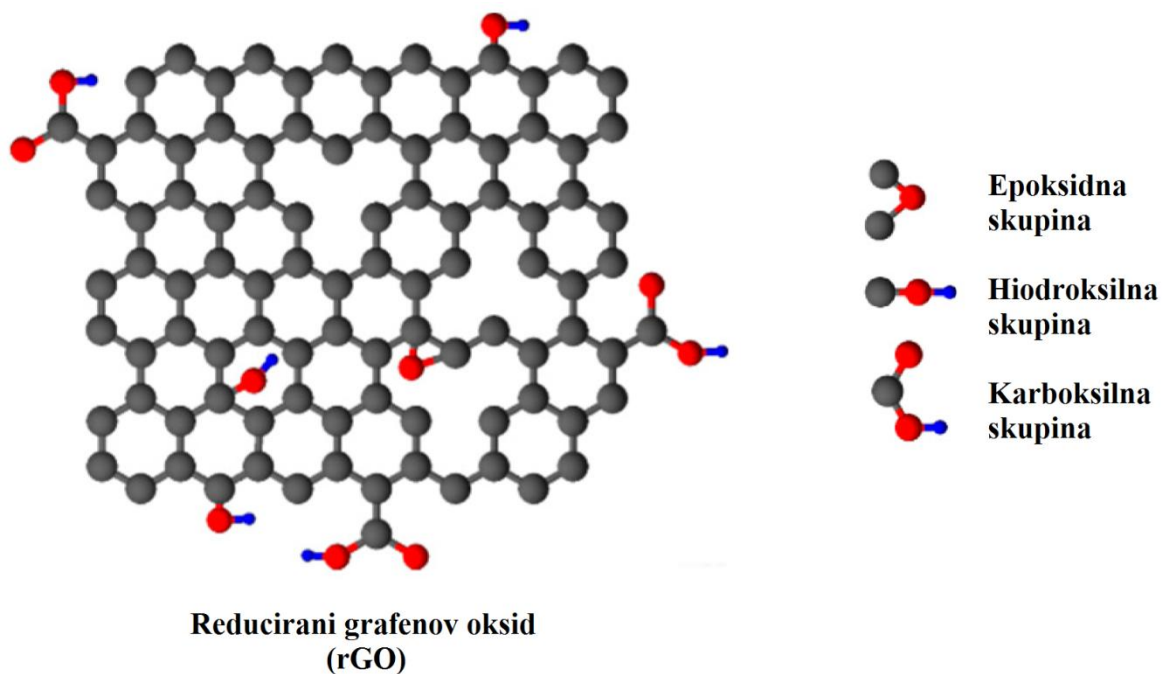
Ovi okolišni faktori utječu na promjer i morfologiju vlakana. Vлага utječe na očvršćivanje nabijenog mlaza. Premalo vlage može dovesti do proizvodnje vlakana s većim promjerom a previše vlage dovodi do stvaranja kvržica ili čak potpuno zaustavlja elektroispredanje. Temperatura može povećati brzinu isparavanja otapala i smanjiti viskoznost što za posljedicu ima smanjenje promjera vlakana. [13]

Kontinuirano unaprjeđenje postupka elektroispredanja rezultiralo je poboljšanjima u područjima bioinženjeringa / biomedicine, farmacije, zaštite okoliša, senzora, katalizatora, elektronike i proizvodnje zaštitne odjeće. Ovom tehnikom se mogu dobiti nanostrukture iz različitih materijala; od prirodnih i sintetičkih polimera do kompozita. [13] Široku primjenu ima i u proizvodnji polimernih vlakana s promjerom od 2 nm do nekoliko mikrometara koja imaju veliku površinu, kontroliranu poroznost i mehaničku snagu.

## **2.3. GRAFEN**

Grafen je sloj  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu heksagonalnu mrežu debljine jednog atoma. Oko svakog ugljikova atoma formiraju se tri snažne  $\sigma$  veze koje ga povezuju s tri susjedna ugljikova atoma. Grafen je osnovna građevna jedinica svih grafitnih materijala; grafita, ugljikovih nanocijevčica, fulerena i spada u novu generaciju ugljikovih nanomaterijala. Prvi puta je izoliran 2004. godine i od tada počinje eksponencijalan rast istraživanja o grafenu. Glavni razlog tako ubrzanog razvoja istraživanja su jedinstvena svojstva koja grafen posjeduje. Povećana električna provodnost, odlična mehanička snaga, visoka toplinska vodljivost, nepropusnost plinova i optička transparentnost čine grafen obećavajućim materijalom budućnosti. Ključna stvar za uspješnu komercijalnu primjenu novih materijala je mogućnost proizvodnje visokokvalitetnih proizvoda na industrijskoj razini što u slučaju grafena još uvijek nije postignuto. [15,16] Grafen se smatra poluvodičem s nultom energijom zabranjene zone jer ne sadrži razmak između valentne i vodljive vrpce. Neka od njegovih svojstava su optička prozirnost, velika specifična površina, visoka mehanička čvrstoća i velika elastičnost. Pravi grafen je monosloj, ali zbog  $\pi - \pi$

interakcija među slojevima teško je dobiti jednoslojni grafen. Reducirani grafenov oksid (slika 2.3) sklon je aglomeraciji zbog jakih van der Waalsovih sila između slojeva grafena. Taj problem mogao bi se eliminirati kemijskom modifikacijom grafena malim organskim molekulama, bio-molekulama i polimerima. [17] Materijali koji se baziraju na grafenu vrlo su zanimljivi jer posjeduju odlična mehanička i električna svojstva. Tako je grafen idealan materijal za elektrokemijske primjene zbog odlične električne provodnosti, velike površine, jedinstvene heterogene stope prijenosa elektrona i nosioca naboja, široko primjenjive elektrokatalitičke aktivnosti. [18]



Slika 2.3. Struktura reduciranog grafenova oksida. [19]

## 2.4. SUPERKONDENZATORI

Superkondenzatori su pasivni i statični uređaji za pohranu električne energije, a koriste se u prijenosnoj elektronici, hibridnim automobilima kad je potrebna brza isporuka energije i za skladištenje energije regenerativnog kočenja, te u *memory back-up* sustavima. Superkondenzatori imaju veliku snagu, brzu propagaciju naboja, brze procese punjenja / pražnjenja, dug životni ciklus, nisu zahtjevni za održavanje, pokazuju nisko samopražnjenje i imaju veće gustoće energije u usporedbi s običnim kondenzatorima. Sastoje se od dvije elektrode odvojene separatorom natopljenim prikladnim elektrolitom. Elektrode su porozne i

napravljene od vrlo vodljivog materijala. Između njih se nalazi separator koji propušta ione ali ne i elektrone čime su elektrode električki izolirane. Mogu biti simetrični i asimetrični. U simetričnim superkondenzatorima, pozitivna i negativna elektroda su identične. U asimetričnim, uređaj je napravljen od dvije različite elektrode koje imaju različit radni napon kako bi se povećao ukupni potencijal i energija. [20] Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s baterijama. Povećanjem površine elektroda povećava se kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti pri istim naponima. Ograničenje superkondenzatora je i u postizanju maksimalnog napona, koji je uglavnom do 5 V. Napon se može povećati povezivanjem superkondenzatora u seriju. [18]

Da bi se dobio superkondenzator visokog specifičnog kapaciteta i gustoće energije provedena su mnoga istraživanja prijelaznih metalnih oksida kao elektrodnih materijala. Među proučavanim oksidima našli su se  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Oba oksida bi se mogla koristiti kao elektrodni materijali u superkondenzatorima jer imaju relativno visok specifični kapacitet i mogućnost više redoks reakcija, ali im niska električna provodnost ograničava primjenu. Kako bi se iskoristio elektrokemijski potencijal ovih oksida potrebno je poboljšati kinetiku prijenosa iona i elektrona unutar samog materijala i na granici faza elektroda / elektrolit. Da bi se udovoljilo tim zahtjevima ugljični materijali poput ugljikovih nanovlakana, nanocjevčica i aktivnog ugljika koriste se kao dodatak nanostrukturiranim željeznim oksidima. Od ugljičnih materijala kao najbolji kandidat istaknuo se grafen zbog velike aktivne površine, dobre električne provodnosti, fleksibilnosti i mehaničke čvrstoće. [21]

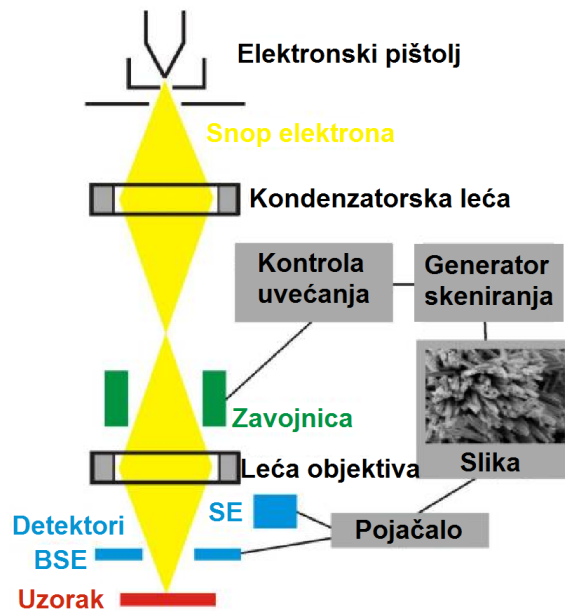
Prema mehanizmu pohrane naboja superkondenzatori se mogu klasificirati kao električni dvoslojni kondenzatori (EDLC) i pseudokondenzatori. Komercijalni superkondenzatori su većinski EDLC (električni dvoslojni kondenzatori), napravljeni od ugljikovih elektroda i odlikuje ih odlična stabilnost, niska cijena, dugi životni vijek i dobra otpornost na koroziju. Ali specifični kapacitet tih superkondenzatora je vrlo nizak što znači da imaju manju gustoću energije od Li-ion baterija. [20] EDLC superkondenzatori pohranjuju naboj na granici između elektrode i elektrolita stvaranjem elektrokemijskog dvosloja nakon polarizacije. Uglavnom se kao elektrodni materijal koriste materijali na bazi ugljika kao što je aktivni ugljik, ugljikove nanocjevčice i grafen. Drugi tip su pseudokondenzatori, u kojima kapacitivnost nastaje zbog Faradajevih redoks reakcija aktivnog materijala. Kao materijal za elektrode se uglavnom koriste prijelazni metalni oksidi i vodljivi polimeri. Iako ugljični EDLC imaju visoku gustoću snage i stabilnost pri polarizaciji, imaju nisku gustoću energije. S druge strane pseudokapacitivni materijali posjeduju visok specifični kapacitet, ali imaju lošu

električnu provodnost i stabilnost tijekom procesa punjenja / pražnjenja. [22] Prijelazni metalni oksidi se smatraju najboljim rješenjem za povećanje gustoće energije kod superkondenzatora jer imaju dobru provodnost, dva ili više oksidacijska stanja, visoku aktivnost tijekom redoks reakcija i nemaju promjene faza. [20] U posljednje vrijeme  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  privlači značajnu pažnju kao materijal za pseudokondenzatorske elektrode zbog svojih oksidacijskih stanja, visokog teoretskog specifičnog kapaciteta i ekološke prihvatljivosti. Međutim, loša električna provodnost i ekspanzija volumena tijekom punjenja/pražnjenja ograničava praktičnu upotrebu. Jedna od učinkovitih metoda za rješavanje ovih nedostataka je kombinacija hematitnih nanočestica s materijalima na bazi ugljika. [22]

## **2.5. KARAKTERIZACIJA UZORAKA**

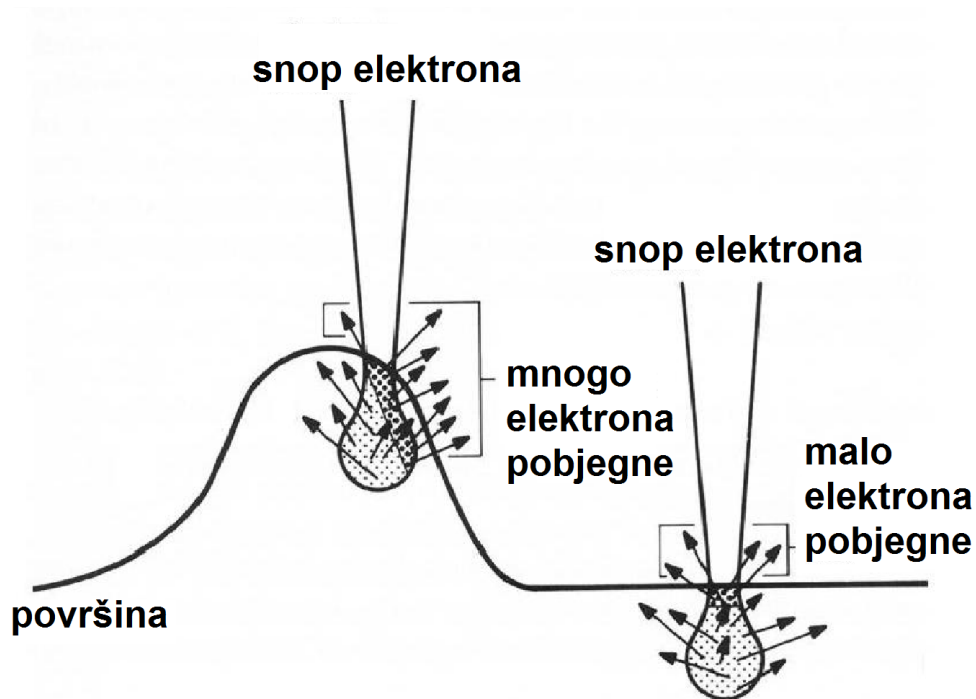
### **2.5.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE– SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)**

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) daje informacije o morfologiji, površinskoj topografiji i sastavu uzorka. U pretražnom elektronskom mikroskopu, sićušan snop elektrona šalje se do površine uzorka. Interakcijom elektronskog snopa s površinom uzorka javljaju se sekundarni elektroni, povratno raspršeni primarni elektroni, Augerovi elektroni, X-zrake, katodoluminiscencija. Kako snop elektrona skenira uzorak tako se bilježe dobiveni signali i piksel po piksel se formira trodimenzionalna slika uzorka. Za dobivanje slike se uglavnom koriste sekundarni elektroni (izbačeni iz vodljive ili valentne vrpce nakon neelastičnog sudara s elektronima upadne zrake) koji imaju nisku energiju ( $< 50$  eV) pa je dobivena rezolucija vrlo visoka. Povratno raspršeni elektroni su od jezgre elastično raspršeni elektroni primarnog snopa. Korisni su kada u uzorku postoji razlika u atomskim brojevima. Elementi malog atomskog broja daju nisku emisiju povratno raspšenih elektrona, a elementi s velikim atomskim brojem daju visoku emisiju. Imaju veće energije od sekundarnih elektrona, oko 50 eV. Emitirane X zrake se koriste za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata u uzorku (EDS).[23]



Slika 2.4. Dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa [24].

Princip rada (slika 2.4): Uzorak se stavi na pokretni nosač na dno kolone u komori, koja je u vakuumu, što omogućava kretanje uzorka u x, y, z smjeru i rotaciju. Elektronski se snop iz izvora ubrzava prema koloni. Fokus i promjer upadnog snopa se kontrolira setom leća. Prolaskom kroz niz mikro-pukotina se korigiraju karakteristike snopa. Takav snop dolazi do površine i tamo djeluje na uzorak (slika 2.5) čime se dobiva povratna informacija u obliku niza ranije opisanih signala koji se zatim prevode u sliku površine uzorka. [25,26]



Slika 2.5. Međudjelovanje snopa elektrona s površinom uzorka.

Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (EDS) se koristi za kvantitativnu analizu elemenata koji se nalaze u ispitivanom uzorku. Ova metoda se temelji na: (i) ionizaciji; upadnim elektronom visoke energije se iz unutarnje ljuske izbacuje elektron i nastaje šupljina, (ii) emisiji karakterističnih X-zraka; dolazi do emisije X-zraka nakon što se dobivena šupljina popuni elektronom iz vanjske ljuske. Detektor mjeri količinu emitiranih X-zraka u ovisnosti o njihovoj energiji. Dobivaju se maksimumi koji su karakteristični za svaki pojedini element. [25]

### 2.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (ATR – FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom služi za identificiranje sastavnica uzorka. Jedna je od najkorištenijih metoda za identifikaciju organskih i anorganskih spojeva, jer skoro sve molekulske vrste (osim O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub>, koji nemaju dipolni moment) apsorbiraju infracrveno (IR) zračenje. IR spektar proteže se na valnim duljinama od 800 nm do 1mm.

Kako zračenje u infracrvenom spektru nema dovoljnu energiju za pobudu elektrona i elektronske prijelaze, međudjelovanje tog zračenja s uzorkom uzrokuje vibracijske prijelaze

pa zato ova metoda spada u vibracijsku spektroskopiju. Atomi u molekulama vibriraju oko svojih ravnotežnih položaja, a svaki vibrira određenom frekvencijom koja ovisi o masi atoma i duljini i jačini veza između atoma. Molekula će apsorbirati zračenje one frekvencije na kojoj vibrira veza u molekuli. IR spektar je karakterističan za pojedini uzorak a prikazuje ovisnost apsorbancije ( $A$ , količina apsorbiranog zračenja) ili transmitancije ( $T$ , količina zračenja koja prođe kroz uzorak) o valnom broju. Za identifikaciju uzoraka u literaturi se mogu pronaći zbirke spektara i tablice karakterističnih apsorpcijskih vrpci za pojedine funkcionalne skupine. [27, 28]

### 2.5.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija je metoda određivanja kristalne strukture pomoću ogiba ili difrakcije rendgenskih zraka kristalom. Struktura tvari se može odrediti bez obzira je li tvar u smjesi s drugim tvarima.

X-zrake se generiraju u katodnoj cijevi, zatim se filtriraju da bi se dobilo monokromatsko zračenje koje se onda usmjeri prema uzorku. Kada ta zraka pogodi atom, okolni elektroni počnu oscilirati frekvencijom upadne zrake i u svim se smjerovima javljaju destruktivne interferencije. Konstruktivne interferencije će se javiti ako je zadovoljen Braggov zakon refleksije rendgenskih zraka (Slika 2.6.):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1.)$$

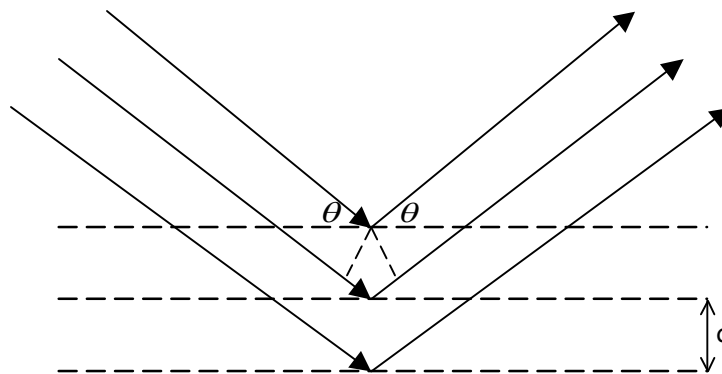
$\lambda$  - valna duljina elektromagnetskog zračenja

$\theta$  – difrakcijski kut

$d$  – razmak u kristalnoj rešetki.

Reflektirane X-zrake se zatim detektiraju i obrađuju. Usporedbom sa standardnim referentnim difrakcijskim slikama može se identificirati uzorak. [29, 30]





Slika 2.6. Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu

#### 2.5.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV/Vis)

Ultraljubičasto zračenje se u elektromagnetskom spektru proteže kroz područje valnih duljina od ~200 do 400 nm dok vidljivo zračenje zauzima područje od ~400 do 700 nm. Posljedica djelovanja zračenja ovih valnih duljina na atome i molekule je prijelaz elektrona iz orbitala niže u orbitale više energije. Do apsorpcije zračenja će doći pri onoj valnoj duljini na kojoj foton posjeduje dovoljnu energiju da bi elektron u određenom atomu/molekuli prešao na višu energijsku razinu.

