

Sinteza grafena hidrotermalnim postupkom i njegova primjena u superkondenzatorima

Stankir, Nataša

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:805193>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nataša Stankir

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Sveučilišni diplomski studij

Nataša Stankir

SINTEZA GRAFENA HIDROTERMALNIM POSTUPKOM I NJEGOVA PRIMJENA U
SUPERKONDENZATORIMA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

dr. sc. Nataša Perin

Zagreb, srpanj 2017

Zahvale mojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, korisnim savjetima, velikoj pomoći, podršci, strpljivosti te susretljivosti. Hvala Vam na prenesenom znanju i korisnoj te zanimljivoj temi.

Zahvaljujem asistentu mag. ing. cheming. Denisu Sačeru na pomoći i savjetima tijekom cjelokupnog eksperimenta.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić oko pomoći pri ispitivanju superkondenzatora ciklusima punjenja i pražnjenja.

Na kraju, zahvale mojoj obitelji, dečku Mariu i svim prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studiranja.

Popis simbola i kratica:

Simboli:

$E_{poč}$ – početni potencijal, V
 E_{kon} – konačni potencijal, V
 v – brzina potencijala, $mV s^{-1}$
 σ – električna vodljivost, $\mu S cm^{-1}$
 I – jakost struje, mA
 E – potencijal, V
 U – napon, V
 t – vrijeme, s
 C_{dl} – kapacitet dvosloja, F
 Q_{dl} – naboj dvosloja, C
 E° – standardni elektrodni potencijal, V
 A – površina elektroda, m^2
 γ – masena koncentracija, $mg mL^{-1}$
 d – udaljenost između elektroda, nm
 P – snaga, W
 W – energija, J
 C_s – specifični kapacitet, $F g^{-1}$

Kratice:

GO – grafenov oksid
rGO – grafen (reducirani grafenov oksid)
ELM – ekstrakt lista masline
CV – ciklička voltometrija
Pt – platina
EDLC – elektrokemijski dvoslojni kondenzator
NMP – N-metil-pirolidon

SAŽETAK

Cilj ovog rada je bio provesti hidrotermalnu redukciju grafenovog oksida (GO) pri čemu nastaje grafenov hidrogel (rGO). U procesu se kao reducens koristi ekstrakt lista masline (ELM). Cilj je također bio ispitati kapacitivna svojstva rGO hidrogelova te ih primijeniti u superkondenzatorima. U prvom koraku ovog rada provedena je hidrotermalna redukcija GO u rGO pri različitim pH vrijednostima (3,7,10), uz različite mase reducensa (0,28 g i 2,8 g), pri različitoj temperaturi (120°C i 180°C) te uz prisustvo i bez prisustva punila. Dobiveni rGO hidrogelovi su je osušeni te su potom uzorci nanoseni na elektrodu od staklastog ugljika. Elektrode s rGO uzorcima ispitane su metodom cikličke voltametrije u 0,5 mol dm⁻³ otopini Na₂SO₄. Dobiveni specifični kapaciteti iznosili su od 30-185 F g⁻¹. Pokazano je da veće specifične kapacitete imaju uzorci koji su priređeni kod većih pH vrijednosti, s većom količinom ELM i koji su pripremljeni pri većoj temperaturi. Prisustvo punila smanjuje specifični kapacitet, ali ne značajno. Hidrogelovi rGO4, rGO5 i rGO7 su direktno nakon sinteze i ispiranja korišteni za izradu *Superkondenzator1*, *Superkondenzator2* i *Superkondenzator3*. Pripravljene superkondenzatori su ispitani metodom cikličke voltametrije te je provedeno 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Iznosi specifičnih kapaciteta superkondenzatora su veći nego vrijednosti dobivene prilikom ispitivanja u troelektrodnom sustavu, što je posljedica porozne strukture hidrogelova koji nisu sušeni. Specifični kapaciteti dobiveni metodom cikličke voltametrije kreću se u rasponu od 111-202 F g⁻¹. Specifični kapaciteti dobiveni iz kronopotencijometrije nešto su niži, jer je ispitivanje provedeno u užim granicama napona, a kretali su se od 175-45 F g⁻¹. Za superkondenzatore je određena i specifična energija koja je iznosila od 32,60 kW s kg⁻¹ do 127,36 kW s kg⁻¹. Za sve ispitane superkondenzatore, tijekom punjenja i pražnjenja praćena je promjena kapaciteta, otpora samopražnjenja i unutarnjeg otpora. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da *Superkondenzator3* (rGO7, pH=3, bez punila, m(ELM)=0,28 g) ima najveće specifične kapacitete i najmanji unutarnji otpor, dok *Superkondenzator1* (rGO4, pH=10, bez punila, m(ELM)=0,28 g) ima najveći otpor samopražnjenja.

Ključne riječi: grafen, hidrogel, ekstrakt lista masline, ciklička voltametrija, superkondenzator

SUMMARY

The objective of this research was to carry out the hydrothermal reduction of graphene oxide (GO) that results in graphene hydrogel (rGO) formation. In the process, olive leaf extract (ELM) was used as a reducer. The objective of this work was also to examine the capacitive properties of rGO hydrogels and to apply them in supercapacitors. In the first step, the hydrothermal reduction of GO to rGO was performed at different pH values (3, 7, 10), with different masses of reducing agent (0.28 g, 2.8 g), at different temperatures (120 ° C and 180 ° C) and with the presence and without the presence of fillers. The obtained rGO hydrogels were dried and then it was applied to the glassy carbon support. Electrodes with rGO samples were tested by cyclic voltammetry in 0.5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ solution. The obtained specific capacitances were 30-185 F g⁻¹. It has been shown that larger specific capacitance values were obtained by using samples prepared at higher pH values, with a higher amount of ELM and prepared at a higher temperatures. The presence of fillers reduces specific capacity, but not significantly. The hydrogels rGO4, rGO5 and rGO7 were used directly after the synthesis and rinsing in preparin *Supercapacitor1*, *Supercapacitor2* and *Supercapacitor3*. Prepared supercapacitors were tested by cyclic voltammetry method and 1000 consecutive charge and discharge cycles were carried out. The specific capacities of the supercapacitors are higher compared to the values obtained by using three electrode system experiment, as a result of the porous hydrogel structure. Specific capacities obtained by the cyclic voltammetry range from 111 to 202 F g⁻¹. The specific capacities obtained from the chronopotentiometry were slightly lower due to the narrow voltage limits used during examination, ranging from 175 to 45 F g⁻¹. For the supercapacitor, a specific energy of 32.60 kW s kg⁻¹ to 127.36 kW s kg⁻¹ was determined. For all tested supercapacitors, capacity, self-discharge resistance and equivalent series resistance have been monitored during charging and discharging. From the obtained results it can be concluded that *Superkondenzator3* (rGO7, pH = 3, without filler, m(ELM) = 0.28 g) has the highest specific capacities and the smallest equivalent series resistance, while *Superkondenzator1* (rGO4, pH = 10, without filler, m(ELM) = 0.28 g) has the highest self-discharge resistance.

Key words: graphene, hydrogel, olive leaf extract, cyclic voltammetry, supercapacitor

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. GRAFIT	3
2.2. GRAFEN – građevna jedinica grafita	4
2.2.1. Struktura grafena	5
2.3. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID	7
2.4. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA	12
2.4.1. Termalna redukcija	12
2.4.2. Kemijska redukcija	12
2.4.3. Elektrokemijska redukcija	13
2.4.4. Hidrotermalna redukcija	14
2.5. FENOLNI SPOJEVI PRISUTNI U MASLINI	14
2.6. HIDROTERMALNA SINTEZA	17
2.7. HIDROGEL	20
2.8. SUPERKONDENZATORI	23
2.8.1. Usporedba superkondenzatora s baterijom	23
2.8.2. Pojam superkondenzatora	27
2.8.3. Podjela superkondenzatora prema mehanizmu skladištenja naboja	28
2.8.4. Sastavni dijelovi superkondenzatora	31
2.8.5. Grafenski hidrogelovi u superkondenzatorima	34
2.9. METODE ISPITIVANJA	35
2.9.1. Ciklička voltometrija	35
2.9.2. FT-IR spektroskopija	37
3. EKSPERIMENTALNI DIO	40
3.1. KEMIJSKE I OTOPINE	40
3.2. PROCES DOBIVANJA GRAFENA	40
3.2.1. Kemijska priprema grafitova oksida - Hummers metoda	40
3.2.2. Priprema grafenovog oksida	41
3.3. HIDROTERMALNA SINTEZA GRAFENA	43
3.4. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA	48
3.4.1. Priprema GC elektroda	48
3.4.2. Izrada superkondenzatora	52

3.4.3.	Ispitivanje električne provodnosti rGO hidrogela metodom četiri točke	53
3.4.4.	Ispitivanje svojstava grafenskog hidrogela FT-IR spektroskopijom.....	55
4.	REZULTATI.....	56
4.1.	KARAKTERIZACIJA DOBIVENIH RGO UZORAKA	56
4.1.1.	Karakterizacija elektroda s rGO uzorkom metodom cikličke voltametrije.....	56
4.1.2.	Karakterizacija mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke	63
4.1.3.	Karakterizacija rGO uzoraka FT-IR spektroskopijom.....	64
4.2.	KARAKTERIZACIJA SUPERKONDENZATORA IZRAĐENOG OD ELEKTRODA S RGO UZORKOM	65
4.2.1.	Ispitivanje superkondenzatora metodom cikličke voltametrije.....	65
4.2.2.	Karakterizacija superkondenzatora metodom kronopotencijometrije.....	70
5.	RASPRAVA	77
5.1.	KARAKTERIZACIJA DOBIVENIH RGO UZORAKA	78
5.2.	KARAKTERIZACIJA SUPERKONDENZATORA IZRAĐENOG OD ELEKTRODA S RGO UZORKOM	83
6.	ZAKLJUČAK	87
7.	LITERATURA.....	88
8.	ŽIVOTOPIS	91

1. UVOD

Grafen je materijal konceptualno poznat od sredine prošlog stoljeća. Iako je dostupan u vršku svake obične olovke, prvi put je izoliran tek 2004. godine kada su mu izmjerena svojstva do tada tek naslućivana u teoriji. Grafen pokazuje odlična mehanička, električna i toplinska svojstva kod sobne temperature, te ima dobru kemijsku stabilnost i veliku teoretsku specifičnu površinu. S obzirom na navedeno, to je materijal koji sve više privlači pažnju znanstvenika i pronalazi brojne primjene u biomedicini, sensorima, tranzistorima, polimernim kompozitima, vodljivim polimernim materijalima, u izvorima energije. Postupak redukcije grafenova oksida, tj. dobivanja grafena je najzahtjevniji dio procesa, a najčešće korišteni reducensi su natrij borhidrid ili hidrazin hidrat. Iako su korištenjem navedenih reducensa postignuti dobri rezultati, kontinuirano se javlja potreba za jeftinijim i manje toksičnim reducensima, kao što je ekstrakt lista masline.

Superkondenzatori su specifični zbog mogućnosti pohrane visokih gustoća energije te mogućnost isporuke velikih gustoća snage. Širi raspon primjene superkondenzatora u svakodnevnom životu omogućuje postizanje veće gustoće snage i dulji životni vijek u odnosu na galvanske članke. Danas su na raspolaganju superkondenzatori kapaciteta do nekoliko tisuća Farada, a najčešća im je primjena trenutno u hibridnim vozilima i vozilima na električni pogon, uglavnom u ulozi pomoćnih izvora energije u trenucima kada je potrebno u kratkom vremenu dati veću količinu energije, odnosno snage. Stoga, superkondenzatori imaju značajnu ulogu u ostvarivanju ekonomičnijeg gospodarenja energijom i doprinose smanjuju emisija štetnih plinova te smanjuju ovisnost o fosilnim gorivima.

Svjetsko tržište superkondenzatora je u naglom i stalnom porastu. Da bi se zadovoljili strogi zahtjevi tržišta dolazi do kontinuiranog unaprjeđenja izvedbi superkondenzatora. U tu svrhu intenzivno se istražuju aktivni materijali koji se koriste u izvorima energije. U posljednje vrijeme kao uspješan aktivan materijal, pokazao se grafenski hidrogel dobiven hidrotermalnom sintezom koji ima dobro definiranu i unakrsno povezanu 3D poroznu strukturu s veličinama pora (od submikrometara do mikrometara) te visoku električnu provodljivost. Osim dobivenog uspješnog aktivnog materijala, hidrotermalna sinteza ima mnogo prednosti u usporedbi s ostalim metodama kao što su mikro mehaničko raslojavanje, epitaksijalni rast, kemijska depozicija pare, ultrazvučno raslojavanje grafita i kemijska

sinteza. Međutim hidrotermalna sinteza se pokazala kao nova metoda zelene kemije koristeći zeleno otapalo kao što je voda. Također ju čine atraktivnom činjenice da se radi o sintezi u jednom koraku, da se sinteza provodi pri relativno niskim temperaturama, da su troškovi sinteze niski.

Svrha ovog eksperimentalnog rada bila prirediti rGO hidrogel hidrotermalnom sintezom u autoklavu uporabom ekološki prihvatljivog reducensa ekstrakta lista masline i vodom kao otapalom te ispitati njegova kapacitivna svojstva. Proces redukcije proveden je pri različitim pH vrijednostima (pH=3,7,10), s različitom masom reducensa ($m=0,28$ g i 2,8 g), pri različitoj temperaturi (120°C i 180°C) te u prisustvu i bez prisustva punila. Ta svojstva ispitana su metodom cikličke voltametrije i kronopotencijometrijom. Uzorci rGO okarakterizirani mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke i FT-IR spektroskopijom.

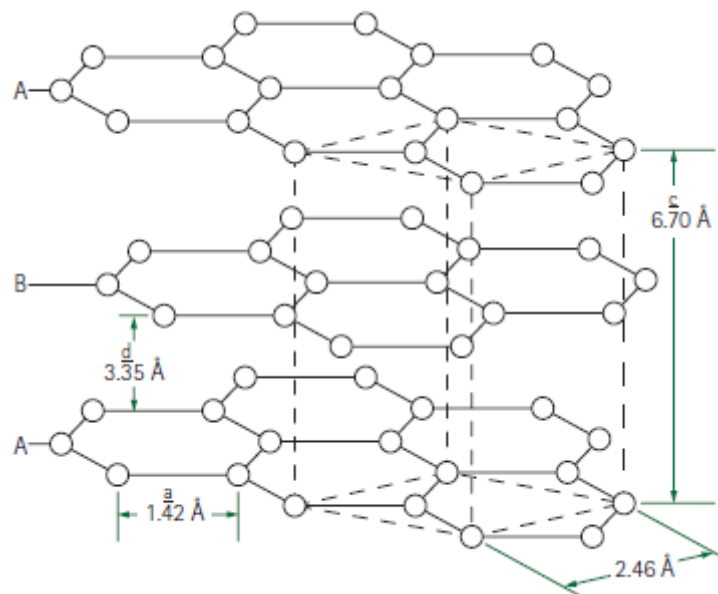
2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAFIT

Grafit je mineral prirodnog elementa i alotropska modifikacija ugljika koji se nalazi u stijenama. To je materijal na bazi 3D ugljika, napravljen od slojeva grafena. Jedinstven je po tome što ima svojstva nemetala i metala te je karakteristične sivkasto-crne boje, crnog sjaja. Izuzetno je meki, fleksibilan, ali neelastičan i cijepa se uz visoki tlak. Osim toga, otporan je na toplinu i gotovo inertan u kontaktu s bilo kojim drugim materijalom te ima visoku toplinsku i električnu vodljivost. Grafit ima nisku adsorpciju rendgenskih zraka što ga čini korisnim u nuklearnim aplikacijama. Također je pristupačan zbog svoje niske cijene i dostupnosti u velikim količinama iz prirodnih i sintetskih izvora. [1,2]

Sintetski grafit nastaje zagrijavanjem različitih organskih tvari kao što su nafta i ugljen na temperaturama u rasponu 2500-3000°C. Na ovim visokim temperaturama, svi hlapivi sastojci su uklonjeni. Grafit ostaje vezan poput listova u kristaličnu strukturu. Sintetski grafit može imati čistoću od preko 99% ugljika i koristi se u proizvodima gdje je iznimno potreban čist materijal. [1]

Grafit ima slojevit, planarnu strukturu koja se sastoji od slojeva heksagonalno vezanih atoma ugljika. U toj stabilnoj šesterokutnoj rešetci, interatomska udaljenost unutar ravnine sloja iznosi 0,142 nm, a razmak međusloja, d , između ravnina, iznosi 0,335 nm kao što je prikazano na slici 2.1. Gustoća kristala je 2,266 g/cm³ u usporedbi sa 3,63 g/cm³ za dijamant. U grafitnoj strukturi, sp^2 hibridizacije, samo tri od četiri valentna elektrona ugljika tvore kovalentne veze sa susjednim ugljikovim atomima. Četvrti elektron je slobodan kako bi mogao migrirati i time čini grafit provodljivim. Postoje jake kemijske veze unutar slojeva ravnina, ali između slojeva ravnina postoje slabe van der Waalove sile koje omogućavaju slojevima grafita da se lako odvajaju. [3]



Slika 2.1. Kristalna struktura grafita

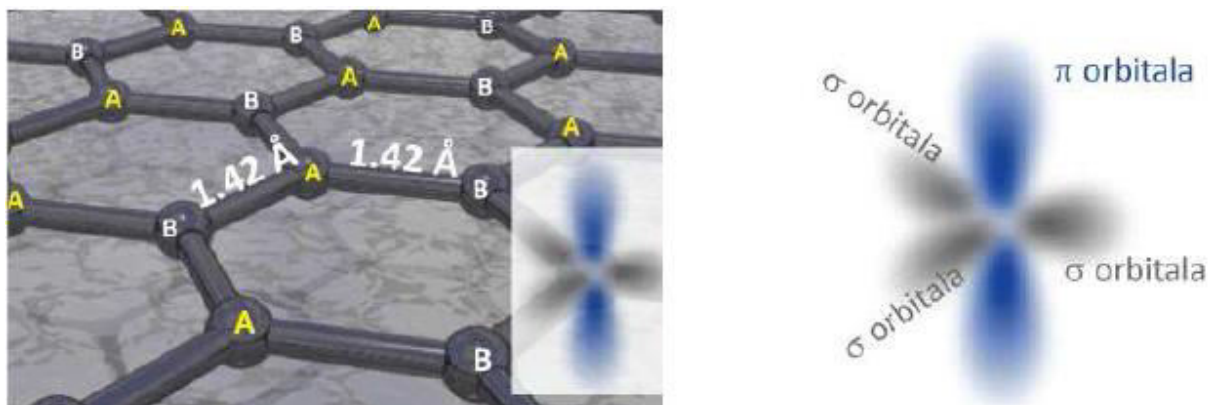
2.2. GRAFEN – građevna jedinica grafita

Grafen, rGO, je izazvao veliki interes među znanstvenicima otkad je izoliran pomoću ljepljive vrpce. To su učinili znanstvenici Geim i Novoselov koji su dobili Nobelovu nagradu iz Fizike za to otkriće 2010. godine. Specifičan je po svojim optoelektroničkim i fizičkim karakteristikama. Grafen je neutrovan, kemijski i toplinski tolerantan te mehanički robustan. Proziran je, ima dobru mehaničku čvrstoću, krutost, elastičnost, toplinsku i električnu vodljivost i veliku pokretljivost jer omogućava kretanje elektrona u velikim brzinama. Također ima veliku specifičnu površinu $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pa proizlazi da se dimenzije površine jednog grama grafena mogu usporediti sa nogometnim terenom. [4] Zbog svojih specifičnih svojstava ima široko područje primjene u nanoelektronici, senzorima, superkondenzatorima, nanokompozitima, baterijama.

2.2.1. Struktura grafena

Grafen je aromatska makromolekula koja provodi električnu energiju i toplinu u dvije dimenzije. Teorijska specifična površina pojedinog grafenskog lista je dvostruko veća od dobro usitnjenog aktivnog ugljika korištenog u pročišćavanju voda. Njihova mehanička čvrstoća je usporediva sa ugljikovim nanocjevčicama. Nedavna istraživanja pokazuju da proizvodnja grafena u velikim količinama je znatno jeftinija od proizvodnje ugljikovih nanocjevčica. Grafenski listovi su privlačni kao tanke robusne komponente za nanomehaničke uređaje. [5]

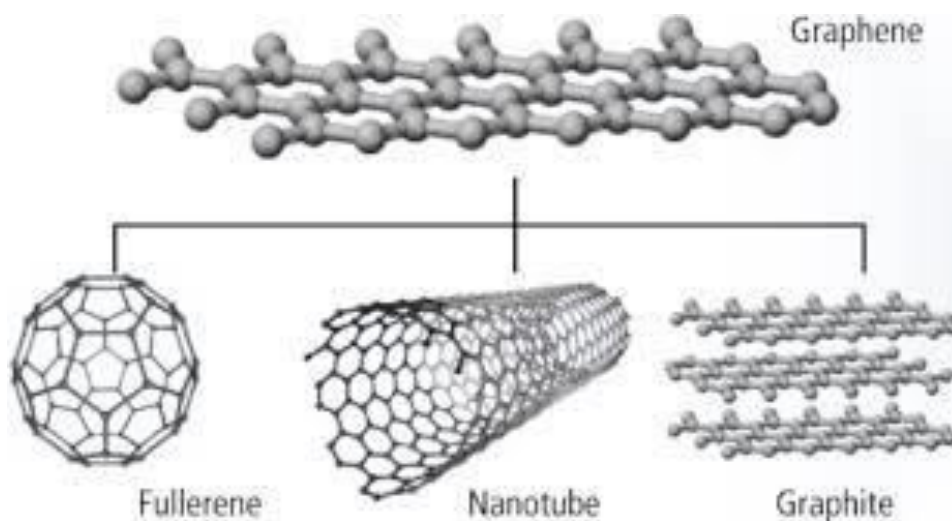
Strukturu grafena možemo matematički lako opisati ako uvedemo dvije trokutaste podrešetke, A i B, kako je naznačeno na slici 2.2. sp^2 orbitale, ili σ , kako ih u vezanom stanju još zovemo, čine najčvršću poznatu kemijski vezu, što grafen čini najčvršćim materijalom (vidi slika 2.2.). Slobodne p, odnosno π , orbitale u grafenu se udružuju, tako da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine. Iz činjenice da su atomi A i B u stvari ekvivalentni, odnosno sve su to identični ugljikovi atomi, proizlazi niz privlačnih svojstava grafena, koja ga čine glavnim kandidatom za primjenu u elektronici, odnosno novom koncipiranju elektronske industrije koja će se bazirati na grafenu i njemu bliskim strukturama. [6]