Rezultat mjerenja UV/Vis spektrofotometrom je grafički prikaz ovisnosti intenziteta apsorpcije/transmitancije o valnoj duljini zračenja za ispitivani uzorak. UV/Vis spektroskopija se najčešće koristi za određivanje prisutnosti iona prijelaznih metala, konjugiranih organskih spojeva, bioloških molekula (poput DNA), itd. Analizirati se mogu tekući, kruti i plinoviti uzorci. Metoda je kvantitativna a temelji se na Lambert-Beerovom zakonu. Jedna od bitnijih primjena ove metode je određivanje energijskog procijepa,  $E_{bg}$ , koji je izravno povezan s elektronskom vodljivošću materijala. [31, 32]

#### 2.5.5. Elektrokemijska ispitivanja

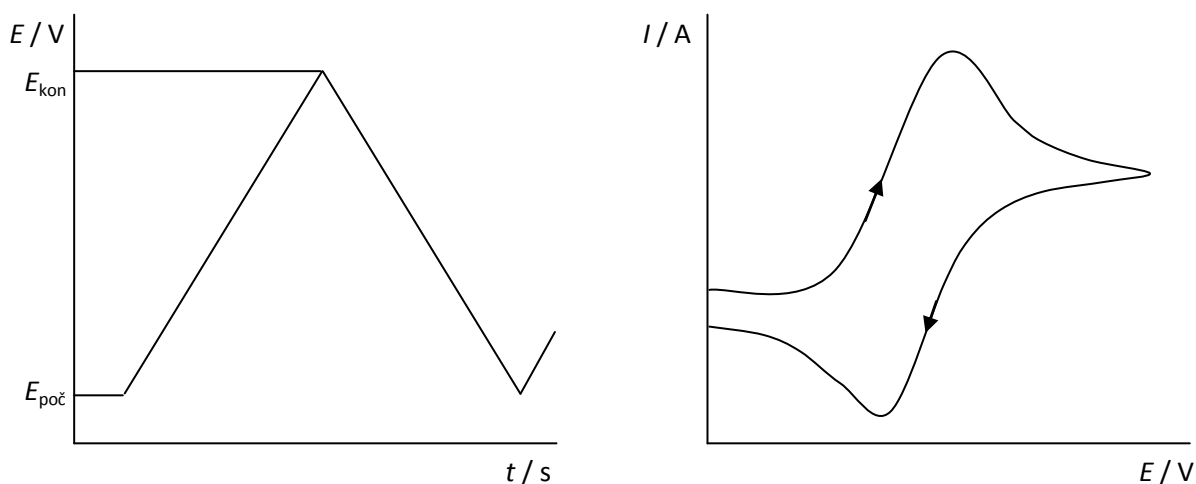
##### 2.5.5.1. Ciklička voltametrij

Ciklička voltametrij (CV) je elektroanalitička tehnika mjerenja. Signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode a signal odziva struja (slika 2.7.). Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom potencijalu. Potencijal se prvo mijenja u jednom smjeru od početnog potencijala do postavljenog maksimalnog potencijala, a zatim u suprotnom do

početne vrijednosti i tako u jednom ili više ciklusa. Promjena potencijala odvija se određenim brzinama. I to najčešće u rasponu od 2 mV/s do 500 mV/s. Zato se ovom metodom mogu ispitivati spore, ali i vrlo brze elektrodne reakcije. Mjerenjem se dobije ciklički voltamogram, graf na kojem je prikazana ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode. Ciklička voltametrija se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini elektrolita. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal i pomoću nje se kontrolira potencijal radne elektrode. Protuelektroda omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode čiji se potencijal mijenja linearno s vremenom. Ciklička voltametrija se može koristiti za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuzijskog koeficijenta i formalnog (standardnog) redukcijskog potencijala analita, elektronske stehiometrije sustava, oksidacijsko-redukcijskih procesa u različitim sustavima, adsorpcijskih procesa na površinama elektroda i kinetike prijenosa elektrona.

Cikličkom se voltametrijom može odrediti i reverzibilnost procesa. Prema brzini prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

- 1) Reverzibilni procesi – prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.
- 2) Ireverzibilni procesi – prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Izmjena naboja je spora pa struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
- 3) Kvazireverzibilni procesi – kod malih brzina promjena potencijala ponašaju se reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja. [33]


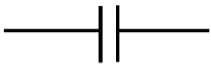
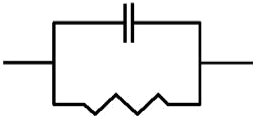


Slika 2.7. Signal pobude (lijevo) i odziva (desno) u cikličkoj voltometriji.

#### 2.5.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je grana teorije izmjenične struje koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Značajna je jer daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza. Koriste se vrlo male amplitude pobude (5–10 mV), koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava i time smanjuju pogreške nastale mjernom tehnikom. Jedna od glavnih prednosti je karakterizacija elektrokemijskog sustava pomoću ekvivalentnog kruga, gdje se međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija zamijeni s električnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta.

Svaka elektrokemijska ćelija može se predočiti električkim ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika,  $R$  i kondenzatora,  $C$ . (slika 2.8.)

	Elementi kruga	Impedancijske relacije
a)		$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
b)		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
c)		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Slika 2.8. Elementi ekvivalentnog kruga i pripadajuće impedancijske relacije.

Da bi se odredilo koji električki ekvivalentni krug najbolje opisuje ponašanje elektrokemijskog sustava, potrebno je provesti mjerenja u širokom rasponu frekvencija. Standardna mjerna tehnika zasniva se na pobudi *ac* napona ili struje u širokom području frekvencija, a mjeri se strujni ili potencijalni odziv elektrokemijskog sustava. Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji, može se izračunati impedancija mjernog sustava. Većina elektrokemijskih sustava se može dobro opisati u području frekvencija od 1 mHz do 10 kHz.

Kod istosmjerne struje otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \times R \quad (2.2.)$$

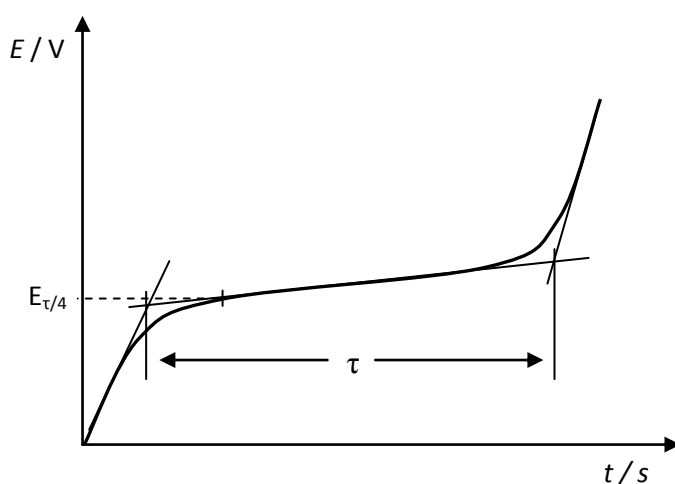
Kod izmjenične struje, frekvencija nije jednaka nuli i vrijedi analogna relacija:

$$E = I \times Z \quad (2.3.)$$

U spomenutoj jednadžbi, *Z* je impedancija, koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje, no kod izmjenične struje osim otpora tok elektrona ometa i induktivitet i kapacitet. Impedancija se najčešće prikazuje Bodeovim i Nyquistovim prikazom. [33]

### 2.5.5.3. *Kronopotenciometrija*

U kronopotenciometriji (CP), struja je električna varijabla koja je kontrolirana putem galvanostata dok se prati promjena potencijala radne elektrode s vremenom. Kada se kontrolirana struja pusti kroz elektrokemijsku ćeliju, između radne i protu elektrode, u trenutku se drastično mijenja potencijal radne elektrode do vrijednosti na kojoj počinje elektroliza aktivne komponente iz otopine. Ako se primjeni katodna struja elektroaktivna vrsta u otopini će s početkom elektrolize prelaziti u reducirani oblik i njena koncentracija na površini elektrode će padati. U istom će se trenutku formirati reducirani produkt i njegova će koncentracija rasti. To će prouzročiti relativno sporu promjenu potencijala elektrode sve dok koncentracija oksidirane tvari ne padne na nulu. Kad koncentracija na površini elektrode padne na nulu mijenja se potencijal kao što je prikazano na slici 2.9. [34, 35]



Slika 2.9. Signal odziva potenciometrijskog mjerenja.

### 2.5.5.4. *Mjerenje provodnosti metodom četiri točke*

Električna provodnost je sposobnost materijala da vodi električnu struju. Mjerenje električne provodnosti se inače izvodi pomoću ommetra koji je s uzorkom povezan na dva mjesta. U određenim slučajevima mogu se javiti poteškoće ako uzorak nije homogen, zbog različitog stupnja dopiranja ili zbog utjecaja otpora na kontaktima. Da bi se izbjegao utjecaj kontakta na ukupni otpor kod uzoraka koji pokazuju niske otpore preferira se metoda mjerenja električne provodnosti preko četiri točke (*four point probe metoda*). Kod ove metode se koristi sonda s četiri metalna vrha, od kojih kroz vanjska dva prolazi struja, a pad napona se bilježi između

dva unutarnja vrha. Vrhovi moraju biti u ravnoj liniji i jednako udaljeni jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Na slici 2.10. prikazan je strujni krug koji predstavlja sondu. Struja,  $I$ , prolazi kroz uzorak i dolazi do pada napona  $R_x I$ . Otpornici  $R_1$  i  $R_2$  predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Prilikom provođenja mjerenja dolazi do pada napona  $R_1 I + R_x I + R_2 I$  tako da otpori kontakata mogu imati značajan utjecaj na procjenu provodnosti uzorka. U slučaju četiri kontakata voltmetar mjeri pad napona kao  $R_3 I' + R_x(I + I') + R_4 I'$ , gdje je  $I'$  struja u krugu voltmetra, a  $I$  struja između dva vanjska kontakta. Ako važi da je  $I' \ll I$  mjerenje nepoznatog otpora uzorka će biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu. [36]

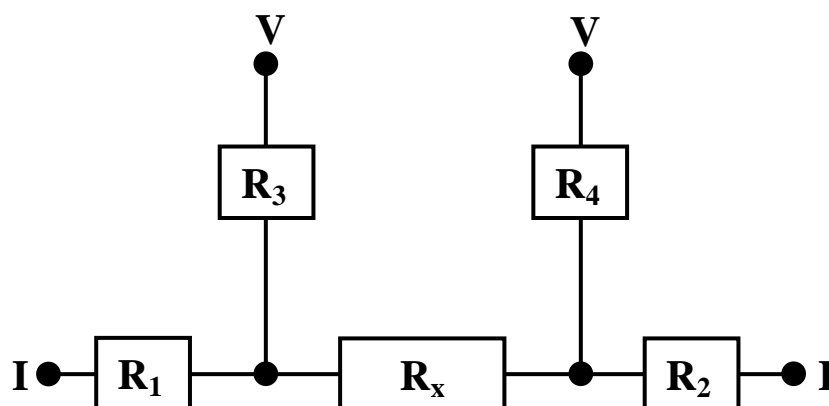
Mjerenje se izvodi pritiskanjem sonde na ravnu površinu uzorka tako da sva četiri vrha dodiruju uzorak i to jednakom snagom. Električna otpornost,  $\rho$ , računa se iz jednadžbe:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (2.4)$$

gdje je  $d$  debljina sloja; m, a  $R$  izmjereni otpor;  $\Omega$ .

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

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.5.)$$



Slika 2.10. Ekvivalentni strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke.

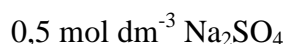
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , analitičke čistoće, Kemika®
- Polivinilpirolidon, PVP, M.W.= 1 300 000, Alfa Aesar®
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 96%, čistoće p.a., Alfa Aesar®
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , čistoće p.a., Kemika®
- Ekstrakt lista masline, ELM, Magdis d.o.o.
- grafenov oksid, GO, priređen u laboratoriju,  $\gamma = 6,7 \text{ mg ml}^{-1}$
- $\text{NaOH}$ , 98% čistoće p.a., Kemika®
- $\text{HCl}$ , 63,5% čistoće p.a., Kemika®
- ledena octena kiselina,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , 99.9%, Alfa Aesar®

Pripravljene su otopine:



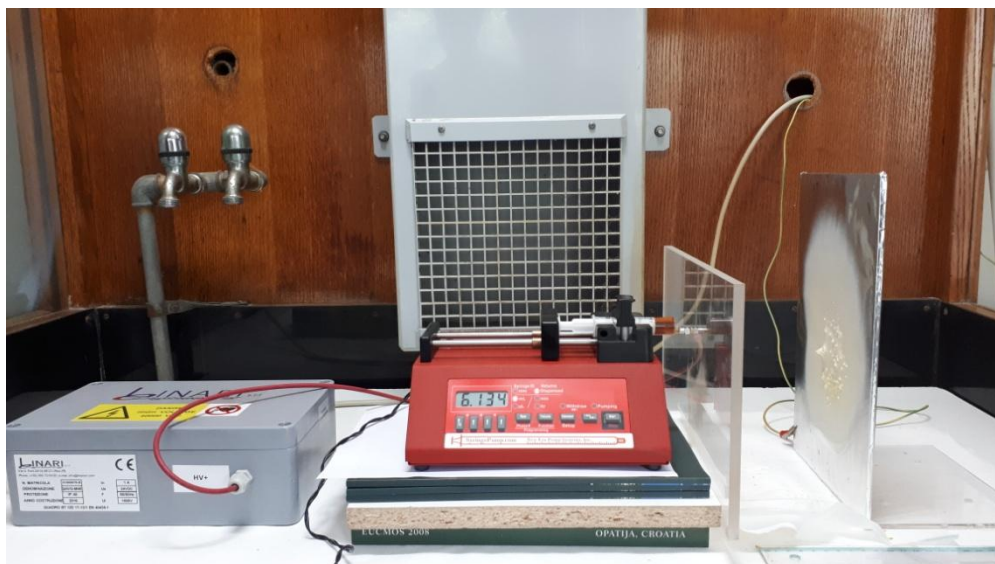
PVP otopina pripravljena je miješanjem 3,0 g PVP, 50 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  i 5,0 ml deionizirane  $\text{H}_2\text{O}$  na 350 o/min, 70°C tijekom 6 sati.

#### 3.2. SINTEZA

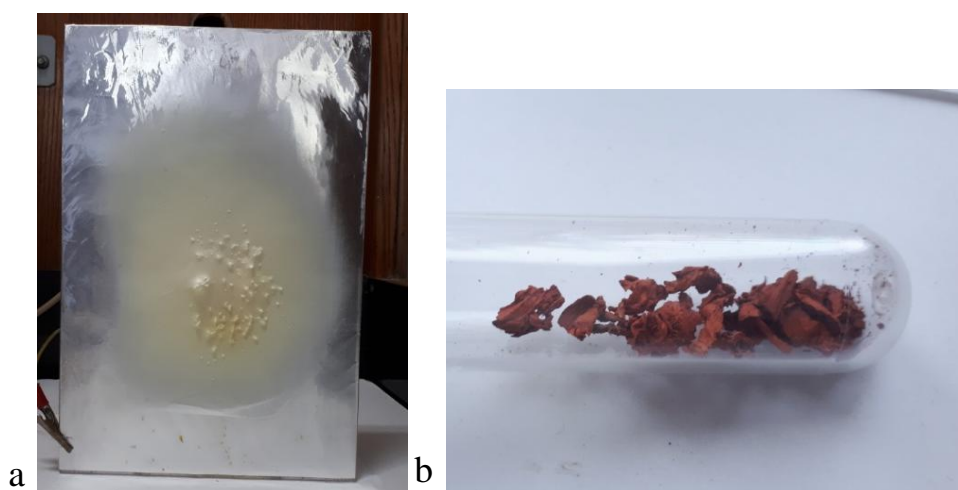
##### 3.2.1. Sinteza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ postupkom elektroispredanja

Elektroispredena vlakna sintetizirana su prema poznatom postupku [e1]. Koncentracija otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  za pripravu elektroispredanih vlakana bila je  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobivena je dodavanjem  $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  viskoznoj otopini PVP-a (pH je namješten na 1 pomoću ledene octene kiseline) i miješanjem na 350 o/min i 70 °C tijekom 1 sata. Sustav za elektroispredanje (Linari Engineering®) sastojao se od 40 kV generatora visokog napona,

kontrolne ploče, šprice i sakupljača vlakana prekrivenog Al folijom (slika 3.1). Udaljenost između metalnog vrha mlaznice / šprice ( $\varphi = 1,0$  mm) i aluminijskog kolektora je bila 10 cm i visoki napon 10 kV. Vrijednosti protoka viskozne otopine u tri različita slučaja iznosile su  $1,5$   $\text{ml h}^{-1}$ ;  $1,0$   $\text{ml h}^{-1}$ ;  $0,5$   $\text{ml h}^{-1}$ . Elektroispredena vlakna su zatim termički obrađena u prethodno zagrijanoj peći na  $700$   $^{\circ}\text{C}$  tijekom 1 h kako bi se uklonili organski dijelovi vlakana i dobio željezni oksid (slika 3.2). Tako pripravljena vlakna korištena su u sintezi kompozitnog materijala.



Slika 3.1. Aparatura za elektroispredanje  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana.



Slika 3.2. Elektroispredena vlakna prije (a) i nakon (b) termičke obrade.



### 3.2.2. Sinteza kompozita $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO

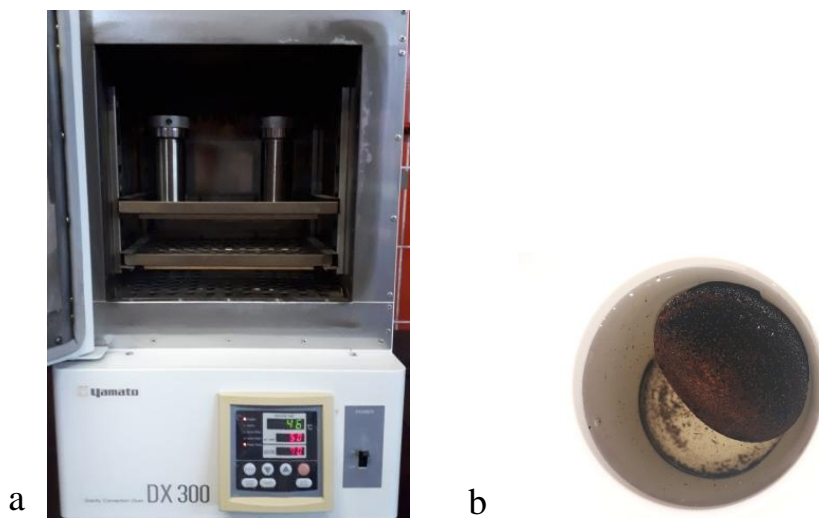
Sinteza kompozitnog materijala ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO) je rađena hidrotermalnim postupkom koristeći vlakna željezova oksida ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,0 ml h<sup>-1</sup>) i suspenziju grafenova oksida (GO). Za sintezu kompozitnog materijala dodano je 1% elektroispredenih vlakana hematita. Kako bi se grafenov oksid preveo u reducirani grafenov oksid (rGO) potrebno je koristiti reducens. U ovom je radu u tu svrhu upotrijebljen ekstrakt lista masline ( ELM ). Dobiveni su uzorci kompozitnog materijala, koji se sastojao od rGO i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vlakana, pri pH 10 i 4; tablica 3.1. pH vrijednost otopine podešana je dodatkom NaOH i HCl. Također, sintetiziran je referentni uzorak rGO za svaki pH (uzorak bez dodatka vlakana željezova oksida), pri istim uvjetima.