Slika 2.2. a) nanometarska razina grafenske strukture i b) σ hibridne orbitale koje vežu atome u grafenu te π orbitala koja mu daje privlačna svojstva

Bitno je naglasiti da postoji još materijala baziranih na sp^2 hibridnom vezivanju. Svi ti materijali mogu dobiti "izrezivanjem" ili određenim slaganjem grafena. Slika 2.3. zorno pokazuje da su to molekule Fullereni, od kojih je najpoznatiji onaj sa 60 atoma ugljika, C₆₀. Fullereni su poznati još od 1985., a najzaslužniji znanstvenici koji su radili s tim

revolucionarnim molekulama, dobili su 1991. godine Nobelovu nagradu iz kemije. Također, ugljične nanocjevčice su otkrivene 1991. Grafit, koji je poznat vjekovima, sastavljen je od niza slabo (van der Waalsovih silama) povezanih ravnina grafena. Očito je da je grafen građevna baza za sve te strukture, pa nije niti čudno da mu se ponekad pripisuje naziv "majka" svih grafitnih oblika. Iako je kao teorijski koncept grafen razmatran još od 1940-tih, podatak koji zapanjuje je da je grafen izoliran i da su mu izmjerena svojstva električne vodljivosti po prvi puta tek 2004. Dakle, "majka" je rođena tek nakon svoje "djece". [6]



Slika 2.3. Grafen- građevni materijal svih sp^2 struktura

Dakle, grafen se može sastaviti u nekoliko različitih struktura: jednodimenzionalna vlakna, dvodimenzionalni filmovi i trodimenzionalne pjene/kompoziti. Nedavne studije usredotočile su se na materijalima baziranim na grafenu s obzirom na njihovu makrostrukturnu složenost (0D- slobodno stojeće grafenske točkice), (1D- strukture vlakana), (2D- primjer grafenski filmovi), (3D- grafenske pjene i kompoziti).

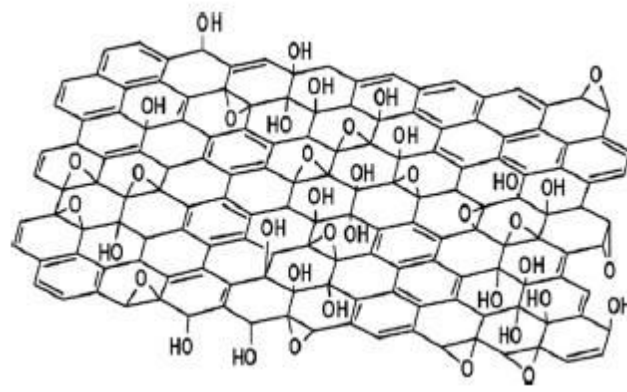
Grafen može biti proizveden i mikro mehaničkim raslojavanjem, epitaksijalnim rastom, kemijskom depozicijom pare. Ove metode mogu proizvesti grafen sa savršenom strukturom i izvrsnim svojstvima. Također ga je moguće dobiti i ultrazvučnim raslojavanjem grafita, međutim primjenom ove metode dobiva se grafit s visokim brojem defekata što smanjuje kvalitetu ovog materijala. Jedna od metoda koja se koristi u proizvodnji grafena je kemijska sinteza uz korištenje grafita kao prekursora.

2.3. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID

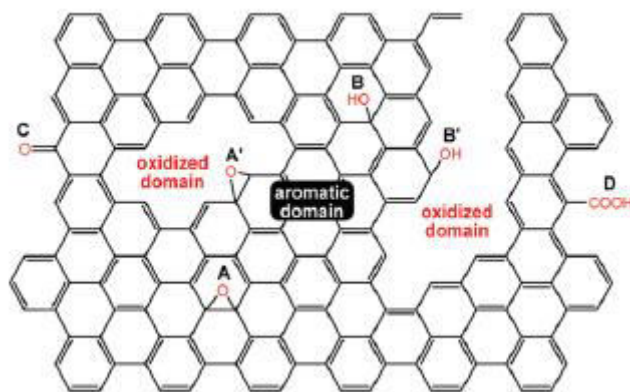
Grafitov oksid je masivna krutina proizvedena oksidacijom grafita kroz procese koji povećavaju razmak između monosloja te uvode kisikove funkcionalne skupine. Za oksidaciju grafita koriste se jaki oksidansi koji učine materijal hidrofilnim i pospješuju razdvajanje slojeva. Zbog prisustva kisikovih skupina može doći do raslojavanja grafitova oksida u vodenom mediju pri čemu nastaje monoslojni ili višeslojni grafenov oksid (GO).

Grafitov oksid, prvi put opisan prije 150 godina, postao je zanimljiv zbog svoje uloge prekursora za ekonomičnu i masovnu proizvodnju grafenskih materijala. Grafitov oksid ima sličnu slojevitú strukturu kao grafit, ali ravnina atoma ugljika sadrži još kisikove skupine koje povećavaju međuslojnu udaljenost i također čine slojeve hidrofilnima. Ovi oksidirani slojevi mogu biti raslojeni u vodi pod ultrazvukom. Najatraktivnije svojstvo grafenova oksida je to što može biti reduciran u grafen uklanjanjem kisikovih skupina i oporavkom konjugirane strukture.

Znanstvenik Schaffhäutl je 1840. godine prvi puta spominjao grafenov oksid, dok je znanstvenik Brodie o istome izvijestio 1859. godine. Grafenov oksid je najčešće pripremljen Hummer metodom gdje se oksidacija grafita do grafitova oksida postiže tretiranjem grafita smjesom koncentrirane sumporne kiseline, natrijevim nitratom i kalijevim permanganatom. Predložene su neke modifikacije, stoga se te metode zovu modificirane Hummers metode. U grafenovom oksidu najčešće su prisutne hidroksidne i epoksidne funkcionalne skupine koje su prikazane na slici 2.4. Osim njih, još su prisutne karbonilne skupine, od kojih su karboksilne skupine na rubu listova i organski karbonilni defekti unutar listova. Nedavna nuklearna magnetska rezonancija (NMR) pokazala je prisutnost 5- i 6- članih laktola na periferiji grafitnih pločica, te estera i terciarnih alkohola na površini, iako su epoksidne i alkoholne skupine na ravnini još uvijek dominantne. [7]



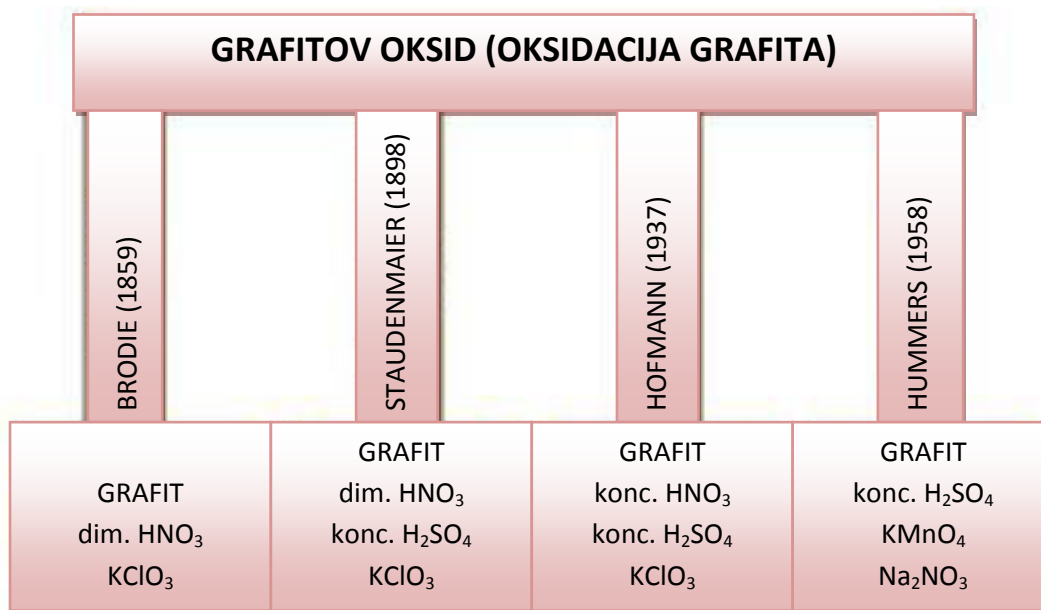
Slika 2.4. Grafenov oksid sa funkcionalnim skupinama



Slika 2.5. Prikaz kisikovih funkcionalnih skupina na GO

Slika 2.5. prikazuje kisikove funkcionalne skupine u GO: [7] A- epoksidna skupina smještena u unutrašnjosti aromatskog područja; A'- epoksidna skupina smještena na rubu aromatske domene; B- hidroksilna skupina koja se nalazi u unutrašnjosti aromatske domene; B'- hidroksilna skupina koja se nalazi na rubu aromatskog područja; C- karbonilna skupina koja je smještena na rubu aromatskog područja; D- karboksilna skupina koja je smještena na rubu aromatske domene.

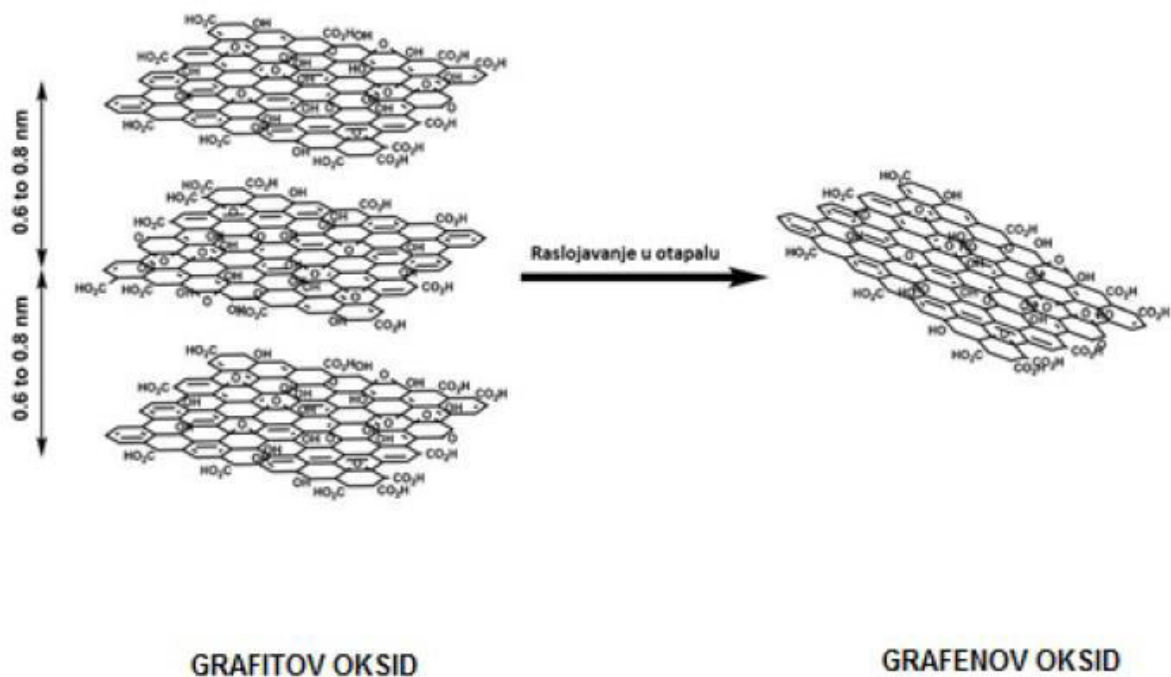
Poznate metode za sintezu grafitovog oksida su Brodie-eva metoda, Staudenmaier-ova, Hofmann-ova i Hummer-ova metoda (slika 2.6.). Navedene metode uključuju korištenje snažnih oksidansa i jakih kiselina (KClO_3 , KMnO_4 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3). [8]



Slika 2.6. Metode sinteze grafitovog oksida iz grafita

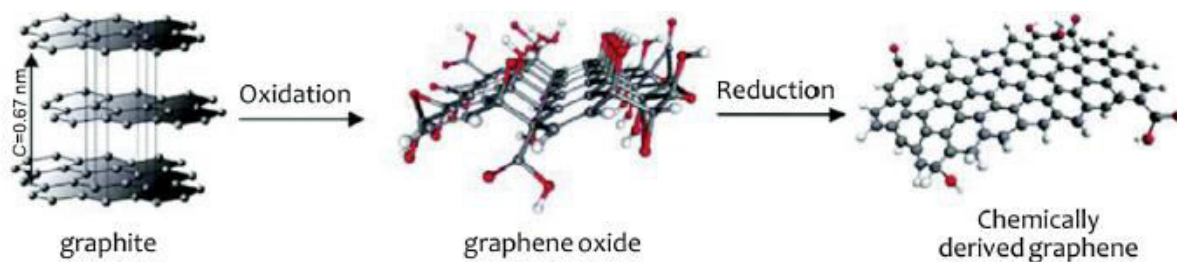
Glavna razlika između grafitovog i grafenovog oksida je broj slojeva. Grafitov oksid je višeslojan, dok grafenov oksid može biti monoslojan ili se može sastojati od nekoliko slojeva. [9]

Jedna od prednosti grafenova oksida u odnosu na grafen je njegova topivost u vodi i nekim drugim otapalima zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina. To svojstvo je bitno za izradu polimernih kompozita na bazi grafena koji se pripremaju kako bi se poboljšala električna i mehanička svojstva polimera. S druge strane, grafenov oksid se često opisuje kao izolator zbog defekata unutar sp^2 hibridizirane strukture. Kako bi se uklonili defekti potrebno je provesti redukciju grafenova oksida jer se time uklanja veći dio kisikovih skupina. Međutim, uklanjanjem kisikovih skupina može doći do aglomeracije listova grafena što otežava naknadnu disperziju produkta. [10]



Slika 2.7. Raslojavanje grafitova oksida u grafenov oksid

GO se može smatrati prekursorom za sintezu grafena bilo kemijskim, toplinskim ili mikrovalnim redukcijama. GO se sastoji od 1D jednoslojnog grafitovog oksida i proizveden je kemijskom obradom grafitu, oksidacijom. [8]



Slika 2.8. Dobivanje grafena

Grafit je najlakše dostupan i najjeftiniji izvor za proizvodnju grafena. Mehaničko cijepanje grafita je dovelo do otkrića grafenskih listova. Niska produktivnost ove metode čini ju neprikladnim za proizvodnju većih količina grafena stoga se u slučaju kad je potrebno proizvesti veće količine koristi kemijska sinteza uz grafit kao prekursor. Ruoff i suradnici su proveli kemijsku oksidaciju grafita u hidrofilni grafitov oksid koji je potom ultrazvučno raslojen u vodi do pojedinačnih listova grafenova oksida. GO je poznat po tome da tvori dobro raspršene vodene koloide jer su njegovi listovi negativno nabijeni, kao rezultat disocijacije karboksilne kiseline i fenolnih hidroksilnih skupina. [11]

Proces redukcije grafenova oksida može značajno promijeniti svojstva materijala. Poboljšanje električne vodljivosti, povećana pokretljivost elektrona te povećanje naboja. Suspenzija grafenova oksida je smeđe boje, dok grafen poprima metalni sjaj crne boje što je rezultat povećanja hidrofobnosti što je prikazano na slici 2.3.6. Idealni list grafena sastoji se od trigonalno vezanih sp^2 atoma ugljika i savršeno je ravan, dok listove grafenovog oksida čine tetraedarski vezani sp^3 atomi ugljika koji su pomaknuti malo iznad ili ispod grafenske ravnine.[7]

No nedostatak ove metode je otežana proizvodnja grafenskih listova jer zbog velike specifične površine ima tendenciju formiranja nepovratnih aglomerata odnosno pretvara se u oblik grafita kroz van der Waalsove interakcije. Jedan od načina smanjivanja aglomeracije je vezanje drugih molekula ili polimera na listove grafena. Međutim, prisutnost stranih stabilizatora je nepoželjna za većinu primjena. [11]



Slika 2.9. Usporedba suspenzije GO i rGO

2.4. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA [7,8]

2.4.1. Termalna redukcija

Grafenov oksid može se reducirati toplinskom obradom. U navedenom procesu uslijed brzog zagrijavanja ($>2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$) dolazi do raslojavanja grafitovog oksida u grafen. Mehanizam raslojavanja temelji se na naglom razvijanju plinova CO ili CO_2 između slojeva grafena tijekom brzog zagrijavanja grafitovog oksida koji stvaraju veliki pritisak između naslaganih slojeva. Plinovi nastaju kao posljedica redukcije GO u inertnoj atmosferi, a količina plina ovisi o količini kisikovih funkcionalnih skupina. Pritisak od 40 MPa se generira na 300°C , a 130MPa na 1000°C .

Redukciju GO moguće je provesti uz pomoć mikrovalnog zagrijavanja. Glavna prednost mikrovalnog zagrijavanja u odnosu na konvencionalno zagrijavanje je u tome što se ono odvija ravnomjerno i brzo. Grafen se može dobiti mikrovalnim zagrijavanjem unutar 1 minute.

Foto redukcija može se napraviti jednim bljeskom (<1 cm) iz ksenonske lampe kao što postoji na kameri. Fotoenergija koju zrači bljeskalica postavljena u blizini grafena (<2 mm: $1 \text{ J} / \text{cm}^2$) može osigurati 9 puta više energije u odnosu na termalnu energiju potrebnu za grijanje grafenovog oksida (debljine $1\mu\text{m}$) preko 100°C što bi trebalo biti dovoljno za izazivanje deoksigenacije te postizanje većeg stupnja redukcije grafenova oksida.

2.4.2. Kemijska redukcija

Proces redukcije moguće je provesti korištenjem kemijskih reagensa koji reagiraju s GO. Uglavnom se redukcija provodi kod sobne ili blago povišene temperature. Iz tog razloga nije potrebna posebna aparatura i atmosfera poput one kod termalne redukcije. Stoga je ova metoda pogodna za postupke masovne proizvodnje grafena zbog niže cijene i jednostavnije izvedbe.

Redukcija grafitova oksida hidrazinom koristila se i prije otkrića grafena, te je nakon otkrića prihvaćen kao pogodan postupak za redukciju GO. Redukcija se postiže dodatkom tekućeg reagensa vodenoj disperziji grafenovog oksida, GO, što rezultira nastajanjem slojeva grafena koji su skloni aglomeraciji zbog povećanja hidrofobnosti. Nakon sušenja, dobiven je crni

električki provodljiv prah (rGO) kojeg karakterizira električna provodnost do $99,6 \text{ S cm}^{-1}$. Kako bi se spriječila aglomeracija grafena pokušalo se provesti redukciju GO tako da se zadrži koloidno stanje u vodi odnosno dodatkom sredstava za disperziju ili amonijaka radi stvaranja negativnog naboja na rGO slojevima.

Natrij bor tetrahidrid (NaBH_4) je pokazao bolje redukcijsko svojstvo nego hidrazin. Koristi se za redukciju GO, međutim pokazuje reaktivnost s vodom, koja je u većini slučajeva otapalo za raslojavanje i disperziju GO. Iako polako hidrolizira s vodom, njegovo kinetičko djelovanje u procesu razlaganja vode je dovoljno sporo, stoga svježe pripremljena otopina djelotvorno reducira GO. Najučinkovitije reducira karbonilne skupine, a nešto lošije reducira epoksidne i karboksilne kiseline, dok hidroksilne skupine zaostaju nakon redukcije. Da bi se postigao veći stupanj redukcije u kombinaciji s ovim postupkom preporuča se tretman koncentriranom sumpornom kiselinom (98%) pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$ nakon redukcije sa NaBH_4 . Provodnost rGO nakon redukcije je oko $16,6 \text{ S cm}^{-1}$.

Askorbinska kiselina, vitamin C je redukcijski reagens koji se smatra idealnom zamjenom za hidrazin. Ustanovljena je provodnost rGO dobivenog uz korištenje C vitamina od 77 S/cm . Osim toga, njegova veliku prednost činjenica da je netoksičan nasuprot hidrazinu i ima veću kemijsku stabilnost u kontaktu s vodom u usporedbi sa NaBH_4 . Redukcija koloidnog stanja ne rezultira aglomeracijom rGO listova što se inače dobiva u slučaju korištenjem hidrazina.

Istraživanja su pokazala da se korištenjem jodovodične kiseline može reducirati GO pri čemu se dobiva produkt električne provodnosti 300 S cm^{-1} što je puno veća vrijednost u odnosu na ostale metode redukcije. Redukcija se provodi pri sobnoj temperaturi, a GO koji se reducira može biti otopljen ili u krutom stanju. Uz to filmovi GO koji su reducirani na ovaj način pokazuju bolju savitljivost u odnosu na filmove reducirane NaBH_4 ili hidrazin hidratom.

2.4.3. Elektrokemijska redukcija

Elektrokemijska redukcija GO izvodi se u elektrokemijskoj ćeliji u prisustvu vodene otopine pufera na sobnoj temperaturi. Do reakcije redukcije dolazi izmjenom elektrona na površini elektrode. Time se izbjegava upotreba agresivnih redukcijskih sredstava. Tanki film rGO se taloži na podlogu (ITO, metalna ili grafitna elektroda) nakon što se narine određeni potencijal.