Tablica 3.1. Imena uzoraka i detalji sinteze

Uzorak	pH vrijednost	Dodatak hematita	Tip materijala
rGO_pH4_H	4	NE	hidrogel
rGO_pH4_A	4	NE	aerogel
rGO_pH10_H	10	NE	hidrogel
rGO_pH10_A	10	NE	aerogel
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_H	4	DA	hidrogel
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_A	4	DA	aerogel

Postupak sinteze hidrogela: Sintetizirani su uzorci kompozitnog materijala pri dva različita pH; 4 i 10. Korišten je autoklav od 40 ml u koji se stavljalo 20 ml reakcijske smjese. 0,28 g ELM otopljeno je u 8 mL deionizirane H<sub>2</sub>O, rastreseno u ultrazvuku 15 min, centrifugirano (5000 rpm, 10 min) kako bi se izdvojio talog / punilo i zatim je otopina odekantirana. Talog je ispran s još 2 mL deionizirane vode tako da je dobiveno ukupno 10 ml otopine ELM. 5,97 ml grafenova oksida ( $\gamma = 6,7$  mg/ml) pomiješano je s 10 ml ELM otopine. U reakcijsku smjesu umiješano je 0,4 mg hematitnih vlakana suspendiranih u 3,11 ml deionizirane vode te je namještena određena pH vrijednost. Reakcijska smjesa, čiji volumen iznosi 20 ml, stavljala se

u autoklav (40 ml) i u prethodno zagrijanu peć na temperaturu od 50 °C tijekom 1 sata i 120°C tijekom 5 sati (slika 3.3 (a)). Autoklav se hladio na sobnoj temperaturi tijekom noći, a nakon otvaranja autoklava uzorci u obliku hidrogela (slika 3.3 (b)) su nekoliko puta isprani deioniziranom vodom. Dio hidrogela je nakon ispiranja stavljen u otopinu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i ovaj dio je korišten za izradu superkondenzatora, a drugi dio je sušen u liofilizatoru kako bi se dobio aerogel koji je služio za morfološka i strukturna ispitivanja. Isti postupak korišten je i za sintezu referentnih uzoraka (pripremljenih bez dodatka hematitnih vlakana pri pH 4 i 10).



Slika 3.3. Prikaz (a) autoklava u pećnici; (b) hidrogela u autoklavu.

### 3.3. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

#### 3.3.1. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE–SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)

Morfologija svih dobivenih uzoraka ispitana je pretražnom mikroskopijom s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) (model JSM-7000F, Jeol Ltd.) u kombinaciji s EDS / INCA 350 (Oxford Instruments) (energijski disperzivni analizator X-zraka) (slika 3.4). SEM snimke su snimljene pri naponu od 5 V i različitim uvećanjima. Pomoću EDS/INCA analizatora napravljena je kvalitativna i kvantitativna analiza elemenata u dobivenim uzorcima.



Slika 3.4. Pretražni elektronski mikroskop JSM-7000F proizvođača JEOL<sup>®</sup> Ltd.

#### 3.3.2. Infracrena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (ATR – FTIR)

Spektri elektroispređenih uzoraka vlakana snimljeni su pri sobnoj temperaturi,  $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Korišten je spektrometar Tensor II (Bruker) (slika 3.5), a područje valnih brojeva u kojem su snimani spektri bilo je od  $4000$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$  pri rezoluciji od  $4 \text{ cm}^{-1}$  kroz 16 ciklusa.



Slika 3.5. FTIR spektrometar Tensor II proizvođača Bruker®

### 3.3.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Identifikacija kristalne strukture i kemijskog sastava uzoraka elektroispredenih vlakana hematita provedena je rendgenskom difrakcijom. Na difraktometru APD 2000 (Ital Structures) (slika 3.6) pri sobnoj temperaturi,  $T = 22 \pm 2$  °C snimljene su difrakcijske slike ispitanih uzoraka u području  $2\theta$  od 8 do 70° u koracima od 0,025° pri jakosti struje,  $I = 30$  mA, naponu,  $U = 40$  kV i  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) = 0,1542 nm.

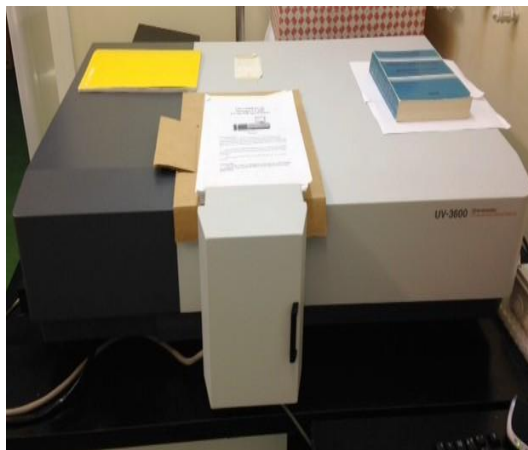


Slika 3.6. Difraktometar APD 2000 proizvođača Ital Structures®.

### 3.3.4. Ultraljubičasta / vidljiva spektroskopija (UV/Vis)

UV/Vis spektri uzoraka elektroispredenih vlakana snimljeni su na UV-3600 spektrometru (Shimadzu), (slika 3.7) pri uvjetima sobne temperature,  $T = 22 \pm 2$  °C u intervalu 700-200

nm, a korak sakupljanja podataka je iznosio 1 nm. Bazna linija je snimljena standardom, BaSO<sub>4</sub> prahom. Uzorci su u obliku tankog filma nanošeni na standard i stavljeni u nosač.



Slika 3.7. UV-3600 spektrometar proizvođača Shimadzu®.

### 3.3.5. Elektrokemijska ispitivanja

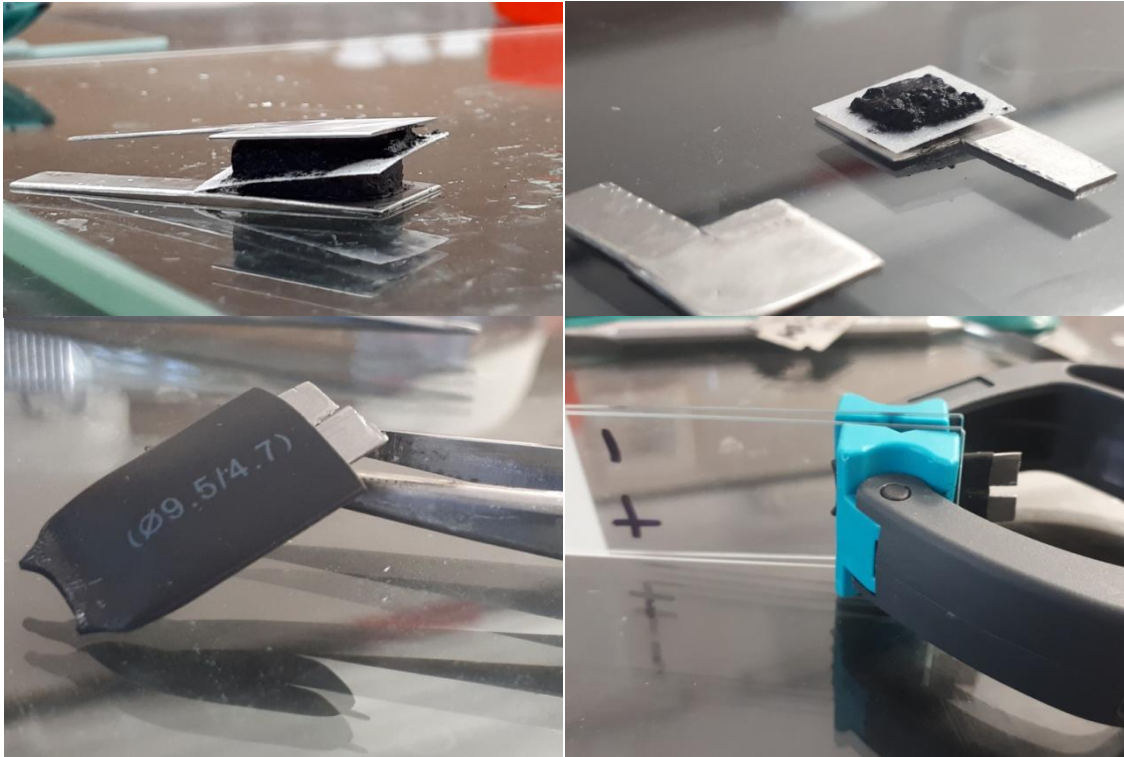
Sva elektrokemijska mjerenja rađena su u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na sobnoj temperaturi u dvoelektrodnom sustavu. U tu su svrhu od referentnih uzoraka (rGO\_pH4 i rGO\_pH10) i uzoraka kompozita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO\_pH4 i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO\_pH10) sastavljeni simetrični superkondenzatori (tablica 3.2).

Tablica 3.2. Imena sastavljenih superkondenzatora, korišteni materijali i masa materijala

Superkondenzator	Uzorak (materijal)	Masa aktivnog (suhog) materijala; <i>m</i> / mg *
SK1 (rGO_pH4_H)	rGO_pH4_H	0,46
SK2 (rGO_pH4_A)	rGO_pH4_A	0,50
SK3 (rGO_pH10_H)	rGO_pH10_H	0,41
SK4 (rGO_pH10_A)	rGO_pH10_A	0,94
SK5 ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_H)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_H	0,57
SK6 ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_A)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_A	1,37

\* materijali superkondenzatora vagani su nakon sušenja ili liofilizacije, navedena je masa materijala na jednoj elektrodi

Superkondenzatori su se sastojali od 2 niklove pločice ( $1 \text{ cm}^2$ ) na koje su nanoseni uzorci kompozita ili referentnog uzorka u obliku hidrogela i aerogela. Između dvije elektrode postavljena je membrana od staklenih vlakana namočenih u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Superkondenzatori su se zatim stavljali u vanjska kućišta, kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita, i pritisnuli s obje strane pomoću dvije staklene pločice i stezaljke (slika 3.8).



*Slika 3.8. Sastavljanje superkondenzatora*

Elektrokemijska mjerenja provedena su na aparaturi koja se sastojala od potencioštata / galvanostata 263A (EG&G Princeton Applied Research) i detektora frekvencija 1025 (EG&G Princeton Applied Research) (slika 3.9).



Slika 3.9. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja; potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263 A

#### **3.3.5.1. Ciklička voltometrija (CV)**

Ciklička voltometrija provodila se u rasponu potencijala od -1,2 V do 1,2 V uz brzinu promjene potencijala,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### **3.3.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)**

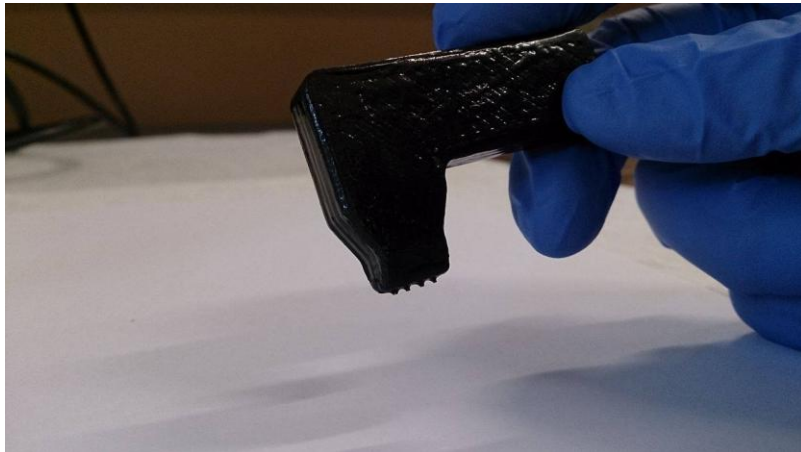
Mjerenja su izvođena u području frekvencija od  $10^5$  do  $10^{-3}$  Hz pri naponu,  $U = 0 \text{ V}$  s *ac* amplitudom pobude napona od  $\pm 5 \text{ mV}$ .

#### **3.3.5.3. Kronopotenciometrija**

Galvanostatska ispitivanja punjenja i pražnjenja superkondenzatora izvođena su pri vrijednosti struje od 0,80 ili 1,46 A  $\text{g}^{-1}$  u rasponu napona od 0 do 1,2 V.

### 3.3.6. Mjerenje električne provodnosti metodom četiri točke

Uzorcima su izmjereni električni otpori pomoću uređaja Keysight 34461A (slika 3.10). Sonda uređaja ravnomjerno je pritiskom položena na uzorak tako da sva 4 vrha sonde ostvaruju jednak kontakt s aerogelom. Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi,  $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



*Slika 3.10.* Sonda s četiri vrha za mjerenje električne provodnosti.

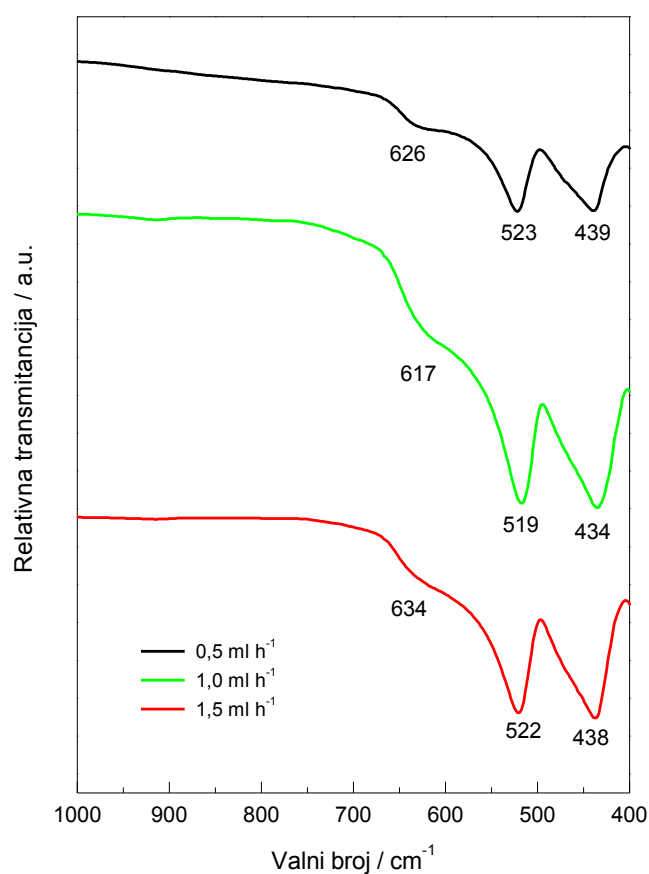


## 4. REZULTATI

### 4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (ATR – FTIR)

#### 4.1.1. Uzorci elektroispređenih i žarenih vlakana

Identifikacija uzoraka elektroispređenih vlakana pri tri različita protoka, 0,5; 1,0 i 1,5 ml h<sup>-1</sup> termički obrađenih na 700 °C tijekom 1 h napravljena je na temelju ATR – FTIR spektara prikazanih na slici 4.1.

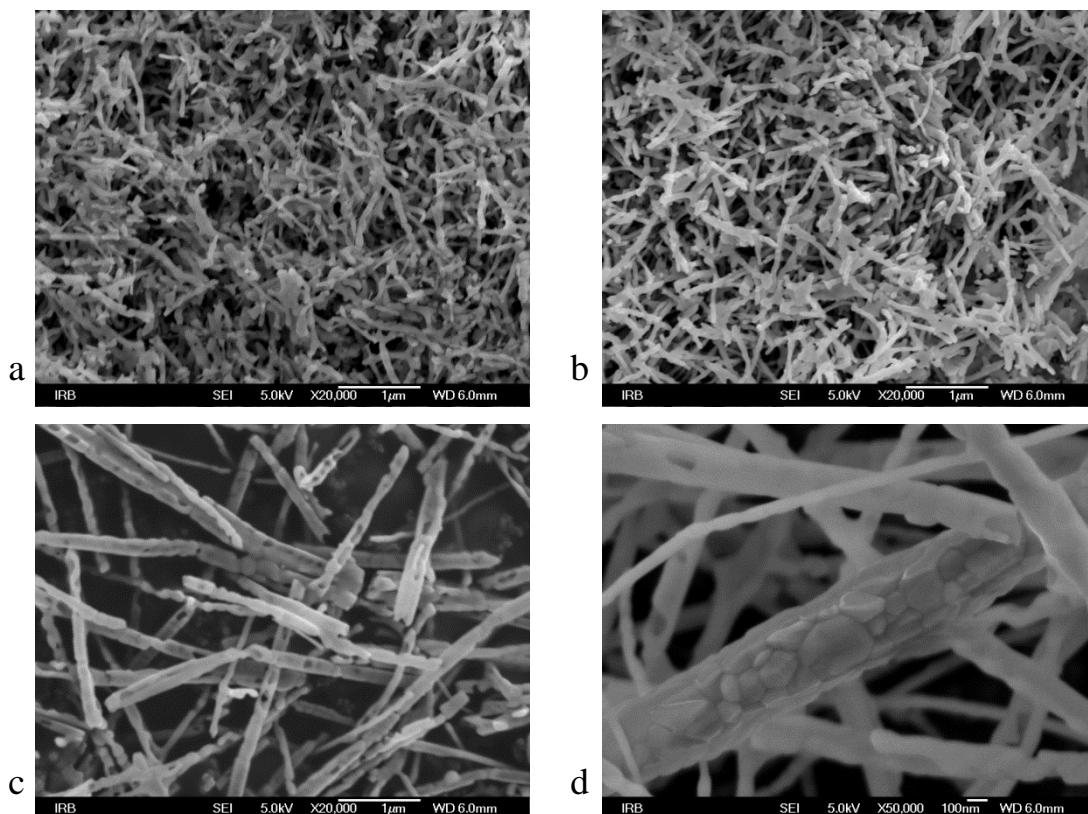


*Slika 4.1.* FTIR spektri uzoraka vlakana elektroispređenih pri različitim protocima (vidljivi na slici) termički obrađenih na 700 °C 1 h snimljeni su u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup> pri  $T = 22 \pm 2$  °C. Na slici je prikazan spektar u području od 1000 do 400 cm<sup>-1</sup>.

## 4.2. PRETRAŽNA MIKROSKOPIJA S EMISIJOM ELEKTRONA S POMOĆU POLJA (FE-SEM) I EDS ANALIZA

### 4.2.1. Uzorci elektroispredjenih i žarenih vlakana

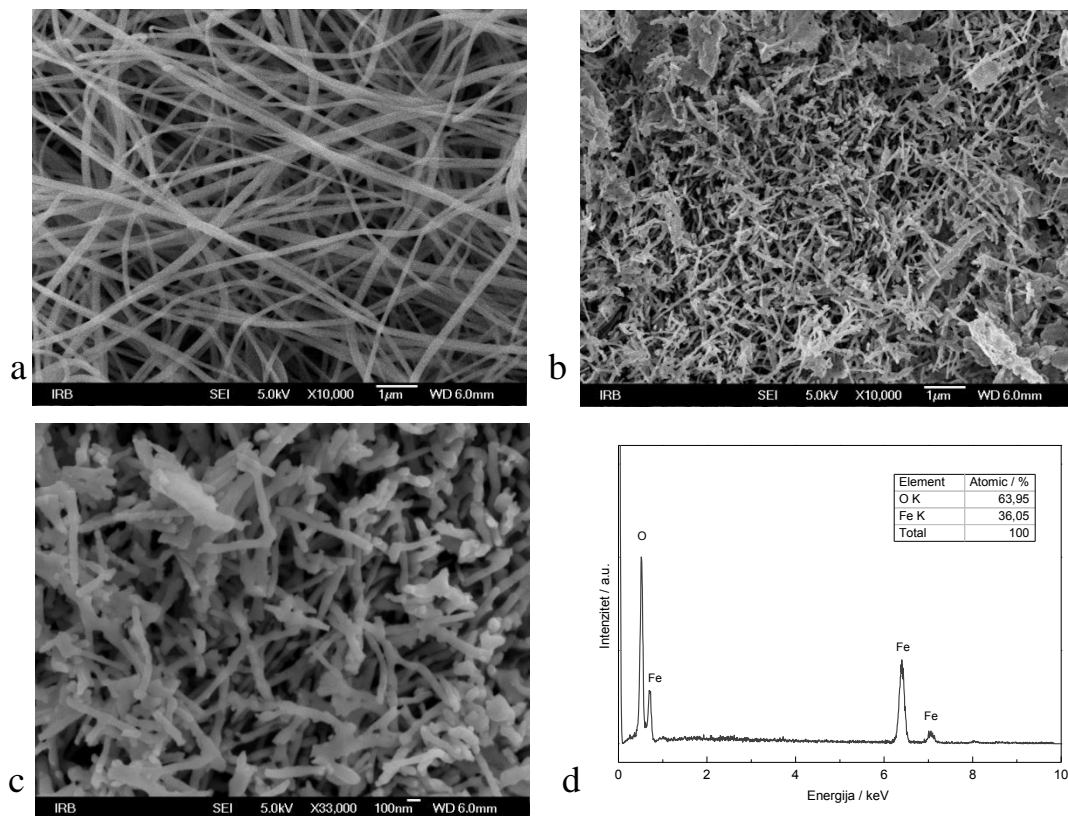
Morfologija (oblik i veličina) dobivenih uzoraka elektroispredjenih vlakana za protok  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  i  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$  termički obrađenih na  $700 \text{ °C}$  tijekom 1 h istražena je FE-SEM i prikazana na slici 4.2. FE-SEM snimci snimljeni su pri  $U = 5 \text{ kV}$  i različitim povećanjima.