2.4.4. Hidrotermalna redukcija

U slučaju kad se reakcija redukcije provodi u vodenom mediju kod povišene temperature naziva hidrotermalna redukcija. Proces se odvija u hidrotermalnom zatvorenom reaktoru, tako da otapalo uslijed povećanja tlaka može biti zagrijano na temperaturu iznad temperature ključanja. Pregrijana, superkritična voda može imati ulogu redukcijskog sredstva i predstavlja ekološku zamjenu za organska sredstva. Njezina fizikalno-kemijska svojstva mogu se promijeniti promjenom temperature i tlaka što može djelovati katalitički na heterolitičko cijepanja veza u vodi. Pokazano je da se ovom metodom uklanjaju funkcionalne kisikove skupine i oporavlja aromatska struktura.

2.5. FENOLNI SPOJEVI PRISUTNI U MASLINI

Fenoli su aromatski spojevi sa jednom ili više hidroksilnih skupina. Fenoli su neophodni za rast biljke te ih biljka proizvodi kako bi se zaštitila od nametnika. To je grupa spojeva u koju se ubrajaju flavonoidi, sekoiridoidi, fenolne kiseline i alkoholi te lignani. [12]

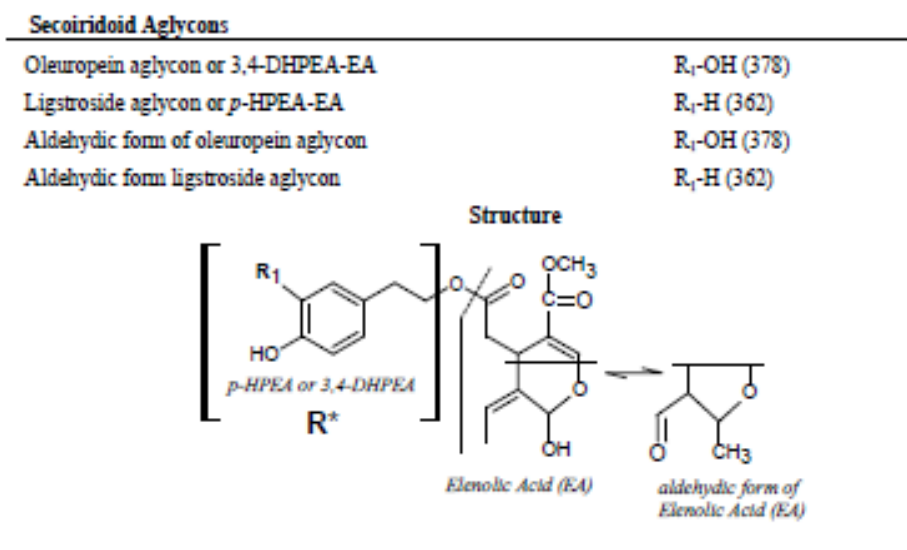
Kao rezultat metaboličkih procesa u organizmu formiraju se slobodni radikali koji oksidiraju i oštećuju stanične makromolekule što posljedično dovodi do razvoja degenerativnih bolesti (primjerice ateroskleroza, tumor, dijabetes, reumatoidni artritis, upalne bolesti). Antioksidansi koje unosimo hranom imaju dvojak ulogu: štite hranu od oksidacije (posebice oksidacije lipida) produljujući time njezinu trajnost, dok istovremeno povećavaju količinu antioksidansa u organizmu koji ga štite od ranije spomenutih bolesti. [12]

Kemijska struktura fenola osigurava im niski potencijal oksidacije. Vrsta spoja i broj hidroksilne skupine su neki od parametara koji određuju antioksidacijsku aktivnost. Kao što je rečeno, antioksidativno djelovanje ovisi o broju hidroksilnih skupina, te je dokazano da najvišu antioksidativnu aktivnost pokazuju spojevi koji sadrže *orto*-difenol, dok najmanju pokazuju spojevi s jednom hidroksilnom skupinom. [13]

Od svih uljarica, plodovi maslina su najbogatiji fenolnim tvarima, koje se većinom nalaze u tzv. vegetacijskoj vodi ploda. Prilikom ekstrakcije ulja iz plodova, fenolne tvari prelaze u vegetacijsku vodu, koja se odvaja od ulja, ali dio njih ostane i u samom ulju. Oleuropein i

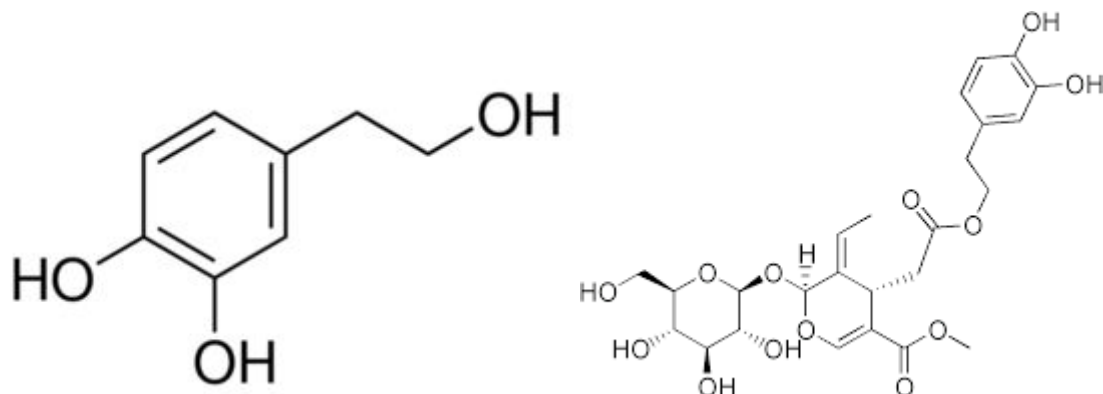
demetiloleuropein, te ligstrozid i verbaskozid, najznačajniji su sekoiridoidi. Spojevi koji nastaju njihovom razgradnjom, odnosno njihovi derivati su hidroksitirozol (3,4-dihidroksifeniletanol), *p*-hidroksifeniletanol (*p*-HPEA), dialdehidni oblici elenolne kiseline vezane za hidroksitirozol ili *p*-hidroksifeniletanol (3,4-DHPEA-EDA, odnosno *p*-HPEA-EDA), te jedan izomer aglikona oleuropeina (3,4-DHPEA-EA). Najvažniji antioksidansi se zadrže u djevičanskim maslinovim uljima. [14]

List masline je bogat i jeftin izvor fenolnih spojeva koji mogu biti izolirani i korišteni za proizvodnju zdravih proizvoda. Skupina fenola koja je zastupljena u lišću masline je sekoiridoid prikazana na slici 2.10. Sekoiridoid su spojevi koji se glikozidno vežu i proizvode od sekundarnog metabolizma terpena. Sekoiridoidi, pripadaju samo grupi *Olea Europea L.*, karakterizira ih prisutnost elenolne kiseline u glikozidnom ili aglikonskom obliku. Oleuropein je glavni sekoiridoid, kompleks fenola prisutnih u velikim količinama u stablima maslina kao i u niskim koncentracijama u maslinovom ulju i odgovoran je za gorak okus te pjenušavu aromu maslinovog ulja. Oleuropein je glikozidni ester hidroksitirozola i elenolne kiseline. [15]



Slika 2.10. Prikaz strukture sekoiridoida

Listovi maslina također sadrže nekoliko flavonoida (apigenin, kaempferol, luteolin), kao i jednostavne fenolne spojeve kao što su kafeinska kiselina, tirosol, hidroksitirosol. Istraživanja su pokazala da oleuropein je važan biofenol koji pokazuje antitumorsko, antivirusno, antimikrobno djelovanje. [16]



Slika 2.11. Struktura hidroksitirosola i oleuropeina

Fenolne tvari su učinkoviti prirodni antioksidansi koji štite maslinovo ulje od autooksidacijskih promjena te time pridonose stabilnosti ulja u smislu očuvanja njegove kakvoće i trajnosti. Fenolne tvari štite od oksidacije nezasićene masne kiseline koje se nalaze u sastavu triacilglicerola maslinovog ulja. Proučavanja antioksidativnog djelovanja fenolnih spojeva, pokazala su da poli- i difenoli, kao što su oleuropein i hidroksitirosol imaju veću antioksidativnu aktivnost od monofenola (npr. tirosola), čije su strukture prikazane na slici 2.11. [14]

2.6. HIDROTERMALNA SINTEZA [17]

Termalna redukcija GO se odvija pri temperaturama iznad 200 do 2000° C u inertnoj atmosferi pri čemu se potpuno uklanjaju kisikove funkcionalne skupine međutim neizbježna je strukturna šteta jer se tijekom reakcije ukloni dio ugljikovih atoma. Nasuprot tome kemijska redukcija se provodi pri niskim temperaturama, otprilike 100° C, međutim potpuno uklanjanje kisikovih funkcija nije moguće te dolazi do aglomeracije grafenskih listova. Mnogi kemijski reducensi, kao što su NaBH_4 , hidrazin, metalni hidridi, LiAlH_4 nisu ekološki prihvatljivi. Vitamin C i urea su netoksični i djelotvorni u stupnju redukcije GO.

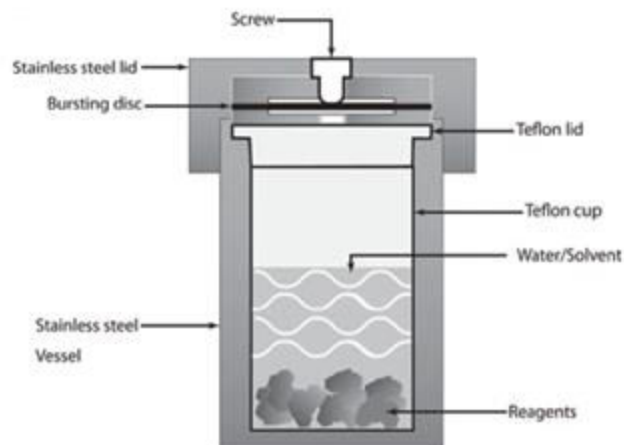
Hidrotermalna sinteza pruža nisku temperaturu za redukciju GO. Hidrotermalna atmosfera može promicati grafitizaciju amornog ugljika i induciraju oporavak π konjugacije.

Hidrotermalna reakcija sadržava zatvoreni sustav uz vodu na temperaturi višoj od temperature vrelišta uz povišeni pritisak. Autogeni tlak se razvija zbog zagrijavanja vode u ograničenom volumenu, gdje se mijenja mikrookoliš reakcije. Ova metoda omogućuje kontrolu nad topljivosti, reaktivnosti i selektivnosti što je gotovo nemoguće s uobičajenim metodama.

U slučaju kad se kao otapalo koristi voda metoda se naziva hidrotermalna, a kad se koristi neko drugo otapalo naziva se solvotermalna. Hidro/Solvotermalna reakcija može biti podkritična i superkritična. Ako su temperatura ili tlak sustava ispod kritične temperature ili tlaka razmatranog otapala, proces djeluje u podkritičnim uvjetima. Ako su temperatura ili tlak sustava iznad temperature ili pritiska otapala, proces djeluje u superkritičnim uvjetima.

Hidro/Solvotermalni procesi dobro su istraženi za sintezu anorganskih nanokristala sa kontroliranom morfologijom. Međutim, sinteza grafena i njegovih materijala je još uvijek u istraživanju, iako pokazuje veliki potencijal u hidrotermalnoj sintezi (eksofilirani grafenski listovi, aerogelovi, grafenske kvantne točke i kompoziti).

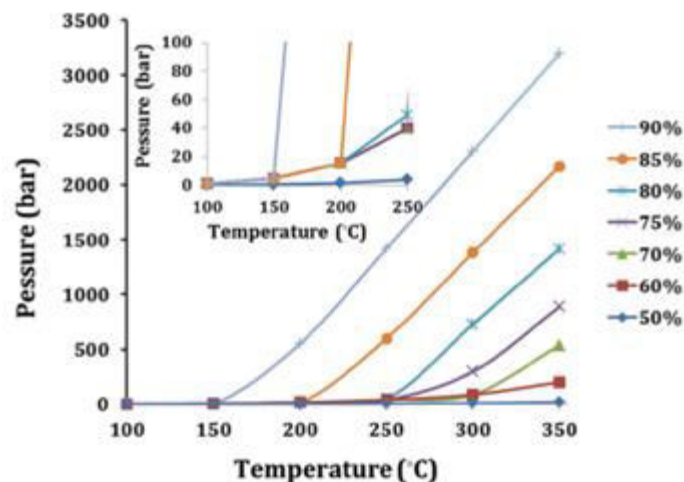
Dok superkritične tekućine zahtijevaju visoku temperaturu i tlak u stabilnim reaktorima, subkritična hidrotermalna sinteza omogućuje niskotemperaturnu alternativu u uobičajenom autoklavu prikazanom na slici 2.12.



Slika 2.12. Autoklav za hidrotermalnu sintezu

Hidrotermalna sinteza se odvija u zatvorenim spremniku koji sadrži reakcijsku komoru od inoxa obloženu teflonom koji se naziva autoklav (slika 2.12.). Autoklav može izdržati temperaturu do 250°C i tlak 15 MPa, ovisno o specifikacijama proizvođača. Moguće je pratiti tijek reakcije u autoklavu. Neke od prednosti su ekološka povoljnost koja proizlazi iz nemogućnosti onečišćenja zbog zatvorenog sustava i mogućnost sintetiziranja dimenzije, morfologije i kontroliranja faze nanočestica.

Hidrotermalni proces je najčešće korišten i najviše istražen solvotermalni proces zbog svoje veze s geološkim fenomenima, sintetiziranja hidroksiliranih materijala, uvjeta niske temperature i zelene kemije. Time procesom se upravlja fizikalno kemijskim svojstvima otapala koja su povezana sa temperaturom i tlakom te imaju ključnu ulogu u kontroli reakcije. Slika 2.13. pokazuje ovisnost tlaka o funkciji temperature u autoklavu ovisno o postotku vode. Pritisak se može kontrolirati funkcijom temperature i volumena vode. Visoki volumen otapala može stvoriti visoki tlak čak pri niskoj temperaturi u istom spremniku.



Slika 2.13. Ovisnost tlaka o temperaturi za različite volumene vode u autoklavu.

Za sintezu grafena kao otapalo najčešće se koristi voda. Specifičnost vode temelji se na poboljšanju ionskog produkta pri subkritičnim uvjetima. Voda ima ionski produkt 10-11 pri 250°C, stoga voda u rasponu od 100-250°C, djeluje kao izvor H⁺ iona, analog na kiseline u kataliziranoj dehidraciji alkohola, protonira hidroksilne/karboksilne skupine GO nakon čega slijedi dehidratacija GO što rezultira reduciranim GO.

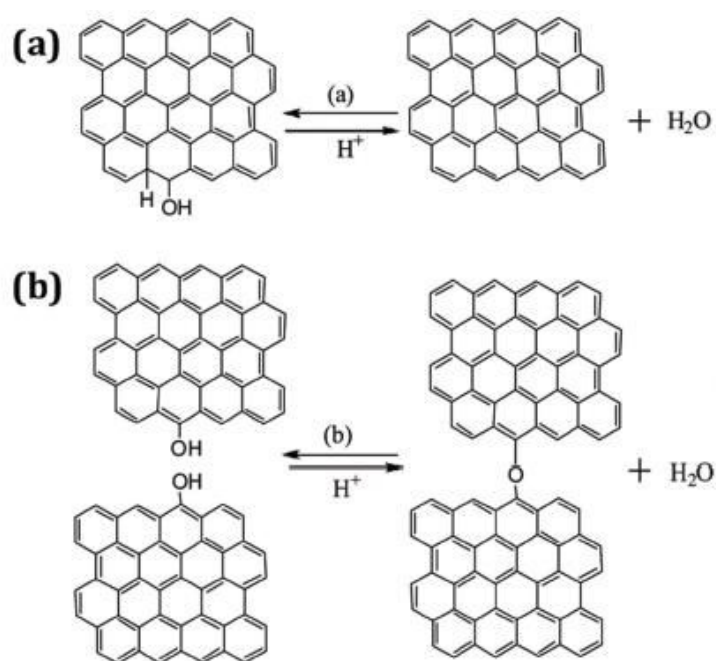
Hidrotermalna redukcija smatra se zelenim izborom u usporedbi sa redukcijom zasnovanom na hidrazinu. U ovoj metodi, disperzija GO se prenosi u autoklav gdje se odvija reakcija pri visokim temperaturama nekoliko sati čime nastaju rGO listovi. Hidrotermalna reakcija dovodi do protonacije OH što uzrokuje dehidraciju na rubovima ili ravninama GO, nakon čega slijedi oporavak π veza.

Znanstvenik Ding i suradnici su ustanovili, kako bi se dobila stabilna disperzija rGO, da je potrebna početna koncentracija GO veća od 0,3 mg/mL, temperatura ispod 160°C, a maksimalno vrijeme reakcije 4h. Rezultati pokazuju da je gotovo pola mase GO izgubljena tijekom hidrotermalne sinteze i ta uklonjena masa imala je udio C/O 0.45, zaključeno iz razlike sadržaja kisika izmjereno energijskom disperzijskom spektroskopijom (EDS). Velik dio redukcijskih produkata je u obliku CO₂. (14) U tim uvjetima, rGO ima dovoljno zaostalih kisikovih skupina kako bi bio stabilan u vodi.

Također hidrotermalna alkalna voda ima bolji učinak redukcije, ali ne stvara stabilnu disperziju, dok kisela voda ima slabiji učinak redukcije, ali stvara stabilnu disperziju rGO nakon hidrotermalne sinteze. Alkalna voda ima negativan površinski naboj s velikim zeta

potencijalom, što uzrokuje raspršenje listova zbog elektrostatskog odbijanja koje pružaju karboksilne skupine. Prevladava intermolekularna dehidracija i oporavak π konjugacije. Kisela voda ima mali zeta potencijal i karboksilne skupine su protonirane što dovodi do agregacije listova.

Znanstvenik Navarro je pokazao da pH vrijednost otopine mijenja morfologiju listova grafena. U kiselim uvjetima mali grafenski listovi ($1\mu\text{m}$) se nalaze u modifikaciji sa nanocjevčicama (25 nm pri $\text{pH}=3$ i 100 nm pri $\text{pH}=5-7$). Kisela voda tijekom duge hidrotermalne sinteze (6h) raskida velike listove grafena u manje, dok veličina listova grafena pri višem pH iznosi do $10\mu\text{m}$.

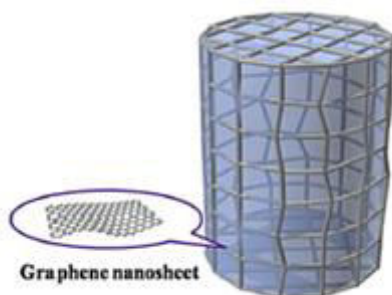


Slika 2.14. Shematski prikaz hidrotermalne redukcije kroz a) intramolekulsku i b) intermolekulsku dehidraciju

2.7. HIDROGEL [17, 18]

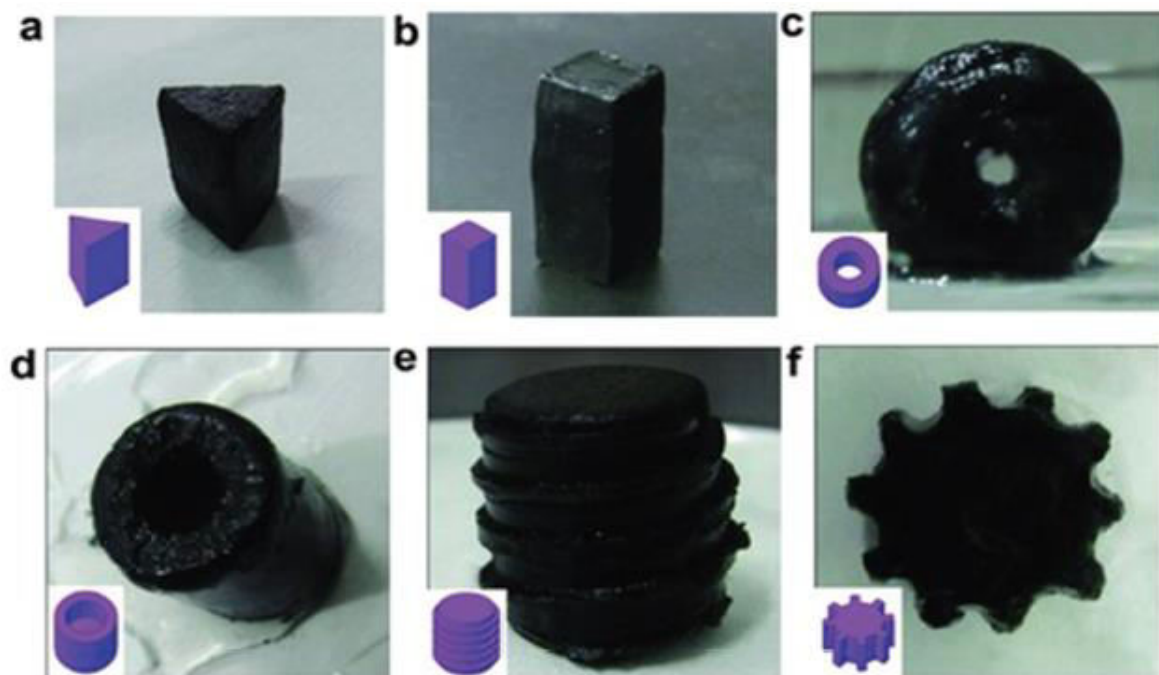
Grafenski hidrogelovi su nova klasa 3D monolita ugljika koji se koriste za skladištenje energije, adsorpciju onečišćujućih tvari, inženjerstvo tkiva i uklanjanje CO_2 . Sastoje se od jednog ili više slojeva grafena međusobno isprepletenih, a djelomično zadrže svojstva monoslojnog grafena kao što je visoka električna vodljivost, mehanička snaga i površina. Vodena disperzija dvodimenzionalnog GO se često koristi kao polazni materijal i do geliranja dolazi preko redukcije GO. Za vrijeme redukcije, broj kisikovih skupina se smanjuje i mogu

se pojaviti jake hidrofobne interakcije između listova reduciranog GO. Te interakcije uzrokuju odvajanje faza rGO listova iz otopine i nastaje hidrogel. (14) Specifični su i po tome što omogućuju brz pristup elektrolita na površinu elektroda za formiranje dvoslojnog kapaciteta.