Slika 4.2. FE-SEM snimke vlakana dobivenih pri brzinama protoka: (a)  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ , (b)  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ , (c,d)  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ . Sva su vlakna termički obrađena na  $700 \text{ °C}$  tijekom 1h.

### 4.2.2. Uzorak vlakana elektroispredjenih pri $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ prije i nakon termičke obrade

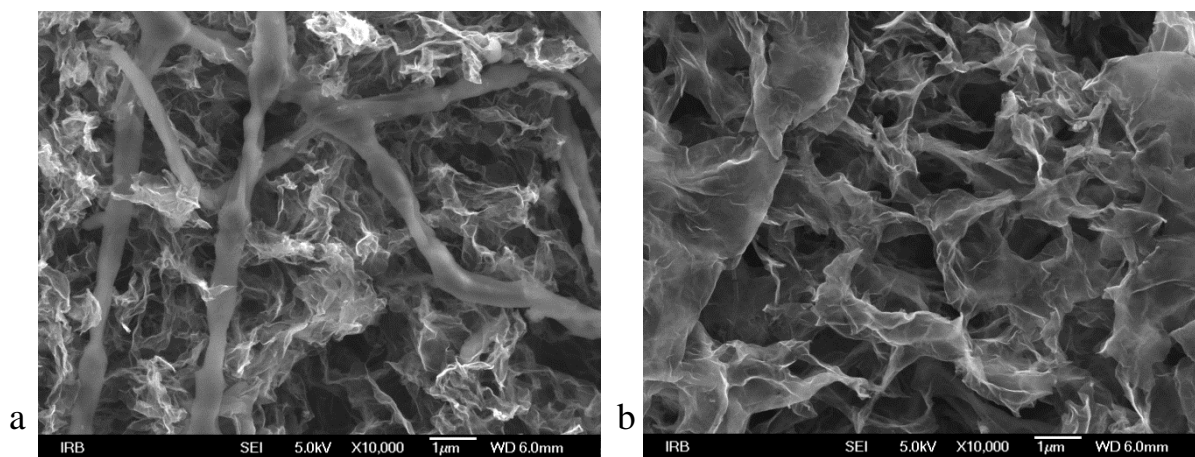
Morfologija (oblik i veličina) dobivenog uzorka elektroispredjenih vlakana za protok  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  prije i nakon termičke obrade istražena je FE-SEM i prikazana na slici 4.3. FE-SEM snimci snimljeni su pri  $U = 5 \text{ kV}$  i različitim povećanjima. Na slici 4.3. (d) prikazan je EDS spektar termički obrađenih vlakana.



Slika 4.3. FE-SEM snimke uzorka vlakana dobivenog pri protoku  $1 \text{ ml h}^{-1}$  prije (a) i nakon (b,c) termičke obrade pri povećanjima: (a,b) 10 000x; (b) 33 000x . EDS (d) žarenih vlakana.

#### 4.2.3. Kompozit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$

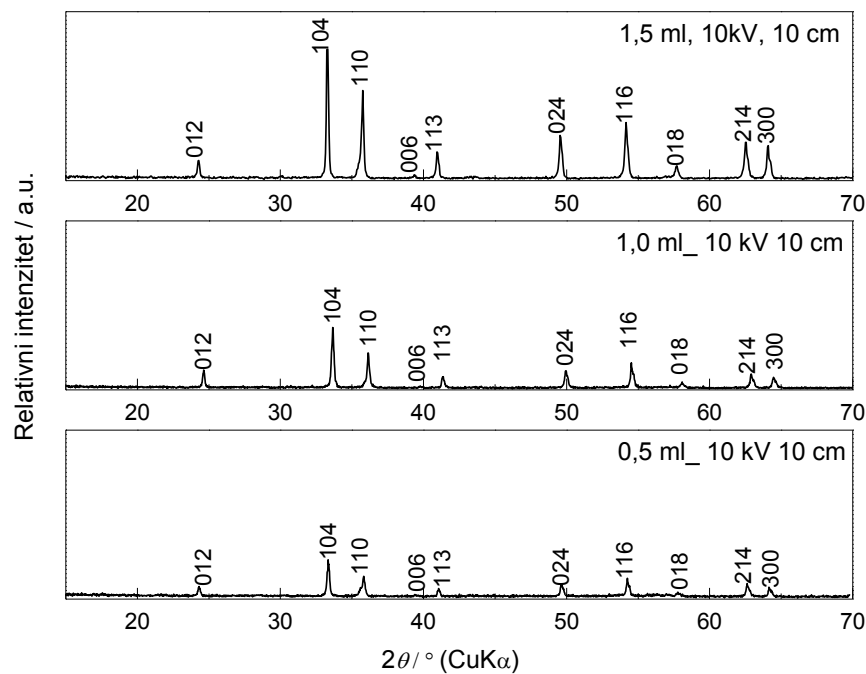
Morfologija (oblik i veličina) dobivenih uzoraka kompozitnog materijala  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  i referentnog materijala rGO pri pH 4 istražena je FE-SEM i prikazana na slici 4.4. FE-SEM snimci snimljeni su pri  $U = 5 \text{ kV}$ .



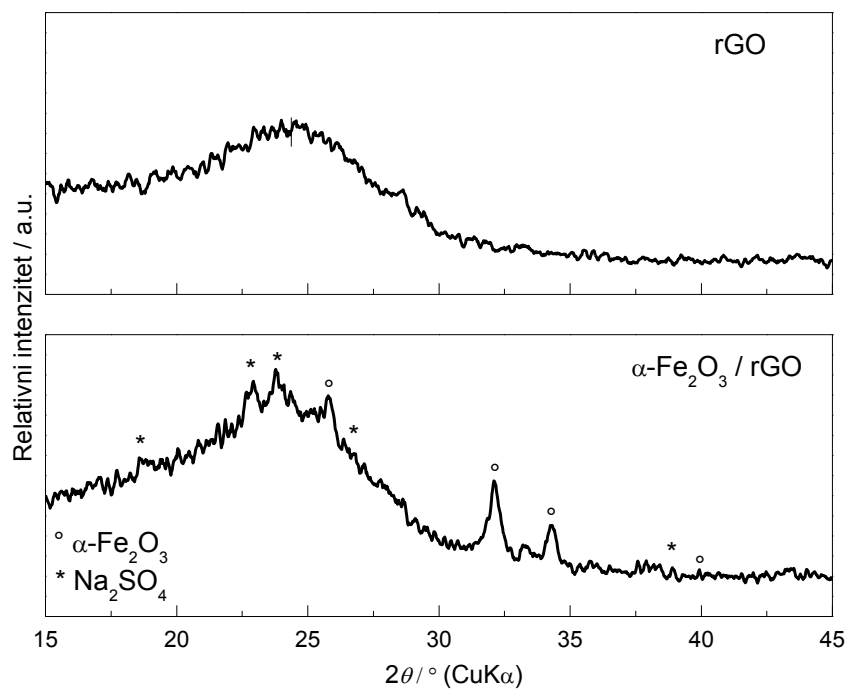
Slika 4.4. FE-SEM snimke (a) kompozita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  i (b) referentnog materijala, rGO pri povećanju od 10 000x.

### 4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJA (XRD)

Kristalna struktura i mikrostruktura elektroispredenih uzoraka vlakana termički obrađenih na 700 °C 1h određene su pomoću rendgenske difrakcije. Difrakcijske slike termički obrađenih uzoraka elektroispredenih pri 0,5 ml h<sup>-1</sup>, 1,0 ml h<sup>-1</sup> i 1,5 ml h<sup>-1</sup> prikazane su na slici 4.5. Na slici 4.6 prikazane su difrakcijske slike kompozitnog materijala  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO i referentnog materijala rGO snimljene u području 2 $\theta$  od 20 do 70°.



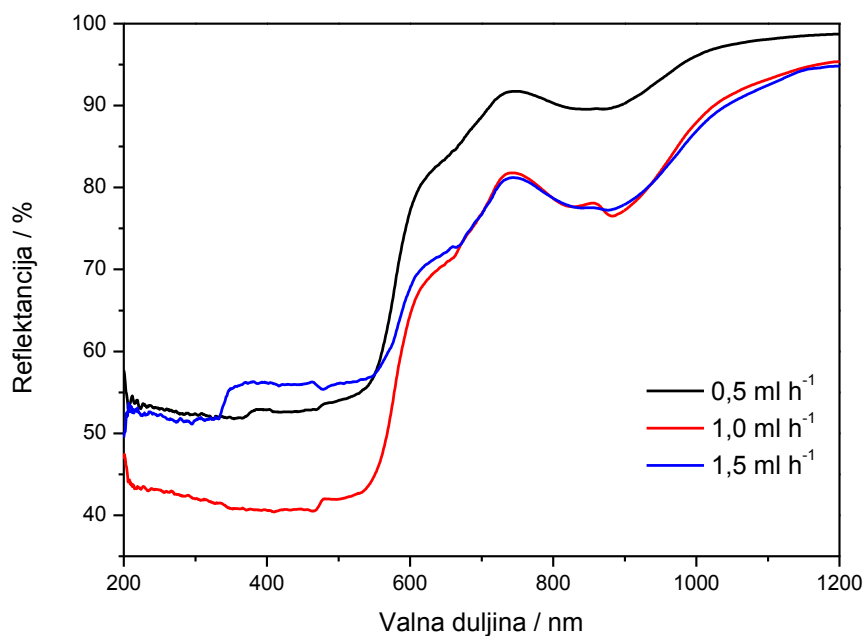
Slika 4.5. Difrakcijske slike uzoraka elektroispredenih vlakana pri 0,5 ml h<sup>-1</sup>, 1,0 ml h<sup>-1</sup> i 1,5 ml h<sup>-1</sup> i termički obrađenih na 700 °C 1 h snimljene u području 2 $\theta$  od 20 do 70° pri  $T = 22 \pm 2$  °C.



Slika 4.6. Difrakcijske slike kompozita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{rGO}$  i referentnog rGO uzorka snimljene u području  $2\theta$  od  $15$  do  $70^\circ$  pri  $T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$ . Na slici su prikazane difrakcijske slike u području od  $15$  do  $45^\circ$ .

#### 4.4. ULTRALJUBIČASTA / VIDLJIVA SPEKTROSKOPIJA (UV/VIS)

Optička svojstva uzoraka elektroispredenih i termički obrađenih vlakana dobivenih pri različitim protocima istražena su UV–Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 4.7.



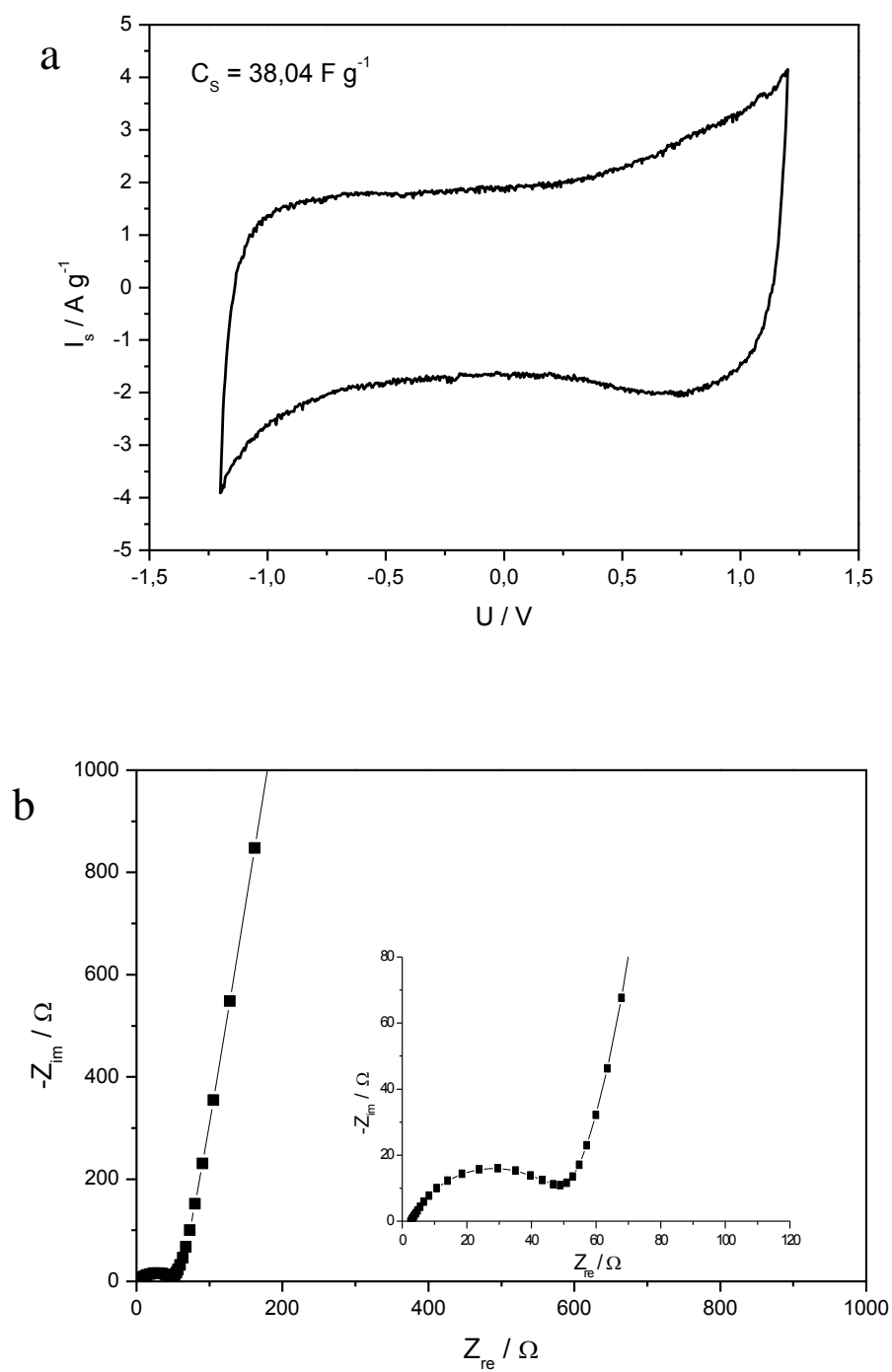
Slika 4.7. UV/Vis spektri uzoraka elektroispredenih vlakana, dobivenih pri protoku od 0,5 ml h<sup>-1</sup>, 1,0 ml h<sup>-1</sup> i 1,5 ml h<sup>-1</sup> i termički obrađenih na 700 °C 1 h, snimljeni su u području valnih duljina od 1200 do 200 nm pri  $T = 22 \pm 2$  °C.

## **4.5. ELEKTROKEMIJSKE METODE KARAKTERIZACIJE**

Elektrokemijske karakteristike priređenih uzoraka ispitane su pripravom 6 superkondenzatora koristeći kompozitni ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ rGO) i referentni (rGO) materijal. Uzorci su dobiveni pri različitim vrijednostima pH: 4 i 10. Provedena su ispitivanja metodama cikličke voltametrije, kronopotencijometrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Sva mjerenja provedena su u dvoelektrodnom sustavu na način da je izrađen superkondenzator kod kojeg su obje elektrode bile od istog materijala.

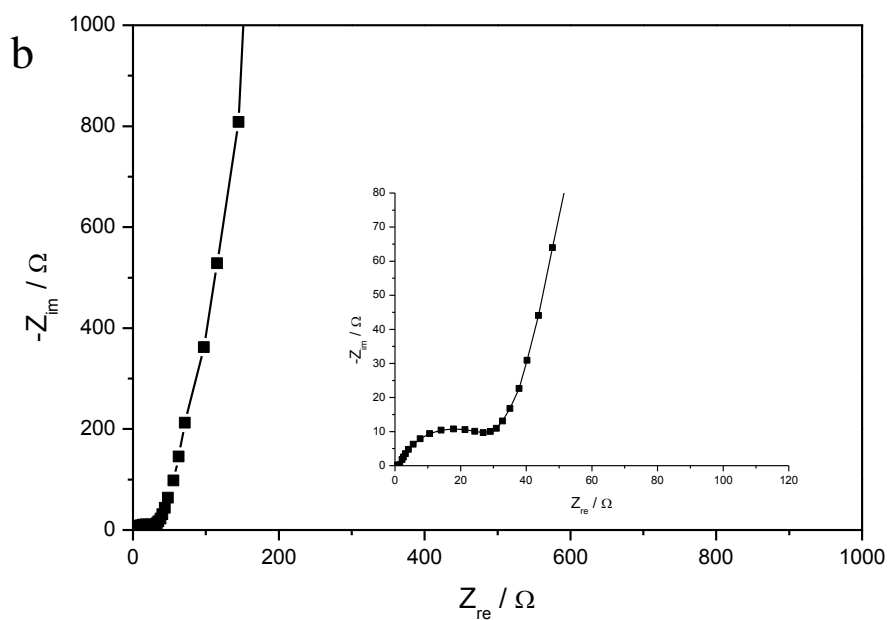
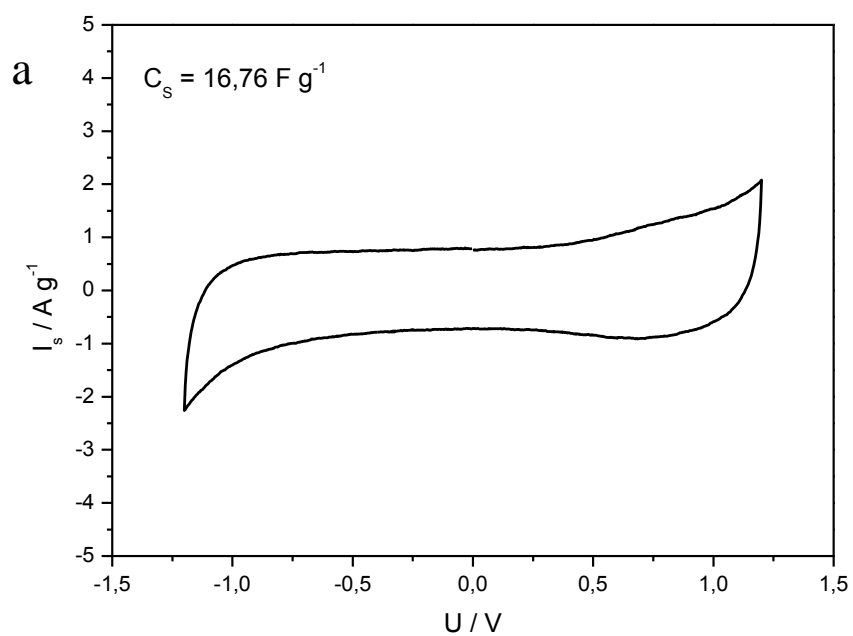
### **4.5.1. Ispitivanje svojstava superkondenzatora metodom cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije**

Metodom cikličke voltametrije ispitani su uzorci kompozita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ rGO dobiveni pri pH 4 i 10. Uzorci hidrogela ispitani su direktno nakon sinteze, a u nekim slučajevima je prethodno provedena liofilizacija kako bi se dobio aerogel. Također, provedena su mjerenja za odgovarajuće referentne uzorke rGO. Sva ispitivanja su provedena u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> području napona od -1,2 do 1,2 V pri brzini promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup>. Uzorci su ispitani i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u istom elektrolitu u području frekvencija od 10<sup>5</sup> do 10<sup>-3</sup> Hz pri naponu,  $U = 0$  V s *ac* amplitudom pobude napona od  $\pm 5$  mV.