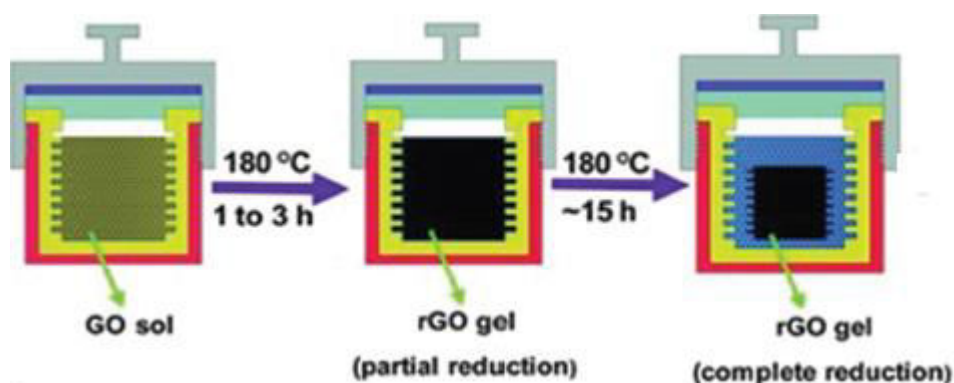
Slika 2.15. Grafenski hidrogel

Kada je koncentracija otopine GO veća od 1 mg/mL pod hidrotermalnim uvjetima, spontano dolazi do redukcije GO i formiraju se hidrogelovi, oblik spužve. Međutim, pri niskoj koncentraciji GO vjerojatnosti interakcija između π - π veza su teže. Posljedično tomu, rGO listovi se formiraju u obliku praha. Ustanovljeno je da hidrogelovi sadrže 2.6 % grafena i 97.4% vode, električne vodljivosti $5 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$. [17]



Slika 2.16. Različiti oblici hidrogelova

pH vode važno je svojstvo hidrotermalnog procesa. Kod alkalnog pH (pH=10), listovi GO su negativno nabijeni i međusobno se odbijaju. Kako redukcija napreduje, većina karboksilnih skupina su uklonjene. Van der Waalsove sile nadilaze elektrostatske odbojne snage i dolazi do agregacije. To je pridonijelo povećanju vodljivosti, gustoće i kompaktnosti grafenskih struktura. Višak pH (pH>10) dovodi do smanjenja stupnja ionizacije što uzrokuje grublju površinu i smanjenju električne provodnosti. Kod kiselog pH, karboksilne skupine su protonirane. [17]



Slika 2.17. Nastajanje hidrogela u autoklavu

Nusprodukti, kao što je CO_2 su ključni za razumijevanje redukcije GO i formiranje hidrogelova. Velika količina CO_2 dovodi do zarobljavanja mjehurića CO_2 unutar hidrogela koji čine unutar njega makroskopske praznine. Kako bi se kontrolirala količina CO_2 koji nastaje dodaje se amonijak u prekursor suspenziju GO kako bi došlo do apsorpiranja CO_2 i pretvaranja u HCO_3^- i CO_3^{2-} . Dodavanje amonijaka također nam omogućuje pripremu grafenskih hidrogelova pri različitim pH vrijednostima. Hidrogelovi nastali uz dodatak amonijaka sadrže manju količinu makroskopskih praznina te se bolje reduciraju, ali pokazuju nižu električnu vodljivost nego pripremljeni pri kiselom pH.[18]

2.8. SUPERKONDENZATORI [19]

2.8.1. Usporedba superkondenzatora s baterijom

Superkondenzatori su uređaji za pohranu energije slični baterijama. Za razliku od baterija koje koriste kemijske reakcije za pohranu energije, superkondenzatori pohranjuju energiju kroz fizičko razdvajanje naboja.

U usporedbi s baterijom, superkondenzatori imaju sljedeće prednosti:

- veće stope punjenja i pražnjenja (veća gustoća snage)
- duži vijek ciklusa ($> 100\ 000$ ciklusa)
- materijali s niskom toksičnošću
- rad na širokom rasponu temperature
- niska cijena po ciklusu

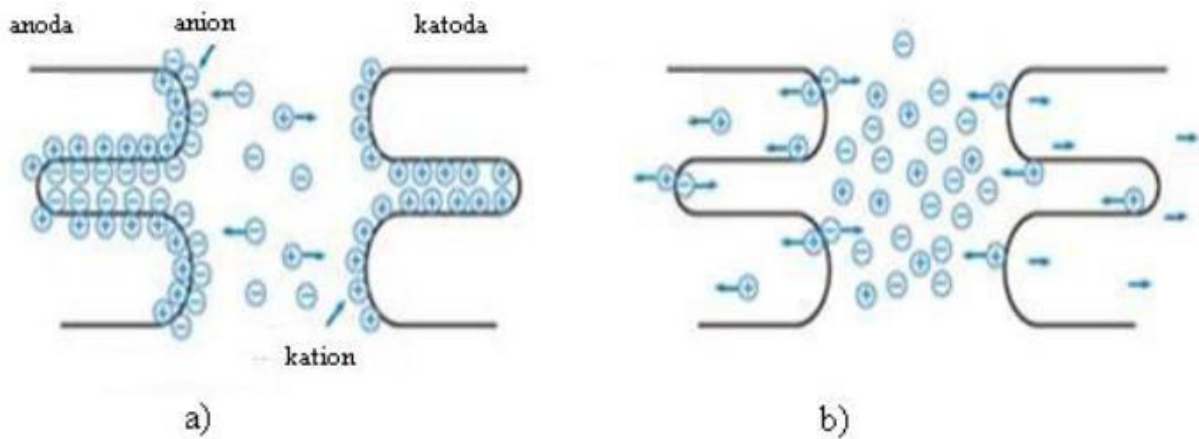
Međutim, postoje i neki nedostaci u usporedbi s baterijama:

- veća stopa samopražnjenja
- niža gustoća energije
- niži napon ćelija
- loše reguliranje napona
- viši početni troškovi

Električna energija se može skladištiti na dva načina:

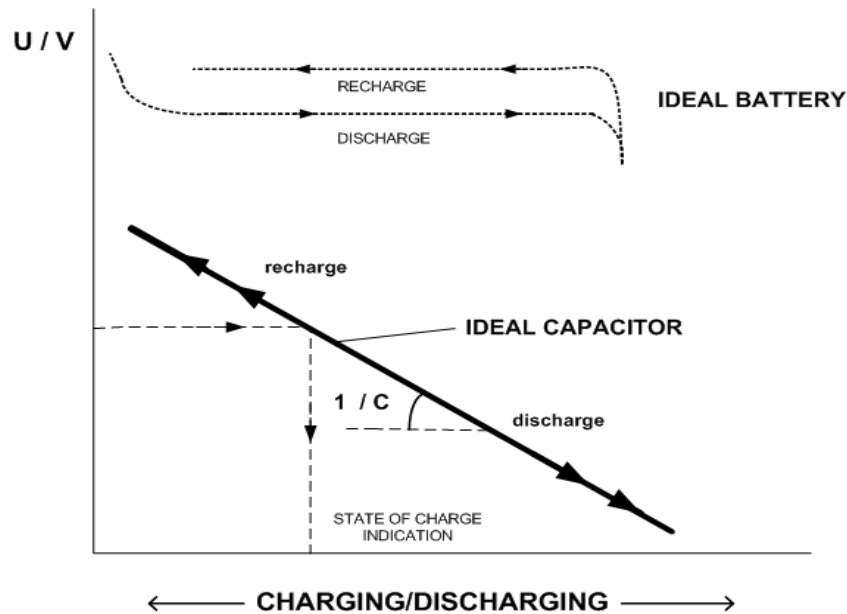
- neizravno u baterijama kao potencijalno raspoloživu kemijsku energiju, koja sadrži Faradejske reakcije oksidacije i redukcije, od elektrokemijskih reagensa za oslobađanje naboja koji mogu obavljati električni rad prilikom protjecanja između dvije elektrode različitih potencijala, tj. prijenos elektrona se odvija preko dvosloja s promjenama oksidacijskog stanja i kemije elektroaktivnog materijala;

- izravno, na elektrostatski način, kao pozitivni i negativni naboji na pločama kondenzatora, proces poznat kao ne-Faradejsko skladištenje naboja. Nema prijenosa elektrona preko interfaze elektrode.



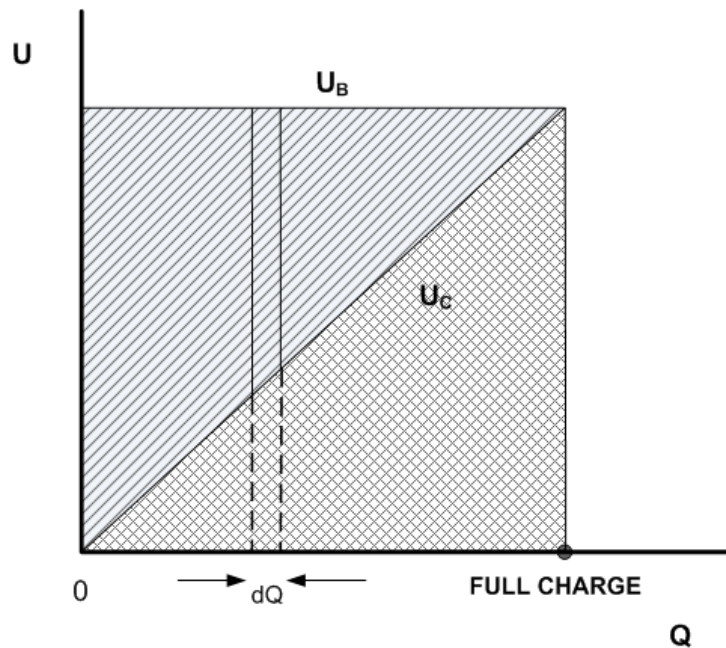
Slika 2.18. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora

Važna razlika proizlazi između reverzibilnosti Faradejskih i ne-Faradejskih sustava: u skladištenju energije kod superkondenzatora nema uključenih kemijskih promjena, već višak i manjak napona elektrona mora biti uspostavljen pri punjenju i obrnuto pri pražnjenju. Dok kod baterija, interkonverzije materijala anode i katode moraju se održavati faznim promjenama. Ciklus života baterije je ograničen na 1000 punjenja i pražnjenja zbog kemijskih i faznih promjena koje dovode do nepovrativosti i ireverzibilnosti materijala elektroda. Elektroni se moraju premjestiti sa površine elektrode kroz vanjski krug, te kationi i anioni elektrolita su transportirani kroz otopinu do napunjene interfaze, što je razlog reverzibilnosti procesa punjenja i pražnjenja kod superkondenzatora.



Slika 2.19. Razlika kod punjenja i pražnjenja baterije i kondenzatora:
 ovisnost napona, U , o količini naboja, Q .