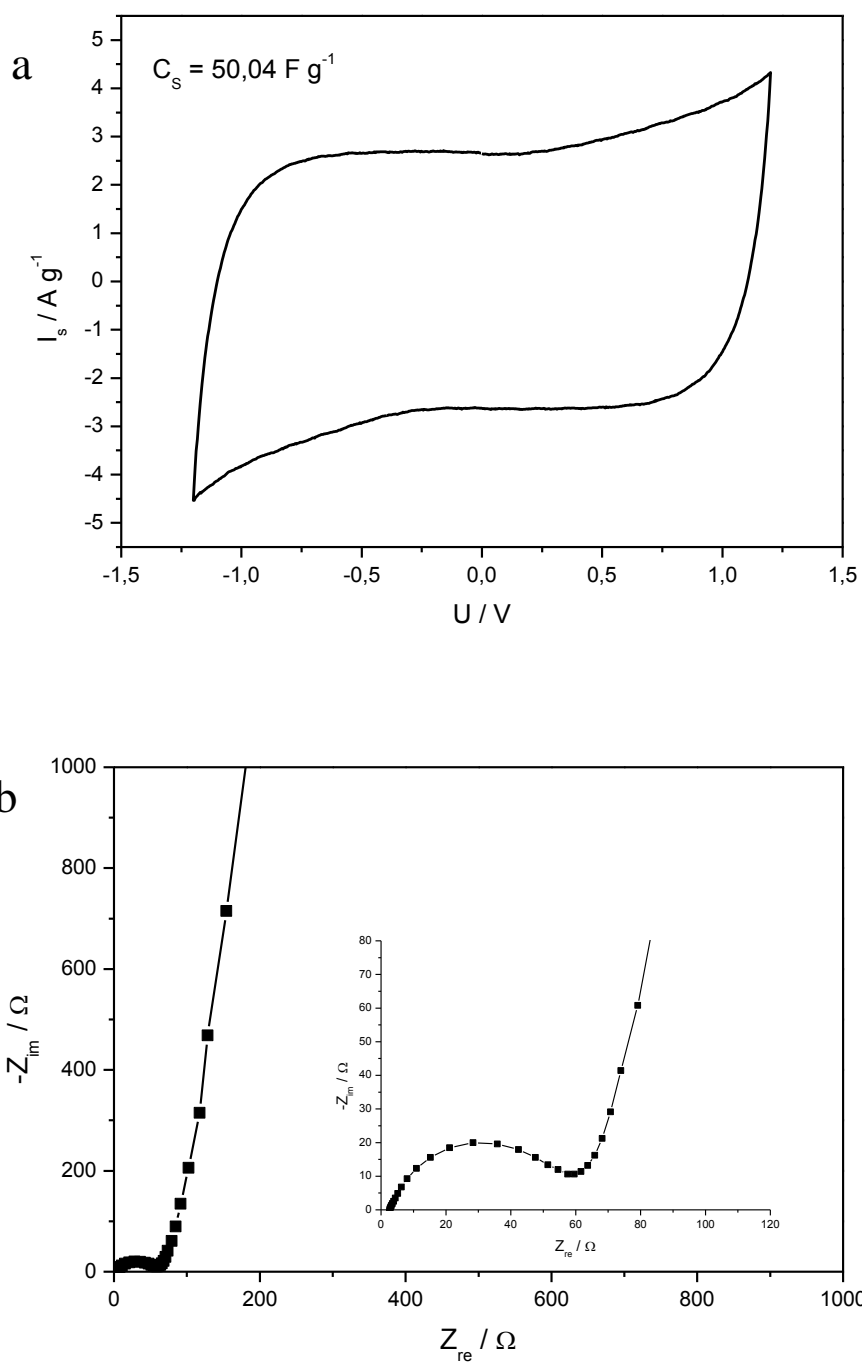


Slika 4.8. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK1 (rGO\_pH4\_H)**.

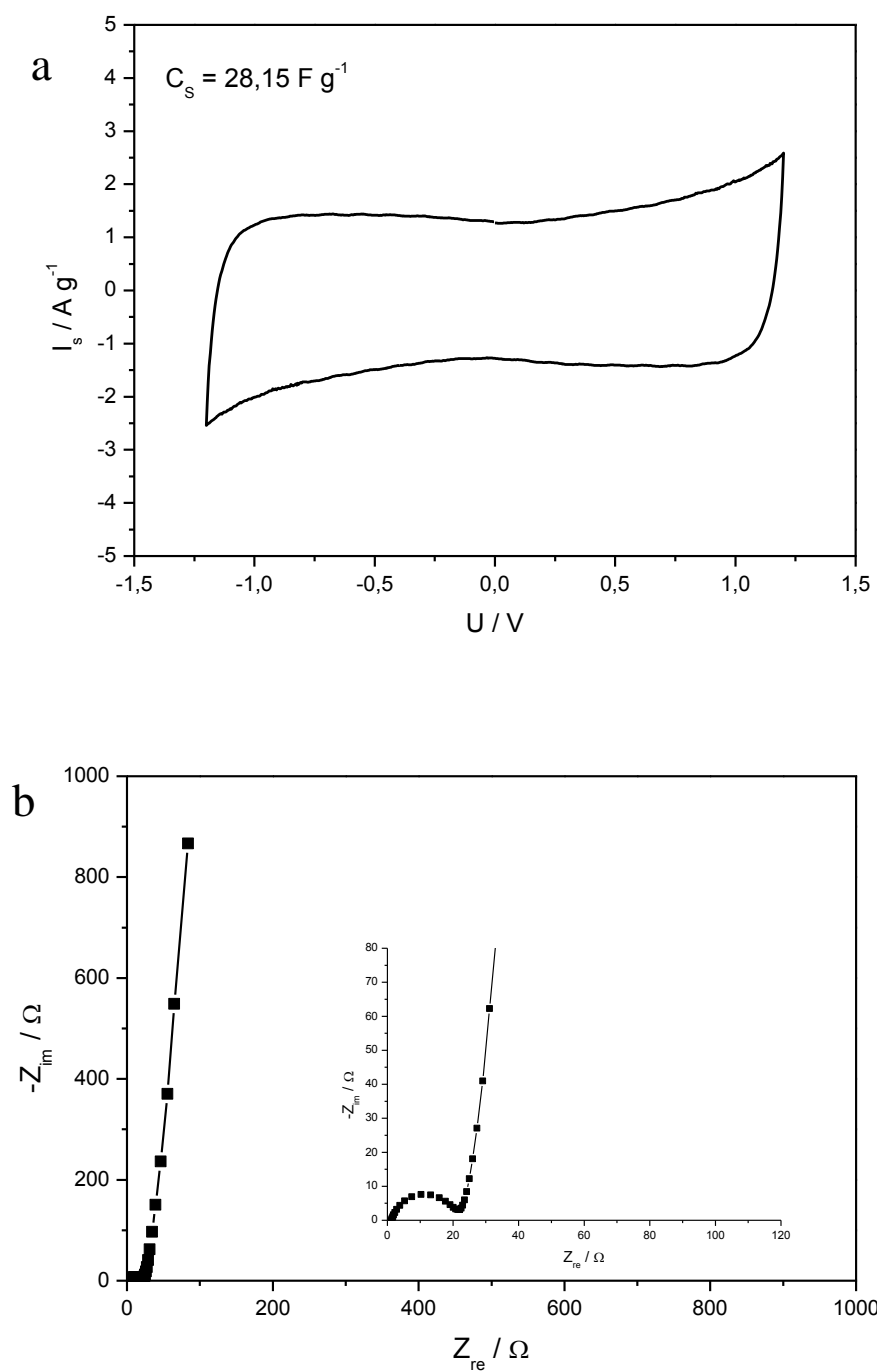




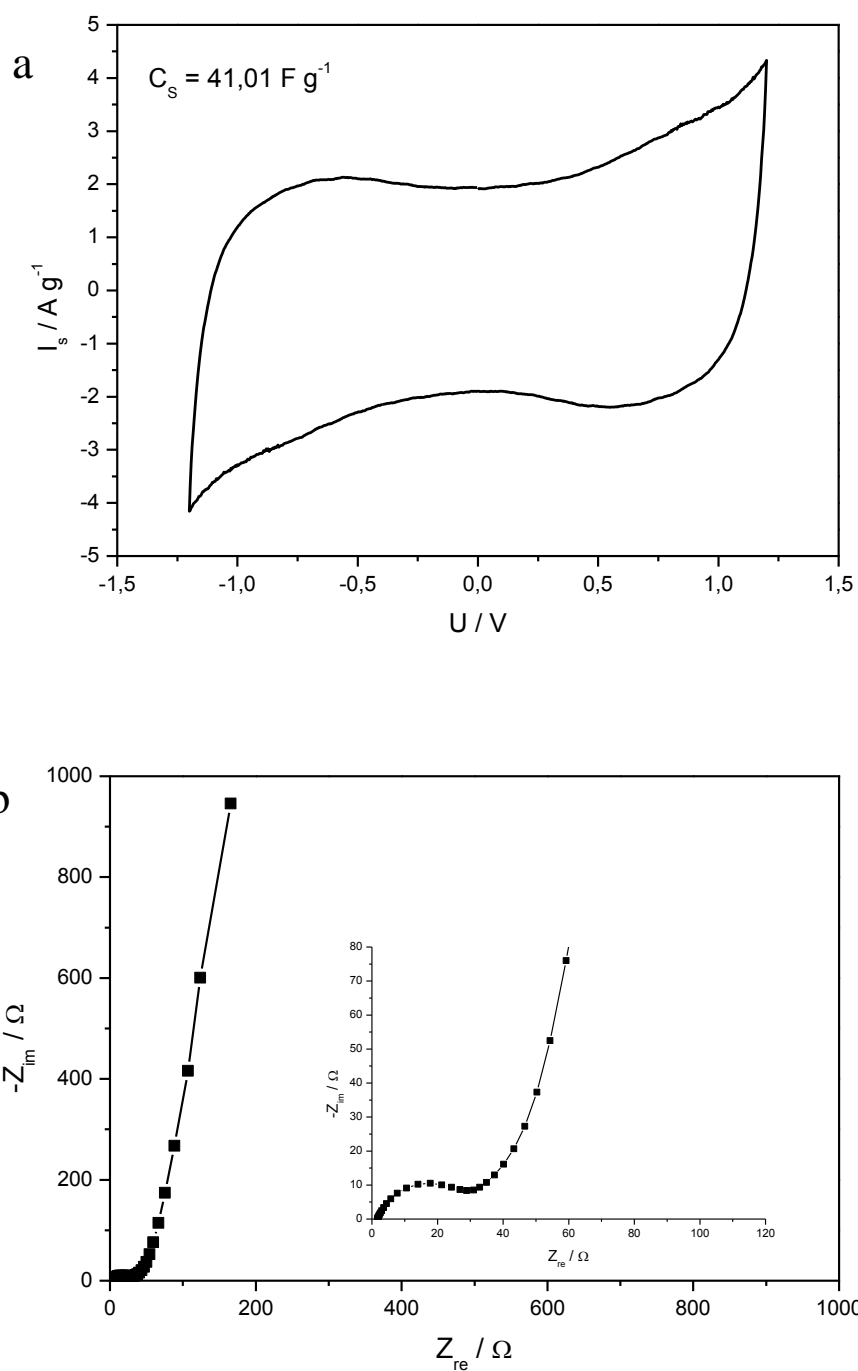
Slika 4.9. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK2 (rGO\_pH4\_A)**.



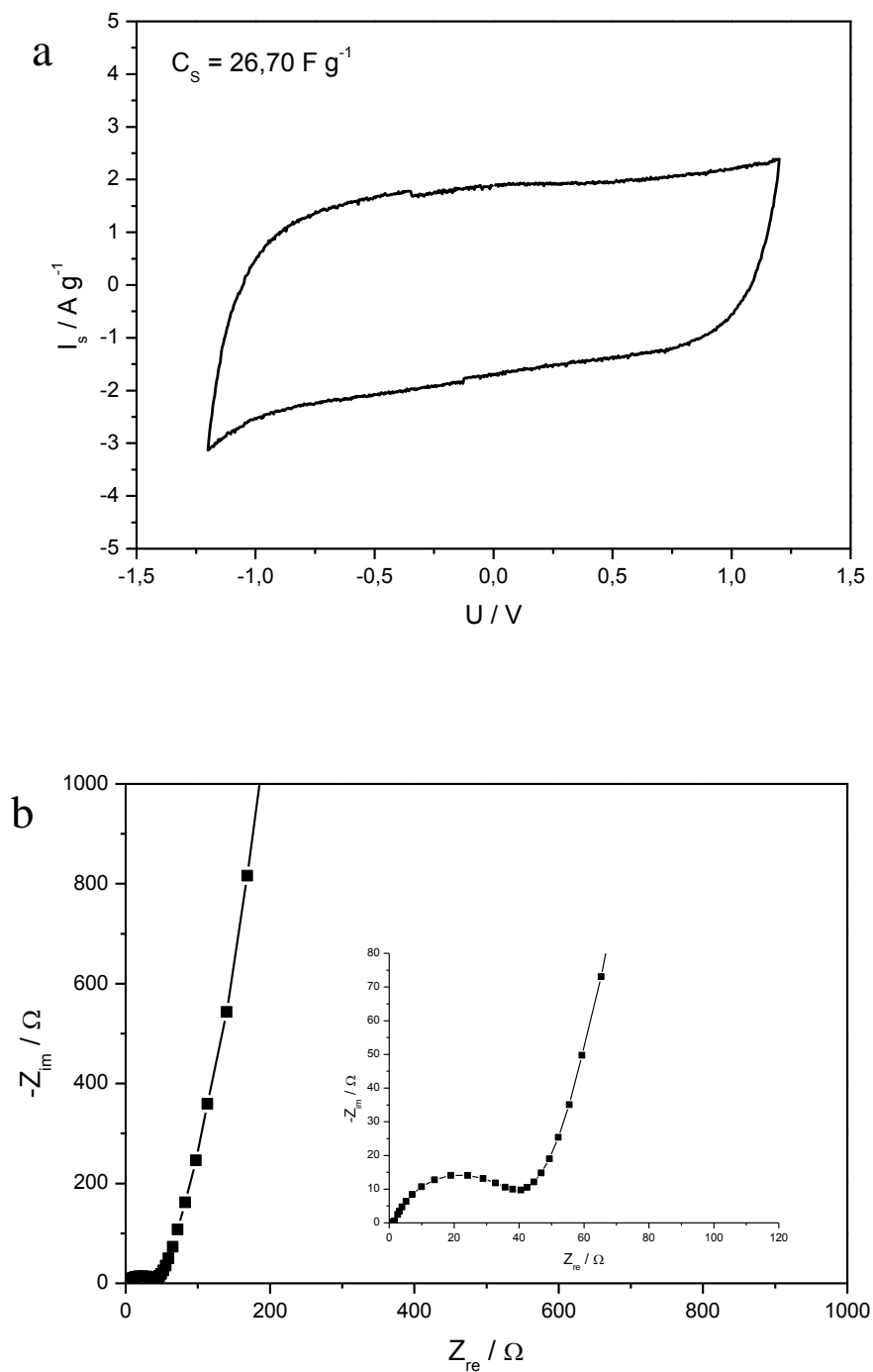
Slika 4.10. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK3 (rGO\_pH10\_H)**.



Slika 4.11. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK4 (rGO\_pH10\_A)**.



Slika 4.12. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK5** ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / rGO\_pH4\_H).



Slika 4.13. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK6** ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}_{\text{pH4\_A}}$ ).

Na svim cikličkim voltamogramima (slika 4.8 (a) – 4.13 (a)) može se vidjeti odziv karakterističan za superkondenzatore. Vrijednost struje kod početnog napona (-1,2 V) naglo

raste a potom poprima gotovo konstantnu vrijednost, do krajnjeg napona (1,2 V) gdje naglo pada. Pri anodnoj i katodnoj polarizaciji vrijednosti struje gotovo su konstantne s tim da su nešto veće vrijednosti struje zabilježene kod početnog i konačnog napona.

Nyquistovi dijagrami na slikama 4.8 (b) – 4.13 (b) prikazuju frekvencijsku ovisnost imaginarnu komponente impedancije o realnoj komponenti. U području viših / srednjih frekvencija registriran je polukrug. U području nižih frekvencija značajno se mijenja vrijednost imaginarnu komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu što je karakteristično za kapacitivno ponašanje superkondenzatora.

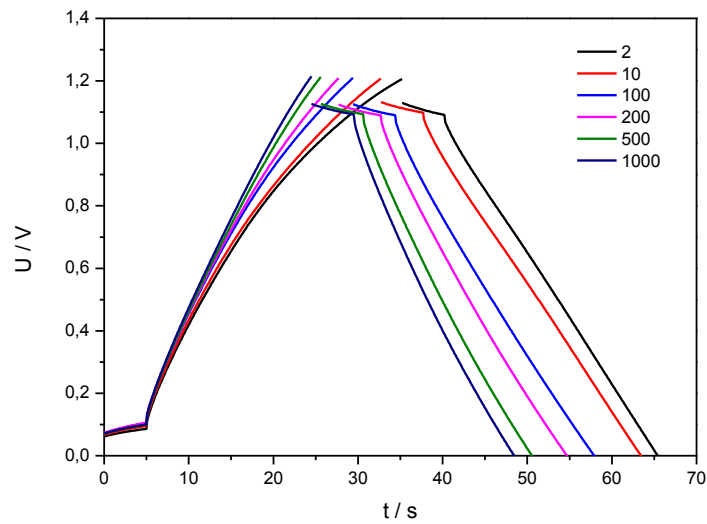
#### 4.5.2. Punjenje/pražnjenje superkondenzatora - kronopotenciometrija

Metodom kronopotenciometrije provedeno je punjenje i pražnjenje superkondenzatora **SK2** (**rGO\_pH4\_A**) i **SK6** ( $\alpha$ -**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**/ **rGO\_pH4\_A**) tijekom 1000 ciklusa (slika 4.14 i 4.16). Grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu za različit broj ciklusa dan je na slikama 4.14 (a) i 4.16 (a). Na obje se slike vidi linearna ovisnost napona o vremenu i smanjenje ukupnog vremena povećanjem broja ciklusa. Za **SK2** dolazi do pada napona pri otvorenom krugu a za **SK6** taj pad je neprimjetan. Prije i nakon punjenja/pražnjenja superkondenzatori su okarakterizirani metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (slike 4.15 i 4.17).

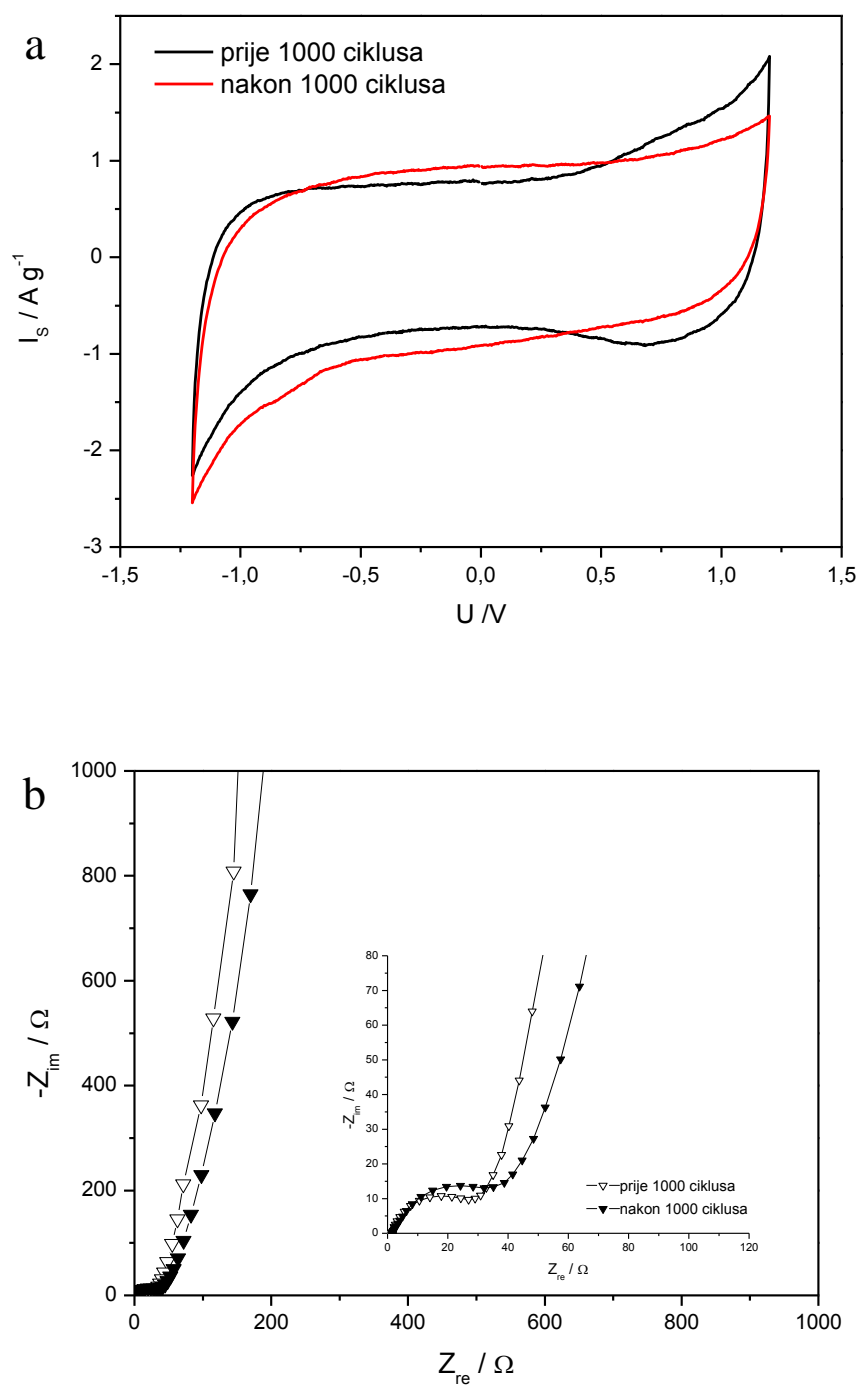
Ciklička voltametrija provedena je u području potencijala od -1,2 do 1,2 V pri brzini promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup> u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na slici 4.15 (a) prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni za **SK2** prije i nakon punjenja/pražnjenja. Na njima se vidi kako je vrijednost specifične struje kod negativnih napona veća nakon punjenja / pražnjenja, dok je kod pozitivnih napona manje izražena promjena struje s potencijalom nakon punjenja / pražnjenja. Bez obzira na dobivene promjene može se reći da je nakon punjenja/pražnjenja zadržan karakterističan odziv superkondenzatora. Odziv **SK6** prikazan je na slici 4.17 (a) i pokazuje smanjenje specifičnih struja te manje izraženu promjenu struje s potencijalom nakon punjenja / pražnjenja.

Mjerenje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je u istom elektrolitu kao CV u području frekvencija od 10<sup>5</sup> do 10<sup>-3</sup> Hz pri naponu,  $U = 0$  V s *ac*

amplitudom pobude napona od  $\pm 5$  mV a svi rezultati prikazani su u Nyquistovim dijagramima na slikama 4.15 (b) i 4.17 (b). Karakteristično ponašanje superkondenzatora vidi se po značajnim promjenama vrijednosti imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu u području nižih frekvencija, a u područjima većih frekvencija registriran je polukrug. Nakon punjenja/pražnjenja za **SK2** polukrug je neznatno veći što je posljedica porasta otpora dok je za **SK6** nešto manji što je posljedica smanjenja otpora.

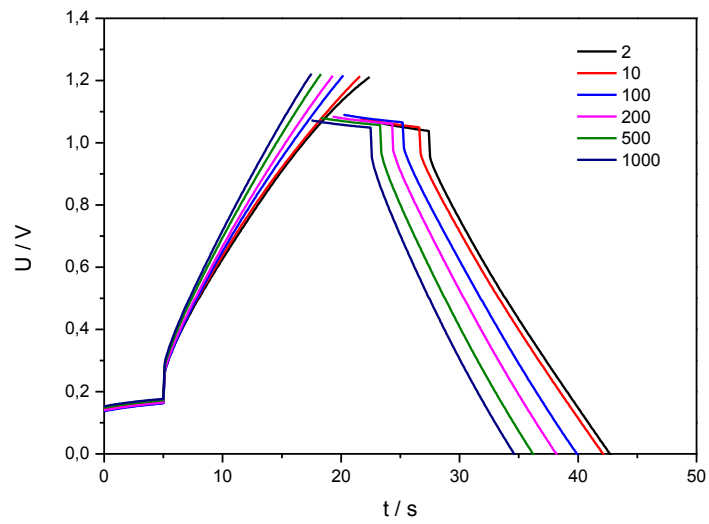


Slika 4.14. Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za različit broj ciklusa za superkondenzator **SK2 (rGO\_pH4\_A)**.

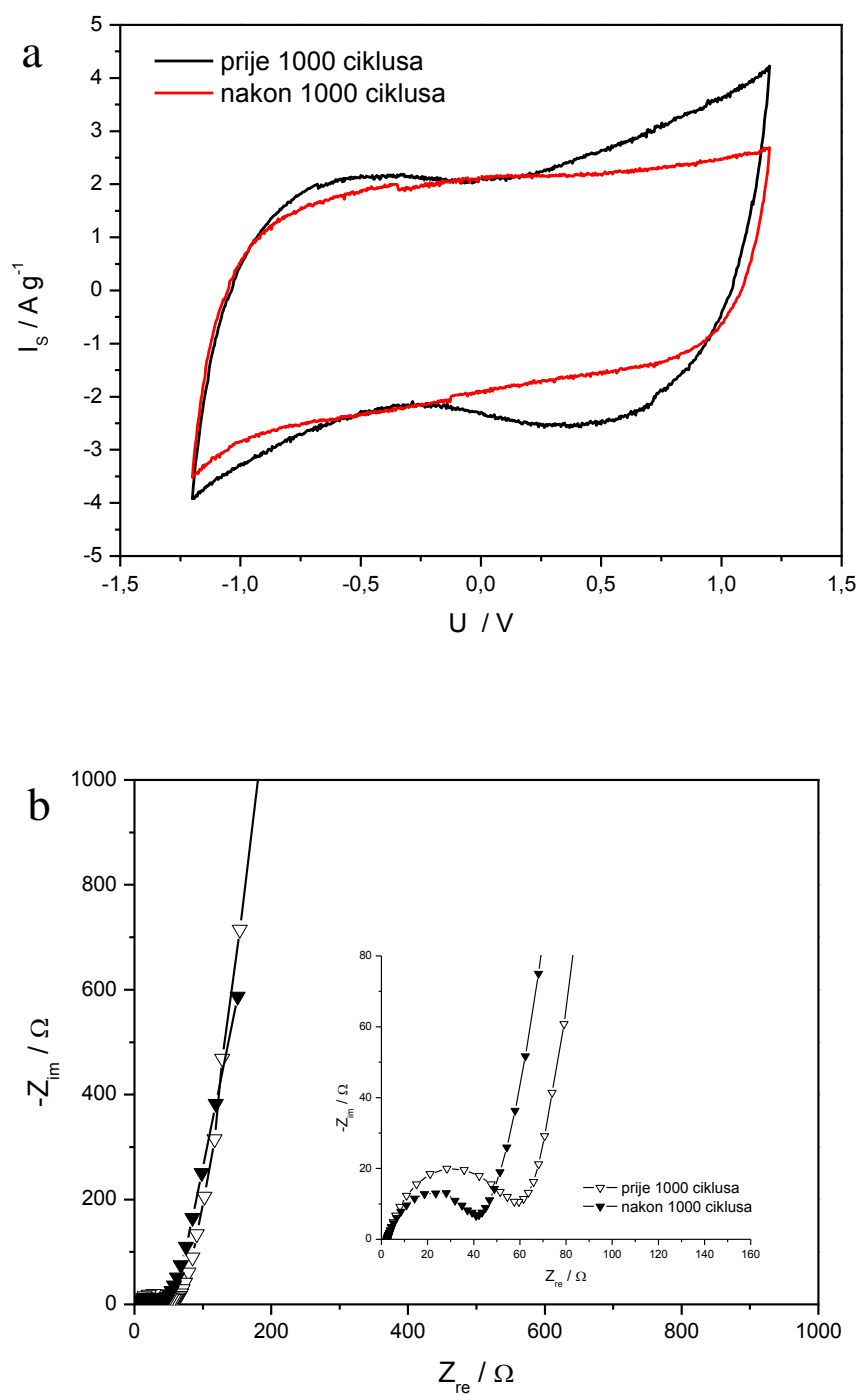


Slika 4.15. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak SK2 (rGO\_pH4\_A).





Slika 4.16. Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za različit broj ciklusa za superkondenzator **SK6 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO\_pH4\_A)**.



Slika 4.17. Rezultati (a) cikličke voltametrije i (b) elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani Nyquistovim dijagramom za uzorak **SK6** ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}_{\text{pH4\_A}}$ ).

## 5. RASPRAVA

Hematit, jedan od najstabilnijih željezovih oksida pri atmosferskim uvjetima, pronalazi mnoge primjene u različitim područjima. Uz mnoge prednosti poput netoksičnosti, velike rasprostranjenosti u prirodi, niske cijene proizvodnje, posjedovanja više oksidacijskih stanja neki od nedostataka (loša električna provodnost, ekspanzija volumena tijekom punjenja / pražnjenja) sprječavaju praktično korištenje ovog materijala. U ovom radu hematitna vlakna dobivena su procesom elektroispredanja pri sobnoj temperaturi ( $22 \pm 2$  °C), udaljenosti vrha metalne mlaznice i sakupljača vlakana od 10 cm, visokom naponu od 10 kV i tri različite vrijednosti protoka viskozne otopine:  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  i  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ . Dobivena vlakna su zatim termički obrađena na temperaturi 700 °C u trajanju od 1 h kako bi se uklonio organski dio i dobio željezni oksid. Tako pripremljena vlakna su karakterizirana sljedećim mjernim tehnikama: ATR-FTIR, SEM/EDS, XRD i UV/Vis. Vlakna su ujedno korištena za izradu kompozita (vlakna + rGO) koji je služio kao aktivni materijal za izradu superkondenzatora.

### 5.1. KVALITATIVNA IDENTIFIKACIJA SINTETIZIRANIH UZORAKA VLAKANA ATR-FTIR SPEKTROSKOPIJOM

ATR-FTIR spektroskopijom snimljeni su spektri (slika 4.1) tri različita uzorka elektroispredanih vlakana ( $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ) kako bi se napravila njihova kvalitativna identifikacija. U spektrima uzoraka jasno se uočavaju vrpce karakteristične za hematit na  $519\text{-}523 \text{ cm}^{-1}$ ,  $434\text{-}439 \text{ cm}^{-1}$ , dok se na  $617\text{-}634 \text{ cm}^{-1}$  nalazi „rame“ [37]. Dvije jasno izražene vrpce pri  $\sim 436$  i  $521 \text{ cm}^{-1}$  predstavljaju „*fingerprint*“ područje hematita [38, 39]. U spektrima se može primijetiti i slabije izraženo „rame“ koje se prema literaturnim podacima javlja kod određene morfologije, odnosno oblika čestica hematita i njegova pojava karakteristična je za vrpčasti, 1D oblik čestica [40]. Kao što se može uočiti sa slike 4.1, neovisno o protoku otopine, nema značajnijeg pomaka vrpce.

Također se može vidjeti kako se intenzitet transmitancije povećava smanjenjem brzine protoka elektroispredanog uzorka što upućuje na zaključak kako su pri sporijim protocima dobivena vlakna manje veličine.

## 5.2. MORFOLOGIJA I KEMIJSKI SASTAV UZORAKA VLAKANA

Na slici 4.3 (a) prikazana je **FE-SEM** snimka uzorka vlakana ( $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ ) koja nisu termički obrađena nakon postupka elektroispredanja. Jasno se vidi kako su elektroispredanjem nastala uniformna vlakna glatke površine (zbog amorfne strukture PVP-a), koja su nakon termičke obrade poprimila manje idealnu strukturu (slike 4.3 (b) i (c)). Tijekom termičke obrade na visokoj temperaturi od  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do naglog, gotovo trenutnog sagorjevanja/ uklanjanja organske faze (polimer, PVP) do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  što uzrokuje pucanje vlakana i u nekim slučajevima pojavu pora u strukturi vlakana, slike 4.2 i 4.3 (b,c).

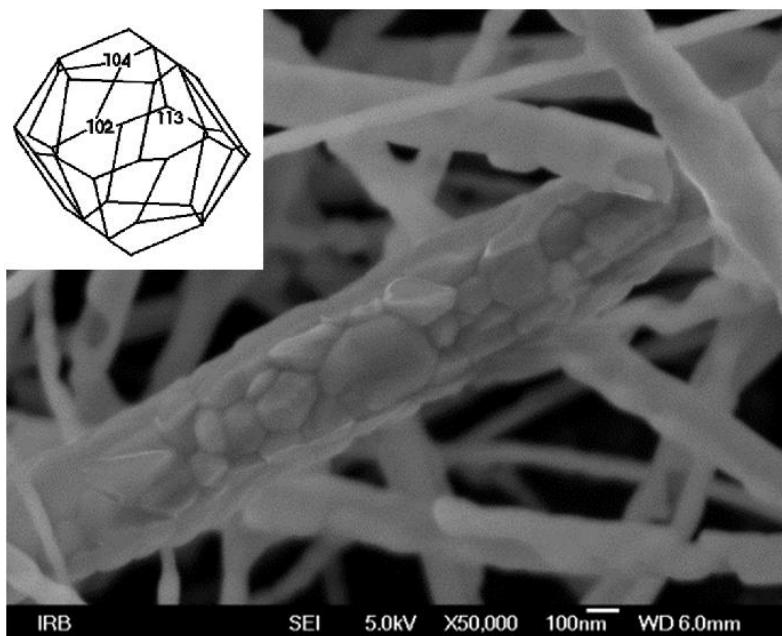
Prosječne vrijednosti promjera vlakana temeljene na mjerenju 10 nasumično odabranih vlakana izračunate su za uzorke  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  i  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$  i dane su u Tablici 5.1. Vlakna manjeg promjera dobivena su pri manjem protoku otopine za vrijeme elektroispredanja.

Tablica 5.1. Prosječne vrijednosti promjera vlakana u ovisnosti o protoku otopine

	<b><math>0,5 \text{ ml h}^{-1}</math></b>	<b><math>1,0 \text{ ml h}^{-1}</math></b>	<b><math>1,5 \text{ ml h}^{-1}</math></b>
<b>Prije termičke obrade</b>	179 nm	470 nm	584 nm
<b>Nakon termičke obrade</b>	65 nm	74 nm	136 nm

Iz izračunatih prosječnih veličina elektroispredanih vlakana može se zaključiti kako je najpogodniji protok od  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  kojim se za 50% manje vremena mogu dobiti vlakna vrlo sličnih promjera u usporedbi s druga dva slučaja.

Na slikama 4.2 (d) i 5.1 može se uočiti kako je vlakno ( $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ) sastavljeno od međusobno povezanih nanočestica (kristalita) nepravilnog oblika koje se pripisuju nastalom oksidu. Također, i ostala vlakna su izgrađena od nanočestica (kristalita) formiranog oksida. Poznato je, da se hematitu uglavnom pripisuje romboedarska ili heksagonalna struktura, a čestice koje izgrađuju vlakno mogu biti okrugle, heksagonalne ili nepravilne [41].



Slika 5.1. Kristalni oblik hematita i FE-SEM snimka dobivenih nanovlakana ( $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ).

**EDS** analiza, koja daje informaciju o kemijskom sastavu uzoraka, provedla se za sva tri termički obrađena uzorka vlakana, a dobiveni su vrlo slični rezultati. Na slici 4.3 (d) dat je spektar za uzorak pripremljen kod  $1 \text{ ml h}^{-1}$ . Vlakna se sastoje od elemenata kisika i željeza. Udio kisika iznosi 63,95 at. %, dok udio željeza iznosi 36,05 at. % što je u skladu sa stehiometrijskim omjerom elemenata u hematitu,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , O : Fe = 60 : 40.

### 5.3. KRISTALNA STRUKTURA UZORAKA VLAKANA

**XRD** analiza je provedena za sva tri uzorka vlakana nakon termičke obrade na  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 1 h. Za sve uzorke dobiveni su vrlo slični spektri različiti jedino u intenzitetu difrakcijskih linija, što je prikazano na slici 4.5. Usporedbom difrakcijske slike (slika 4.5) s literaturnim podacima, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) PDF karticom br. 33-0664 [42] vidi se prisutnost linija karakterističnih samo za hematitnu fazu,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Niti jedna druga kristalna faza nije opažena u uzorku. Jasno izraženi difrakcijski maksimumi ukazuju na dobru kristalnost ispitanih uzoraka. Kako je navedenim ispitivanjima dokazano dobivanje čistih hematitnih vlakana, može se zaključiti kako svi ispitani uzorci vlakana imaju tipičnu romboedarsku kristalnu strukturu.

Prosječne veličine kristalita, koji izgrađuju vlakno, određene su primjenom Debye-Scherrerove relacije [43]:

$$\bar{D}_s = \frac{0,94 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (5.1)$$

gdje su:

$\bar{D}_s$  – prosječna veličina kristalita, nm;

0,94 - konstanta za oblik kristalita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44];

$\lambda$  - valna duljina X – zraka, nm (CuK $\alpha$  = 0,15406 nm);

$\theta$  - Braggov kut najintenzivnijeg maksimuma, °;

$\beta$  - širina na polovici visine maksimuma, rad.

Rezultati su prikazani u tablici 5.2 i predstavljaju prosječnu vrijednost veličina kristalita izračunatih iz najintenzivnijih difrakcijskih linija (104) i (110) za sva tri uzorka vlakana.

Tablica 5.2. Prosječne veličine kristalita,  $\bar{D}_s$ , izračunate primjenom Debye-Scherrerove relacije

Uzorak	$\bar{D}_s$ / nm
0,5 ml h <sup>-1</sup>	51,91
1,0 ml h <sup>-1</sup>	42,85
1,5 ml h <sup>-1</sup>	42,22
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>46,66</b>

Rezultati XRD kao i vrijednosti prosječne veličine kristalita pokazuju da su sva elektroispredena i termički obrađena vlakna sastavljena od čestica hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometarskih veličina.

#### 5.4. POLUVODIČKE KARAKTERISTIKE UZORAKA VLAKANA

Optička svojstva hematitnih vlakana istražena su UV/Vis spektrometrijom u području valnih duljina od 1200 do 200 nm (slika 4.7). Spektri sva tri uzorka pokazuju aktivnost u vidljivom dijelu spektra, a reflektancija je najintenzivnija u području od ~500 do 900 nm. Rezultati su u suglasnosti s objavljenim UV/Vis spektrima hematita autora Marusak i sur. [45], Wheeler i sur. [46], Duret i sur. [47] i Sherman i sur [48]. Poznato je da crveni i žuti željezovi oksidi apsorbiraju u ultraljubičastom spektru, a reflektiraju vidljivi/IR spektar [49].

Najveći porast reflektancije prisutan je na oko 535 nm i posljedica je *d-d* prijelaza zbog interakcija Fe<sup>III</sup>-Fe<sup>III</sup> parova [50] i može se primijetiti kod sva tri ispitana uzorka (slika 4.7) Apsorpcija u tom području valnih duljina odgovorna je i za crvenu boju hematita. Također, spektri svih uzoraka pokazuju reflektancijski minimum na oko 850 nm, maksimum na oko 745 nm i *rame* oko 620 nm. Sve ove vrpce prisutne su zbog elektronskih prijelaza Fe<sup>III</sup>-O, Fe<sup>III</sup>-Fe<sup>III</sup> i prijelaza unutar polja Fe<sup>III</sup> liganda. [51].

Kako bi se istražile poluvodičke karakteristike  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vlakana provedena je detaljnija analiza UV/Vis spektara. U području valnih duljina u kojem se javlja najveća promjena reflektancije (~535 nm - ~600 nm) određen je optički energijski procijep,  $E_{bg}$  grafičkim postupkom kojeg su predložili Tauc, Davis i Mott [52,53]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_{bg}) \quad (5.2)$$

gdje su:

$h$  – Planckova konstanta,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J s;

$\alpha$  – koeficijent apsorpcije, cm<sup>-1</sup>;

$\nu$  – frekvencija vibracije, s<sup>-1</sup>;

$A$  – konstanta proporcionalnosti;

$E_{bg}$  – energijski procijep, eV.

EkspONENT  $n$  jednak je 1/2 za direktne dozvoljene prijelaze, a za indirektne dozvoljene prijelaze jednak je 2 [54].

Snimljeni difuzijski reflektancijski spektri (slika 4.7.) transformiraju se u *Kubelka-Munk* funkciju [54]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s} \quad (5.3.)$$

gdje je:

$R$  – reflektancija;

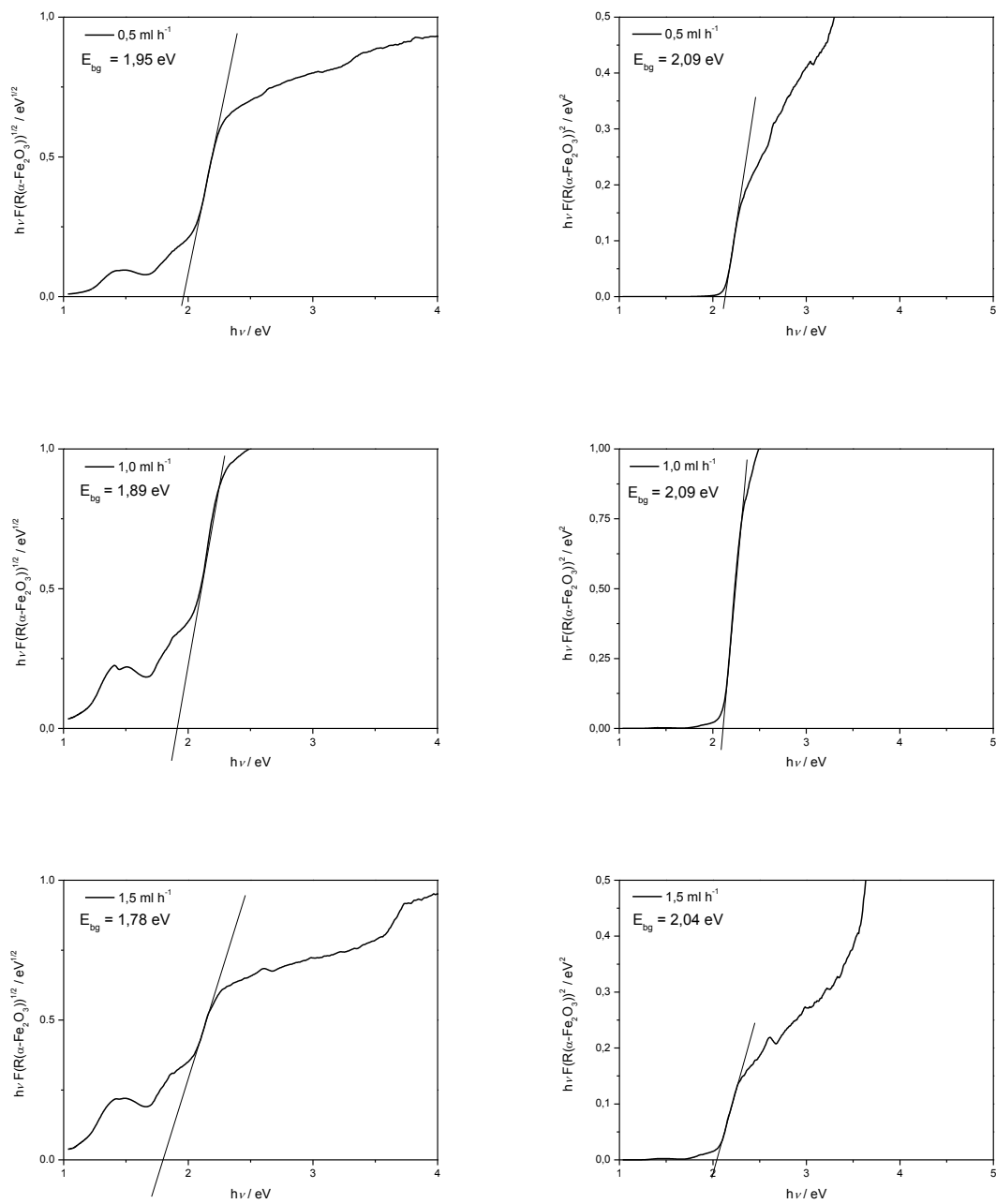
$s$  – koeficijent raspršenja.

Pretpostavlja se da je koeficijent raspršenja,  $s$ , neovisan o valnoj duljini pa bi oblik *Kubelka-Munk* funkcije trebao odražavati stvarni apsorpcijski spektar. Taucova jednadžba može se zapisati i kao:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^n = A(h\nu - E_{bg}) \quad (5.4)$$

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karakterizira, prema nekim autorima, i indirektan ( $n = 2$ ) i direktan prijelaz elektrona ( $n = 1/2$ ) [55, 56], dok prema drugim autorima ili postoji samo direktan [57, 58] ili samo indirektan prijelaz [59]. U ovom radu istraženo je postojanje i direktnog i indirektnog prijelaza. Na krivulju grafičkog prikaza ovisnosti  $[F(R_{\infty})h\nu]^n$  o  $h\nu$  povlači se tangenta na točku infleksije linearnog dijela. Na sjecištu tangente s osi  $x$  dobije se vrijednost optičkog energijskog procijepa,  $E_{bg}$ . Na slici 5.2 prikazana je navedena ovisnost za direktne i indirektne elektronske prijelaze za sve uzorke hematitnih vlakana, a u tablici 5.3 navedene su vrijednosti optičkih energijskih procijepa izračunatih iz prikazanih grafičkih ovisnosti sa slike 5.2.





Slika 5.2. Grafički prikaz ovisnosti funkcije  $[F(R_\infty)hv]^n$  o  $hv$  za dobivene uzorke hematitnih vlakana.

Tablica 5.3. Vrijednosti energijskog procijepa,  $E_{bg}$  za uzorke vlakana hematita dobivenih pri 0,5 ml h<sup>-1</sup>, 1,0 ml h<sup>-1</sup> i 1,5 ml h<sup>-1</sup>.

Uzorak	$E_{bg}$ (direktni prijelaz) / eV	$E_{bg}$ (indirektni prijelaz) / eV
0,5 ml h <sup>-1</sup>	2,09	1,95
1,0 ml h <sup>-1</sup>	2,09	1,89
1,5 ml h <sup>-1</sup>	2,04	1,78

Vrijednosti  $E_{bg}$  za indirektni prijelaz smanjuje se povećanjem promjera vlakana (što je bio veći protok pri elektroispredanju) i kreće se od 1,78 eV do 1,95 eV što se također poklapa s dosad zabilježenim vrijednostima (1,95 - 2,35 eV) [60, 61]. Prema XRD rezultatima, vlakna elektroispredena kod najmanjeg protoka su izgrađena od većih kristalita (51,9 nm), nego vlakna elektroispredena kod najvećeg protoka (42,2 nm). Poznato je da veličina i oblik nanočestica ima značajan utjecaj na poluvodička svojstva materijala. Manji kristaliti uzrokuju smanjenje energije optičkog procijepa i tako povećavaju vodljivost materijala. Vrijednost energijskog procijepa za direktni prijelaz je veća što je u skladu s do sada objavljenim podacima [62, 63] i gotovo je neovisna o promjeru vlakana. Indirektni prijelazi su identificirani kao spin-zabranjeni  $Fe^{3+} 3d \rightarrow 3d$  prijelazi, a direktni prijelazi kao prijenos naboja između  $O^{2-} 2p \rightarrow Fe^{3+} 3d$  [62].

## 5.5. ELEKTRIČNA PROVODNOST HEMATITA

Nakon što je provedena morfološka, strukturna i poluvodička karakterizacija elektroispredanih vlakana zaključeno je kako se dobiveni uzorci s energijskim procijepom manjim od 5 eV (Tablica 5.3) mogu smatrati poluvodičkim materijalom. Kako bi se ispitala električna provodnost uzorcima je izmjeren električni otpor **metodom četiri točke**.

Debljina sloja vlakana iznosila je:  $d(\alpha - Fe_2O_3) = 0,0356$  cm;

Izmjereni otpor:  $R(\alpha - Fe_2O_3) = 2,28 \times 10^5 \Omega$ ;

Korištenjem jednadžbi (2.4) i (2.5) dobivene su vrijednosti električne otpornosti:

$\rho(\alpha - Fe_2O_3) = 3,68 \times 10^4 \Omega$  ;

i električne provodnosti:  $\kappa(\alpha - Fe_2O_3) = 2,72 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ .

Slaba električna provodnost dobivenog materijala usmjerila je istraživanje prema stvaranju kompozitnog materijala koji bi imao poboljšana elektrokemijska svojstva. Kao najprikladniji materijal istaknuo se grafen, odnosno reducirani grafenov oksid (rGO). Prethodnom analizom zaključeno je kako su najpogodniji uzorci elektroispredjenih vlakana oni dobiveni za protok  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ . U praktičnoj (komercijalnoj) upotrebi jedan od bitnijih parametara bilo bi vrijeme proizvodnje, a korištenjem protoka  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  za duplo kraće vrijeme može se dobiti jednaka količina nanovlakana gotovo istih karakteristika ( $d = 74 \text{ nm}$ ;  $E_{bg}$  (direktni prijelaz) =  $2,09 \text{ eV}$ ) kao i korištenjem protoka  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$  ( $d = 65 \text{ nm}$ ;  $E_{bg}$  (direktni prijelaz) =  $2,09 \text{ eV}$ ). Zato su se za sintezu kompozitnog materijala  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  koristila hematitna vlakna dobivena pri protoku  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$  i prethodno sintetizirani grafenov oksid. Sinteza je provedena u autoklavu pri čemu se kao ekološki prihvatljiv reducens koristio ELM (ekstrakt lista masline) a dobiveni su referentni uzorci rGO i uzorci kompozita pri pH vrijednostima 4 i 10. Dobiveni uzorci su bili u obliku hidrogela, a za potrebu strukturne i morfološke karakterizacije dio uzoraka je u liofilizatoru ("freeze-dry" tehnikom) pretvoren u aerogel. Provedena je strukturna, morfološka i elektrokemijska karakterizacija kompozitnih i referentnih uzoraka.

## **5.6. STRUKTURNA I MORFOLOŠKA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ I REFERENTNOG MATERIJALA rGO**

SEM snimke (slika 4.4) potvrđuju ugradnju hematitnih vlakana između slojeva rGO. Interkalacija vlakana sprječava aglomeraciju rGO slojeva i povećava udaljenost između slojeva što pozitivno utječe na kapacitivna svojstva materijala na način da je povećana dostupna površina. Također, iako je očuvana vlaknasta struktura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tijekom sinteze, prosječni promjer vlakana unutar kompozita ipak se povećao sa  $150 \text{ nm}$  na  $600 \text{ nm}$  (slika 4.3. i slika 4.4.). Pretpostavlja se da je do toga došlo uslijed termičkog gibanja pri čemu su se vlakna sljepila.

Usporedbom difrakcijskih slika referentnog i kompozitnog materijala (slika 4.6) može se zaključiti kako su u uzorak  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  ugrađena vlakna hematita. Difrakcijska slika kompozita ima izražene vrhove karakteristične za rGO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664) i nečistoće, koje najvjerojatnije potječu od  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , elektrolita u kojem je kompozitni uzorak bio skladišten (JCPDS br. 96-101-0523). Difrakcijski vrhovi pokazuju lošu kristalnost uzorka

rGO i uzorka  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO. Difrakcijski maksimum za rGO je zabilježen pri 24° što je u skladu s literaturom [64,65]. Za uzorak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO ovaj se maksimum pomaknuo u odnosu na referentni rGO uzorak na nižu vrijednost (24° → 23°) što upućuje na veći razmak između rGO listova.

## 5.7. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA KOMPOZITA $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO I REFERENTNOG MATERIJALA rGO

Od materijala  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i rGO sastavljeno je 6 simetričnih superkondenzatora koristeći hidrogelove i aerogelove te je provedena elektrokemijska karakterizacija. Kod svih superkondenzatora ispitana su kapacitivna svojstva metodom **cikličke voltametrije**. Dobiveni rezultati prikazani su cikličkim voltamogramima (slika 4.8 (a) – 4.13 (a)) i u tablici 5.4.

Specifični kapaciteti superkondenzatora,  $C_s$ , mogu se izračunati iz cikličkih voltamograma korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$C_s = \frac{\int_{0V}^{1.2V} I dt}{2\Delta U m} \quad (5.5)$$

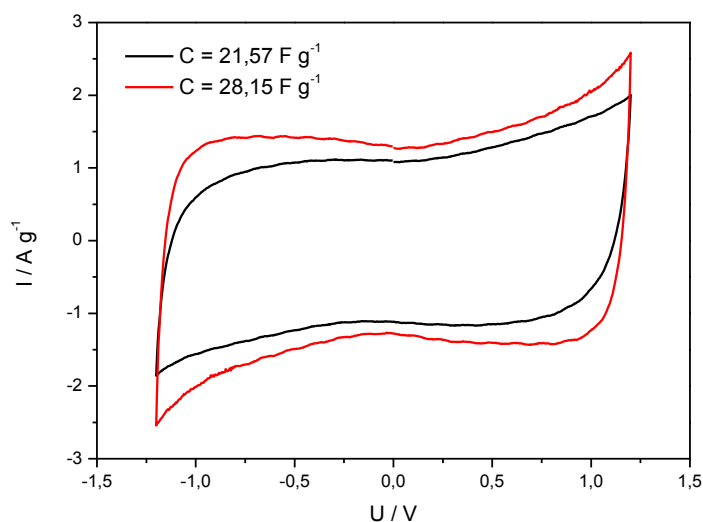
gdje je integracijom krivulje dobiven ukupan naboj ( $I dt$ ) /  $C$ ,  $\Delta U$ / V je raspon napona i  $m$ / g je masa aktivnog materijala na jednoj elektrodi superkondenzatora.

Iz ovih rezultata može se zaključiti kako su vrijednosti  $C_s$  veće za superkondenzatore s hidrogelom (H) u odnosu na superkondenzatore s aerogelom (A). Isto tako, referentni uzorak dobiven pri pH 10 ima veći specifični kapacitet od onoga pri pH 4. Usporedbom referentnog uzorka i uzorka kompozita dobivenog pri istim uvjetima jasno je kako je dodatkom hematitnih vlakana došlo do poboljšanja kapacitivnih svojstava. Specifični kapacitet hidrogela se povećao za 2,97 F g<sup>-1</sup>, a kod aerogela je došlo do značajnijeg porasta od 9,94 F g<sup>-1</sup>.

Tablica 5.4. Vrijednosti specifičnih kapaciteta za superkondenzatore ispitane u ovom radu

Uzorak	$C_s / \text{F g}^{-1}$
<b>SK1 (rGO_pH4_H)</b>	38,04
<b>SK2 (rGO_pH4_A)</b>	16,76
<b>SK3 (rGO_pH10_H)</b>	50,04
<b>SK4 (rGO_pH10_A)</b>	28,15
<b>SK5 (<math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}_\text{pH4}_\text{H}</math>)</b>	41,01
<b>SK6 (<math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}_\text{pH4}_\text{A}</math>)</b>	26,70

Sve krivulje cikličkih voltamograma pokazuju gotovo idealno kapacitivno ponašanje s konstantnim vrijednostima ili blagim porastom struja. Vrijednosti specifičnih struja za superkondenzatore s uzorcima  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  kreću se oko  $2 \text{ A g}^{-1}$  (slike 4.12 i 4.13 (a)) za oba superkondenzatora, dok se kod superkondenzatora s uzorcima rGO aerogela uočavaju niže vrijednosti specifičnih struja nego za iste uzorke s hidrogelom (slike 4.8 - 4.11 (a)). Specifične vrijednosti kapaciteta (Tablica 5.4) su u suglasnosti s vrijednostima struja. Stoga se može zaključiti da se dio aktivne površine gubi u procesu liofilizacije i to najvjerojatnije zbog ne idealnih uvjeta tijekom rada. Nadalje, veće vrijednosti specifičnih struja i kapaciteta dobivene su za rGO aerogel koji je tijekom 24 sata skladišten u osnovnom elektrolitu u odnosu na vrijednosti dobivene kad aerogel nije prethodno skladišten u osnovnom elektrolitu (slika 5.3). To se može pripisati nedovoljnom močenju materijala elektrolitom u slučaju kad se aerogel koristi bez prethodnog skladištenja u osnovnom elektrolitu.

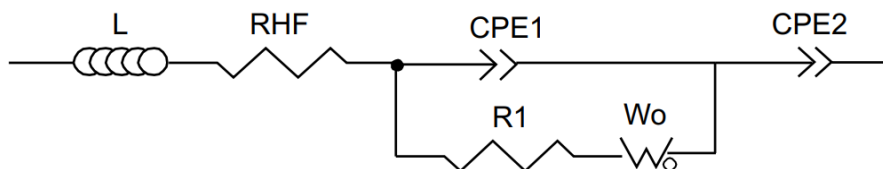


Slika 5.3. Ciklički voltamogrami za SK4 (rGO\_pH10\_A) a) koji nije skladišten u elektrolitu (crna linija) i koji je skladišten u elektrolitu (crvena linija) tijekom 24 h

Strujni vrh karakterističan za redoks reakcije  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nije primijećen ni na jednom cikličkom voltamogramu pa se zaključuje kako do te reakcije nije došlo.

Nadalje, svi uzorci priređenih superkondenzatora ispitani su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i prikazani Nyquistovim dijagramima na slikama 4.8 (b) – 4.13 (b)). U području visokih i srednjih frekvencija dolazi do pojave polukruga iz čijeg se položaja na x-osi mogu odrediti otpor elektrolita (pri višim frekvencijama), suma otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda / aktivni materijal (pri nižim frekvencijama). U području niskih frekvencija u dijagramu se uočava gotovo linearni odziv, karakterističan za nabijanje elektrokemijskog dvosloja na granici faza aktivni materijal / elektrolit.

Ispitani sustav može se opisati ekvivalentnim strujnim krugom (EEK) na slici 5.4 [66] koji se sastoji od elemenata koji opisuju: induktivni otpor (L) serijski povezan s otporom elektrolita (RHF), otpor kontakata na granici faza elektroda / aktivni materijal (R1), difuziju iona elektrolita u pore aktivnog materijala; Warburgov element ( $W_o$ ), nabijanje dvosloja na granici elektroda / aktivni materijal; kapacitet (CPE1) i na granici aktivni materijal / elektrolit; kapacitet (CPE2). Kako kapacitivni odziv nije idealan, umjesto kondenzatora u EEK korišten je CPE (element konstantne faze).



Slika 5.4. Ekvivalentni strujni krug koji opisuje ispitivani sustav.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije su u skladu s ostalim rezultatima. Kompozit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  pokazuje poboljšana kapacitivna svojstva u odnosu na referentni materijal, rGO što je pripisano prisustvu vlakana. Dodatak vlakana hematita povećao je razmak između rGO slojeva (XRD i SEM rezultati), odnosno spriječio je aglomeraciju i povećao aktivnu površinu, a samim time došlo je do porasta vrijednosti specifičnih kapaciteta.

Kako bi se ispitala stabilnost priređenih superkondenzatora metodom kronopotencijometrije je praćen odziv napona u vremenu tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja za dva superkondenzatora; SK2 i SK6, slike 4.14 i 4.16. Odzivi pokazuju tri različita područja za punjenje i tri za pražnjenje. U prvih 5 sekundi napon je konstantan (napon otvorenog kruga) jer nije primijenjen strujni impuls. Nakon što je primijenjen strujni impuls dolazi do  $IR$  pada napona zbog unutarnjeg otpora i zatim se odvija proces punjenja. Prije pražnjenja elektroda se drži kod napona otvorenog kruga, nakon što se primjeni strujni impuls dolazi do  $IR$  pada napona te se nakon toga odvija proces pražnjenja. Tijekom pražnjenja je dobiven linearan odnos  $U/t$ , dok je tijekom punjenja linearnost nešto manje izražena, posebno za SK2. Takav linearan odnos ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje priređenih i ispitanih superkondenzatora što se slaže s rezultatima cikličke voltometrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Metodom cikličke voltometrije provedeno je ispitivanje za oba superkondenzatora prije i nakon punjenja / pražnjenja (slika 4.15 (a) i 4.17 (a)), kao i EIS odziv (slika 4.15 (b) i 4.17 (b)). Iz tih rezultata vidljivo je kako nakon 1000 ciklusa ne dolazi do značajnijeg odstupanja od kapacitivnog ponašanja. U cikličkom voltamogramu se uočava značajnija promjena vrijednosti struja u području pozitivnih napona. Različit predznak kod napona označava da je elektroda jednom spojena kao anoda, a drugi puta kao katoda. S obzirom da nakon 1000 ciklusa punjenja / pražnjenja dolazi do promjene

odziva samo kod pozitivnih napona može se zaključiti da su se promijenila svojstva samo jedne elektrode.

Iz galvanostatskih ispitivanja punjenja / pražnjenja mogu se izračunati vrijednosti specifičnog kapaciteta, snage i energije (Tablica 5.5). Specifični kapacitet:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{\Delta U_m} \quad (5.6)$$

Specifična snaga,  $P_s$  i specifična energija,  $E_s$  su bitni parametri za karakterizaciju spremnika energije. Specifična snaga i energija računaju se prema jednadžbama:

$$E_s = 0,5C_s\Delta U^2 \quad (5.7)$$

$$P_s = \frac{\Delta U^2}{4mESR} \quad (5.8)$$

gdje je  $ESR$  ukupni unutarnji otpor kondenzatora.  $ESR$  se računa iz pada napona krivulje pražnjenja.  $ESR$  vrijednosti za SK2 kretale su se od 34  $\Omega$  do 42  $\Omega$  a za SK6 od 35  $\Omega$  do 40  $\Omega$ . Dobivene vrijednosti su bliske vrijednostima elementa R1 iz električnog ekvivalentnog kruga, koje se mogu očitati iz Nyquistovog dijagrama (slika 4.15 (b) i 4.17 (b)).



Tablica 5.5. Vrijednosti specifičnih kapaciteta, energija i snaga za uzorke SK2 (rGO\_pH4\_A) i SK6 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO\_pH4\_A) za različit broj ciklusa

Uzorak	Broj ciklusa	$C_s / F g^{-1}$	$E_s / W h kg^{-1}$	$P_s / kW kg^{-1}$
SK2 (rGO_pH4_A)	2	18,7	3,07	17,1
	10	19,1	3,15	17,0
	100	17,2	2,80	16,9
	200	16,5	2,66	16,3
	500	15,0	2,53	15,4
	1000	14,2	2,30	14,2
SK6 ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO_pH4_A)	2	24,1	2,95	4,52
	10	24,2	3,09	4,65
	100	22,8	2,93	4,97
	200	21,5	2,74	4,78
	500	20,2	2,52	4,44
	1000	19,5	2,33	3,93

Iz tablice 5.5 može se zaključiti kako s povećanjem broja ciklusa gotovo svi parametri za oba uzorka pokazuju pad vrijednosti. Jedino specifična snaga superkondenzatora SK6 ne pokazuje kontinuirani pad s povećanjem broja ciklusa. Vrijednosti specifičnih kapaciteta su nešto veće za uzorak SK6 i u skladu su s vrijednostima dobivenim iz cikličkih voltamograma. Veći pad napona u slučaju SK6 utjecao je na smanjenje  $P_s$  i  $E_s$  navedenog superkondenzatora. Izračunate vrijednosti snage i energije slažu se s literaturnim podacima [67, 68, 69] i ukazuju na dobra svojstva priređenih materijala.

Rezultati elektrokemijske karakterizacije upućuju na pozitivan utjecaj elektroisprednih vlakana hematita na kapacitivna svojstva kompozita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO. Ugradnja vlakana pozitivno je utjecala na strukturu kompozita i umanjila aglomeraciju slojeva rGO što je poboljšalo kapacitivna svojstva [66].

## 6. ZAKLJUČAK

- Procesom elektroispredanja pri tri različita protoka viskozne otopine;  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$  uspješno su priređena vlakna. Termičkom obradom vlakana (sastoje se od organske i anorganske faze) pri  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 1 h uklonjena je organska faza i dobivena su čista hematitna,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakna što je potvrđeno EDS, ATR-FTIR, XRD i UV rezultatima.
- SEM snimci ukazuju na ovisnost promjera vlakana o protoku otopine za vrijeme elektroispredanja. Što je manji protok otopine, manji je i promjer vlakana. Promjer termički obrađenih vlakana za protok  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$  iznosi  $65 \text{ nm}$ , a za protok  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$   $136 \text{ nm}$ .
- Vlakna se, prema XRD rezultatima, sastoje od kristalita (čestica) hematita nepravilne i romboedarske strukture nanometarskih veličina. Prosječna veličina kristalita hematita određena je Debye-Scherrerovom relacijom i kreće se od  $\sim 42 \text{ nm}$  za uzorak dobiven pri  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$  do  $\sim 52 \text{ nm}$  za uzorak dobiven pri  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ .
- Električna provodnost hematitnih vlakana mjerena je metodom četiri točke, a dobivene su vrlo niske vrijednosti ( $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ).
- Izračunat je direktni i indirektni optički energijski procijep vlakana hematita,  $E_{bg}$ , korištenjem Taucova postupka, a dobivene vrijednosti slažu se s literaturom i karakteristične su za poluvodičke materijale.
- Hidrotermalnom sintezom uspješno su pripremljeni uzorci hidrogelova (i) referentnog materijala, rGO i (ii) kompozita rGO s elektroispredanim i termički obrađenim vlaknima hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  pri pH vrijednostima 4 i 10. Svaki od dobivenih hidrogelova liofilizacijom je pretvoren u aerogel.
- Ugradnja  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana u kompozit potvrđena je SEM i XRD rezultatima. Također je potvrđeno da su vlakna u kompozitu zadržala svoju strukturu i oblik i djelomično spriječila aglomeraciju listova rGO.
- Od referentnog i kompozitnog materijala sastavljeno je 6 simetričnih superkondenzatora koristeći hidrogelove i aerogelove te je provedena elektrokemijska karakterizacija.

- Elektrokemijskim ispitivanjima utvrđen je pozitivan utjecaj  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana na elektrokemijska svojstva superkondenzatora u kojem je kao aktivni materijal korišten kompozitni materijal. Kapacitivna svojstva su poboljšana dodatkom  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vlakana, a vrijednosti specifičnih kapaciteta su porasle za  $2,97 \text{ F g}^{-1}$  za hidrogel i  $9,94 \text{ F g}^{-1}$  za aerogel.
- Superkondenzatori načinjeni od hidrogela pokazuju bolja kapacitivna svojstva od liofiliziranih materijala (aerogelovi).

## 7. SIMBOLI

$A$  – konstanta proporcionalnosti

$c$  – koncentracija otopine, mol dm<sup>-3</sup>

$C_s$  – specifični kapacitet, F g<sup>-1</sup>

$d$  – razmak u kristalnoj rešetki, nm

$d$  – debljina sloja, nm

$\bar{D}_s$  – veličina kristalita, nm

$E$  – potencijal, V

$E$  – energija, J

$E_{bg}$  – energijski procijep, eV

$E_s$  – specifična energija, W h kg<sup>-1</sup>

$f$  – frekvencija, Hz

$F(R_\infty)$  – Kubelka – Munk funkcija

$h$  – Planckova konstanta,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J s

$I$  – jakost struje, A

$I_s$  – specifična struja, A g<sup>-1</sup>

$m$  – masa, mg

$n$  – cijeli broj

$p$  – tlak, Pa

$P_s$  – specifična snaga, kW kg<sup>-1</sup>

$R$  – reflektancija, %

$R$  – otpor,  $\Omega$

$s$  – koeficijent raspršenja

$t$  – vrijeme, s

$T$  – temperatura, °C

$U$  – napon, V

$v$  – brzina promjene potencijala, mV s<sup>-1</sup>

$V$  – volumen, dm<sup>3</sup>

$x$  – atomski udio, %

$Z$  – impedancija,  $\Omega$

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

$Z_{\text{re}}$  – realna komponenta impedancije,  $\Omega$

$\alpha$  – koeficijent apsorpcije, cm<sup>-1</sup>

$\beta$  – širina na polovici visine difrakcijskog maksimuma, rad

$\gamma$  – masena koncentracija, mg ml<sup>-1</sup>

$\theta$  – Braggov kut, °

$\kappa$  – električna provodnost, S m<sup>-1</sup>

$\lambda$  – valna duljina, nm

$\nu$  – valni broj, cm<sup>-1</sup>

$\nu$  – frekvencija vibracije, s<sup>-1</sup>

$\rho$  – gustoća, g cm<sup>-3</sup>

$\rho$  – električna otpornost,  $\Omega$  m

## 8. LITERATURA

- [1] Chirita, M., Grozescu, I., Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), **54** (2009)
- [2] Eid, C., Brioude, A., Salles, V., Plenet, J-C., Asmar, R., Monteil, Y., Khoury, R., Khoury, A., Miele, P., Nanotechnology, **21** (2010)
- [3] Kraushofer, F., Jakub, Z., Bichler, M., Hulva, J., Drmota, P., Weinold, M., Schmid, M., Setvin, M., Diebold, U., Blaha, P., Parkinson, G.S., J. Phys. Chem. C, **122** (2018) 1657-1669
- [4] Schwertmann, U., Cornell, R. M., Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Weinheim, New York, 2003
- [5] <https://www.mdpi.com/2075-163X/4/1/89/htm> (pristup kolovoz 2019.)
- [6] Saveh-Shemshaki, N., Latifia, M., Bagherzadehb, R., Byranvandc, M.M., Naserid, N., Dabiriane, A., Polym. Adv. Technol., **27** (2016) 358–365
- [7] Zoski, C.G., Handbook of Electrochemistry, Elsevier, 2007, 328-235
- [8] Wheeler, D.A., Wang, G., Ling, Y., Li, Y., Zhang, J.Z., Energy Environ. Sci., **5** (2012) 6682-6702
- [9] Eid, C., Luneau, D., Salles, V., Asmar, R., Monteil, Y., Khoury, A., Brioude, A., J. Phys. Chem. C, **115** (2011) 17643–17646
- [10] Ramzannezhad, A., Bahari, A., J. Supercond. Nov. Magn., **30** (2017) 2165- 174
- [11] Binitha, G., Soumya, M. S., Madhavan, A. A., Praveen, P., Balakrishnan, A., Subramanian, K. R. V., Reddy, M. V., Nair, S. V., Nair, A. S., Sivakumar, N., J. Mater. Chem. A, **1** (2013) 11698-11704
- [12] Zagho, M. M., Elzatahry, A., Electrospinning - Material, Techniques, and Biomedical Applications, InTech, Rijeka, 2016
- [13] Haider, A., Haider, S., Kang, I-K., Arabian Journal of Chemistry **11** (2015) 1165-1188
- [14] <https://www.intechopen.com/books/advances-in-biomaterials-science-and-biomedical-applications/biofabrication-of-tissue-scaffolds> (pristup kolovoz 2019.)
- [15] X. Fan, W. Peng, Y. Li, W. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, Advanced Materials **20** (2008) 4490-4493
- [16] S. Pei, H.M. Cheng, Carbon **50** (2012) 3210–3228
- [17] S. Thakur, N. Karak, Carbon **50** (2012) 5331–5339

- [18] M. Andjelković, J. Van Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelare, C. Socaciu, M. Verloo, R. Verhe, *Food Chemistry* **98** (2006) 23-31
- [19] Stylianakis, M.M., Viskadourous, G., Polyzoidis, C., Veisakis, G., Kenanakis, G., Kornilios, N., Petridis, K., Kymakis, E., *Nanomaterials* **9** (2019) 137-152
- [20] Serrapede, M., Rafique, A., Fontana, M., Zine, A., Rivolo, P., Bianco, S., Chetibi, L., Tresso, E., Lamberti, A., *Carbon* **144** (2019) 91-100
- [21] Lee, C., Jo, E.H., Kim, S.K., Choi, J.-H., Chang, H., Jang, H.D., *Carbon* **115** (2017) 331-337
- [22] Nathan, D.M.G.T., Bobby, S.J.M., *Journal of Alloys and Compounds* **700** (2017) 67-74
- [23] <https://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm> (pristup kolovoz 2019.)
- [24] <https://www.microscopy.ethz.ch/se.htm> (pristup kolovoz 2019.)
- [25] Faust, B., *Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*, RSC, 1997, str. 161-171
- [26] Smith, K. C. A., Oatley, C. W., *British Journal of Applied Physics* **6** (1955) 391-399
- [27] Skoog, D. A., H. Günzler, H.-U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 27-31.
- [28] Škorić, I., *Infracrvena (IR) spektroskopija, Molekulska spektroskopija, interna skripta*, FKIT, Zagreb.
- [29] *Basics of X-ray Diffraction*, Scintag Inc, Cupertino, 1999, str. 7.1-7.25
- [30] Grdenić, D., *Molekule i Kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
- [31] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 489-545.
- [32] Owen, T., *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*, Primer, Agilent Technologies, Germany, (2000), 5980-1397E
- [33] Ž. Petrović, J. Katić, *nastavni materijali*, FKIT, Zagreb, KT-vježbe
- [34] PLETCHER, D., GREFF, R., PEAT, R., PETER, L.M., ROBINSON, J., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing, 2010, str. 73-76
- [35] Baur J.E., *Diffusion Coefficients*, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, str. 843-844
- [36] Roth, S., Carroll, D., *One-dimensional metals: Conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene*, Wiley-VCH, 2004, str. 118-121
- [37] Cornell, R.M., Schwertmann, U., *The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH and Co. KgaA, Weinheim, 2003.

- [38] Pecharroman, C., Gonzalez-Carreno, T., Iglesias, J.E., *Phys. Chem. Minerals* **22** (1995) 21-29.
- [39] Iglesias, J.E., Ocana, M., Serna, C.J., *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990) 418.
- [40] Jubb, A.M., Allen, C.H., *Appl. Mater. Inter.*, **2** (2010) 2804.
- [41] Zoski, C.G., *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, 81-82
- [42] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Anal. Chem.* 1970, 42, 81A.
- [43] Xing, Y. J., Xi, Z. H., Zhang, X. D., Song, J. H., Wang, R. M., Xu, J., Xue, Z. Q., Yu, D. P., *Solid State Commun.*, **129** (2004) 671-675.
- [44] Mallick, P., Dash, B.N., *Nanoscience and Nanotechnology*, **3** (2013) 130-134
- [45] Marusak, L.A., Messier, R., White, W.B., *J. Phys. Chem. Solids*, **41** (1980) 981-984.
- [46] Wheeler, D.A., Wang, G., Ling, Y., Li, Y., Zhang, J. Z., *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6682.
- [47] Duret, A., Grätzel, M., *J. Phys.Chem.*, *B* **109** (2005) 17184.
- [48] Sherman, D.M., Waite, T.D., *Am. Mineral.*, **70** (1985) 1262.
- [49] Zoski, C.G., *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, 147
- [50] He, Y. P., Miao, Y. M., Li, C. R., Wang, S. Q., Cao, L., Xie, S. S., Yang, G. Z., Zou, B. S., *Physical Review, B* **71** (2005), 1254111-9
- [51] Štajdohar, J., Ristić, M., Musić, S., *Journal of Molecular Structure*, **1044** (2013) 290–298.
- [52] Tauc, J. (F. Abeles ed.), *Optical Properties of Solids*, North-Holland, 1972
- [53] Davis, E. A., Mott, N. F., *Philos Mag.*, **22** (1970) 903.
- [54] Shimadzu, *Application News, Spectrophotometric Analysis*, No. A428
- [55] Akl, A.A., *Appl. Surf. Sci.*, **233** (2004) 307-319
- [56] Dghoughi, L., Elidrissi, B., Bernede, C., Addou, M., Lamrani, M.A., Regragui, M., Erguig, H., *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 1823-1829
- [57] Ozer, N., Tepehan, F., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56** (1999) 141-152
- [58] Zotti, G., Schiavon, G., Casellato, U., *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 385-389
- [59] Gartner, M., Crisan, M., Jitianu, A., Scurtu, R., Gavrilă, R., Oprea, I., Zaharescu, M., *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **26** (2003) 745
- [60] Al-Kuhaili, M.F., Saleem, M., Durrani, S.M.A., *J. Alloys Comp.*, **521** (2012) 178-182
- [61] Balaraju, B., Kuppan, M., Harinath Babu, S., Kaleemulla, S., Madhusudhana Rao, M., Krishnamoorthi, C., Joshi, G. M., Venugopal Rao, G., Subbaravamma, K.,



- Omkaram, I., Sreekantha Reddy, D., *Mechanics, Materials Science & Engineering*, **9** (2017) 132-136
- [62] Silva, M.F., de Oliveira, L.A.S., Ciciliati, M.A., Silva., Pweeira, B.S., *J. Appl. Phys.*, **114** (2013) 104311-1-104311-7
- [63] Selim, M.S., Sawaby, A., El Mandouh, Z.S., *Materials Research Bulletin* **35** (2000) 2123-2133.
- [64] Fathy, M., Gomaa, A., Taher, F. A., El-Fass, M. M., Kashyout, A. E.- H. B., *J. Mater. Sci.*, **51** (2016) 5664.
- [65] Huang, H. H., De Silva, K. K. H., Kumara, G. R. A., Yoshimura, M., *Science*, **8** (2018) 6849.
- [66] Radić, G., Šajnović, I., Petrović, Ž., Kraljić Roković, M., *Croat. Chem. Acta*, **91** (2018) 1523-1534
- [67] Bélanger, D., Brousse, T., Long, J. W., *Electrochem. Soc. Interface*, **17** (2008) 49
- [68] Long, J. W., Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M. B., Crosnier, O., *MRS Bull.*, **36** (2011) 513-522
- [69] Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N. O., Huang, Y., Duan, X., *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4554

# ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Gabrijela Radić

██

██

██

## **Obrazovanje:**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Diplomski studij primijenjene kemije (2016-2019); Preddiplomski studij primijenjene kemije (2012-2016)

## **Istraživački rad u laboratoriju:**

Demonstratura: Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Asistiranje studentima u laboratoriju na kolegiju Elektrokemijsko inženjerstvo i proizvodi (11/2017 – 6/2019)

Izrada diplomskog rada: Laboratorij za sintezu novih materijala, Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković (pod vodstvom dr.sc. Željke Petrović) (3/2018 – 8/2018)

Stručna praksa: Laboratorij za fizikalno-kemijska ispitivanja, Zavod za materijale i tehnologije, Končar – Institut za Elektrotehniku (pod vodstvom dr. sc. Dijane Vrsaljko) (6/2016)

Projekt: Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (mentor: izv.prof.dr.sc. Marijana Kraljić Roković) (11/2015 – 5/2016)

## **Priznanja i nagrade:**

Rektorova nagrada - *Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama* (2016)

## **Publikacije:**

G. Radić, I. Šajnović, M. Kraljić Roković, Ž. Petrović, *Reduced graphene oxide/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibres as active material for supercapacitor application*, poster (7<sup>th</sup> Regional Symposium on Electrochemistry – South East Europe, Split, Hrvatska) (2019)

G. Radić, I. Šajnović, M. Kraljić Roković, Ž. Petrović, *Reduced Graphene Oxide/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibres as Active Material for Supercapacitor Application*, Croat. Chem. Acta, **91** (4) (2018) 481-490

G. Radić, I. Šajnović, Ž. Petrović, M. Kraljić Roković, M. Ristić, *Nanostrukturirani metalni oksidi: sinteza i karakterizacija*, poster (5. dan elektrokemije, Zagreb, Hrvatska) (2018)

D. Sačer, G. Radić, M. Vrdoljak, N. Stankir, M. Kraljić Roković, *Redukcija grafenova oksida korištenjem fenolnih spojeva iz ekstrakta lista masline*, poster (6th RSE-SEE, Budimpešta, Mađarska) (2017)

M. Vrdoljak, G. Radić, D. Sačer, M. Kraljić Roković, *Utjecaj pH vrijednosti na redukciju grafen-oksida fenolnim spojevima iz vegetacijske vode masline*, poster (4. Konferencija mladih kemičara Srbije, Beograd, Srbija) (2016)