U napunjenoj bateriji, termodinamički potencijal (idealno) postoji neovisno o opsegu dodanog naboja, sve dok su dvije komponente (oksidirani i reducirajući oblici) koegzistirajuće. Takva potencijalna razlika ili napon baterije je idealno konstantna tijekom punjenja i pražnjenja pola ciklusa. Potencijalna razlika u superkondenzatoru tijekom promjene količine naboja linearno se mijenja, dok za idealnu bateriju ostaje konstantan. Napon idealne baterije tijekom punjenja i pražnjenja je prikazan kao dvije paralelne linije bez nagiba (slika 2.19.). Ove dvije linije razlikuju se kao posljedica prenapona koji se javljaju tijekom pražnjenja ili punjenja (aktivacijski, difuzijski ili omski pad napona). Kod nagiba superkondenzatora tijekom punjenja i pražnjenja, također se javlja omski pad gdje će linija za punjenje biti odvojena od linije za pražnjenje za $2IR$.



Slika 2.20. Navedeni graf ilustrira energiju spremljenu u bateriji kod idealnih uvjeta kada je napon konstantan $U=U_B$, i energiju spremljenu u kondenzatoru kod kojeg se napon mijenja kontinuirano, $U=U_C$, što rezultira energijom $W_B=QU_B$ kod baterije i $W_C=1/2QU_B$ kod superkondenzatora.

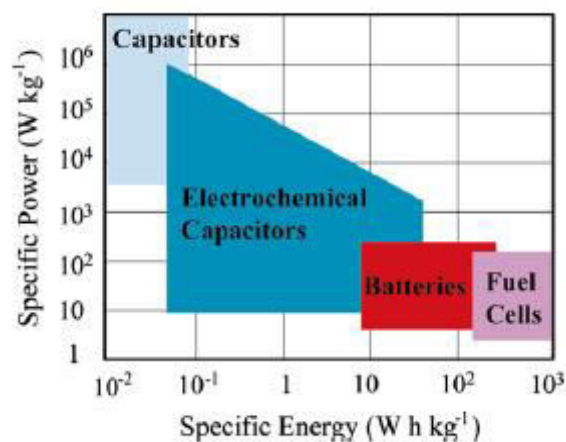
Na slici 2.20. prikazan je pravac U_B koji predstavlja ovisnost napona baterije kao funkcija promjene Q , dok pravac U_C predstavlja ovisnost napona za superkondenzatore napunjen do istog konačnog napona, U_B , uz dovođenje iste količine naboja, Q .

Kod punjenja kondenzatora, napon se stalno povećava ovisno o stanju napunjenosti (naboju). Pohranjena energija, W , ovisi o pohranjenom električnom naboju: $Q=C*U$. Kapacitet, C , je definiran kao akumulirani električni naboj po voltu. Suprotno tome, idealna baterija pruža konstantan napon tijekom punjenja i pražnjenja, a pohranjena energija, W , je dvostruko veća od kondenzatora za isti ćelijski napon. Specifična snaga i brzina pražnjenja su znatno veći kod superkondenzatora. Baterije daju prilično stabilan napon, dok kod superkondenzatora napon pada eksponencionalno s vremenom od narinutog napona do nule. Kod konstantnog strujnog pražnjenja između 100% i 50% početnog napona, korišteno je 75% pohranjene energije. Preostala energija se koristi u rasponu ostalih napona. U usporedbi s baterijom, manje od 10% pohranjene energije može se iskoristiti bez žrtvovanja baterijskog životnog ciklusa. [20]

Superkondenzatori imaju mnogo veću snagu i mnogo duži životni ciklus nego baterije. Međutim, imaju znatno nižu gustoću energije u usporedbi s baterijama i to je u većini slučajeva faktor koji određuje izvedivost njihove uporabe u aplikaciji velike snage. Kako bi se to poboljšalo, važan je dizajn uređaja i materijali. Ustanovljeno je da superkondenzatori kod kojih su korišteni ugljikovi materijali kao elektrode, imali su znatno veći životni ciklus. Ukoliko se baterije ostave nekoliko mjeseci biti će beskorisne zbog samopražnjenja i korozije, dok kod superkondenzatora će doći do samopražnjenja, ali će zadržati svoje kapacitete i time biti u sposobnosti napuniti se i vratiti u prvobitno stanje. Istraživanja su pokazala da može biti nekorišten godinama i vratiti se u prvobitno stanje. Za 500,000 - 1,000,000 ciklusa, svojstva superkondenzatora se promjene za 10%. Dakle u odnosu na baterije, prednosti superkondenzatora su visoka učinkovitost, dug životni ciklus, velika gustoća snage. [21]

2.8.2. Pojam superkondenzatora

Superkondenzatori su stekli veliku pozornost kao uređaji za pohranu energije zbog svoje visoke mogućnosti skladištenja, izvrsne brzine punjenja/pražnjenja, dugog vijeka trajanja i niskih troškova održavanja i pokazuju nisko samopražnjenje te imaju veće gustoće energije u usporedbi s običnim kondenzatorima. Neka od područja primjene su potrošačka elektronika, elektronika za stabilizaciju napona, pomoćni izvori energije, hibridna i električna vozila, vjetroturbine i fotonaponski sustavi, rasvjeta, tramvaji, vlakovi, radni strojevi i alati.



Slika 2.21. Ragoneov dijagram

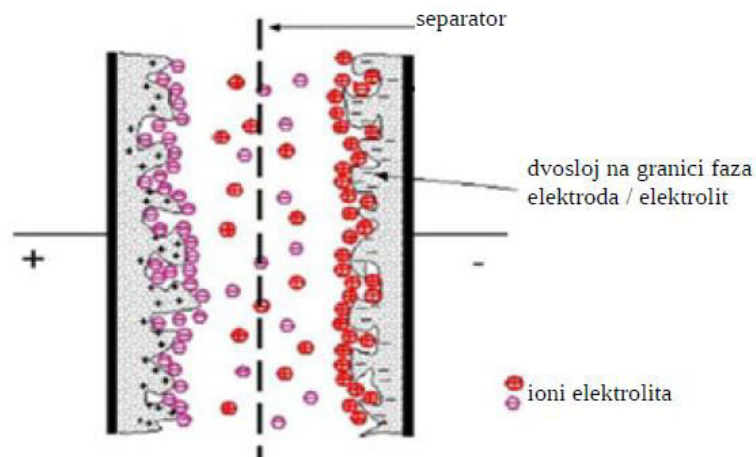
Superkondenzatori su podijeljeni u dvije kategorije prema mehanizmu skladištenja energije: a) elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (ELDC) na bazi ugljikovog materijala b) pseudokondenzatori koji se temelje na elektrodama sastavljenima od redoks metalnih oksida ili vodljivih polimera. Kapacitet ELDC potječe od električnog nabijanja dvosloja uspostavljenog između faze elektrolit-elektroda. Kontroliranje specifične površine i veličine pora te povećanje električne vodljivosti su učinkoviti načini za postizanje visoke pohrane energije.

Kapacitet pseudokondenzatora potječe od redoks reakcija na elektrodama i ne dolazi do promjene u strukturi materijala. U usporedbi s ELDC, pseudokondenzatori postižu veći kapacitet i pohranu električne energije, ali manju električnu vodljivost što može ograničiti redoks reakcije i dovesti do nezadovoljavajućeg životnog ciklusa. Postoji i treća vrsta kondenzatora koja predstavlja kombinaciju dvoslojnih i pseudo-kondenzatora te se nazivaju hibridni kondenzatori. [22]

2.8.3. Podjela superkondenzatora prema mehanizmu skladištenja naboja [23]

- Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (EDLC)

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori pohranjuju energiju u obliku elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Na elektrodama se ne odvijaju redoks reakcije pa je punjenje ili pražnjenje superkondenzatora brzo, što omogućuje veliku snagu i zato je broj ciklusa veći od 500 000. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (Slika 2.22.) se sastoji od dvije elektrode između kojih se nalaze separator i elektrolit. Takav superkondenzator prvi put je patentiran 1957. godine. Elektrode su bile od ugljika velike specifične površine nanesenog na metalne vodiče struje, a elektrolit je bila otopina sumporne kiseline. Djelatna tvar na elektrodama je materijal koji se odlikuje vrlo velikom poroznošću čime se omogućuje stvaranje elektrokemijskog dvosloja na enormno većoj efektivnoj površini u odnosu na klasične kondenzatore.

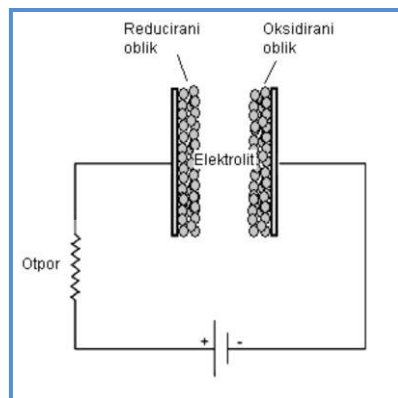


Slika 2.22. Princip skladištenja naboja na EDLC

Kao materijal za elektrode koriste se aktivirani i modificirani ugljik, ugljična tkanja, vlakna i nanocijevi. Glavne prednosti tih materijala su električna vodljivost, elektrokemijska stabilnost i poroznost. U superkondenzatoru se mogu koristiti polimerni elektroliti, vodene otopine elektrolita i organski elektroliti. Radni napon superkondenzatora je ograničen izborom elektrolita, jer se pri većim naponima elektrolit razlaže. Za vodene otopine elektrolita, maksimalni napon iznosi 1,23 V, a za organske elektrolite oko 3 V.

- Pseudokondenzatori

Pseudosuperkondenzatori pohranjuju energiju brzim i reverzibilnim redoks reakcijama. S obzirom na dvoslojne superkondenzatore, ovi superkondenzatori mogu pohraniti više energije. Nedostatak ovih kondenzatora je taj što se u njima odvijaju redoks reakcije pa prilikom većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do promjena u strukturi materijala čime se gube dobra kapacitivna svojstva. Prilikom oksidacije i redukcije niti dolazi do otapanja i taloženja niti nastaje nova faza, već je reakcija praćena ulaskom i izlaskom protona iz elektrodnog materijala, slika 2.23.



Slika 2.23. Princip skladištenja naboja pseudokondenzatora

Kao aktivni materijal se koriste vodljivi polimeri i metalni oksidi, kao što su RuO_2 , Fe_2O_3 i MnO_2 . Od metalnih oksida, najviše se proučava RuO_2 zbog njegove dobre električne provodnosti i velikog radnog napona (1,2 V). Reakcije punjenja i pražnjenja RuO_2 su brze i reverzibilne, a kapacitet je iznad 600 F g^{-1} . Nedostatak RuO_2 su visoka cijena i štetnost za okoliš. Kao zamjena se najbolji pokazao MnO_2 , zbog niske cijene, sigurnosti za okoliš i velikog kapaciteta (150 F g^{-1}).

Kapacitet kondenzatora se može opisati ovom jednačbom:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1.)$$

Gdje je ε_0 permitivnosti vakuuma, ε_r permitivnost dielektrika koji se nalazi u kondenzatoru, A površina elektroda koja je dostupna za ione, d udaljenost između iona i površine ugljika.

Energija koja se može pohraniti u superkondenzatoru, W , može se izraziti jednačbom:

$$W = \frac{1}{2} C U^2 \quad (2.2.)$$

gdje je C kapacitet kondenzatora, F, a U je napon, V.

Snaga, P , omjer je energije, E , i vremena, t :

$$P = \frac{W}{t} \quad (2.3.)$$

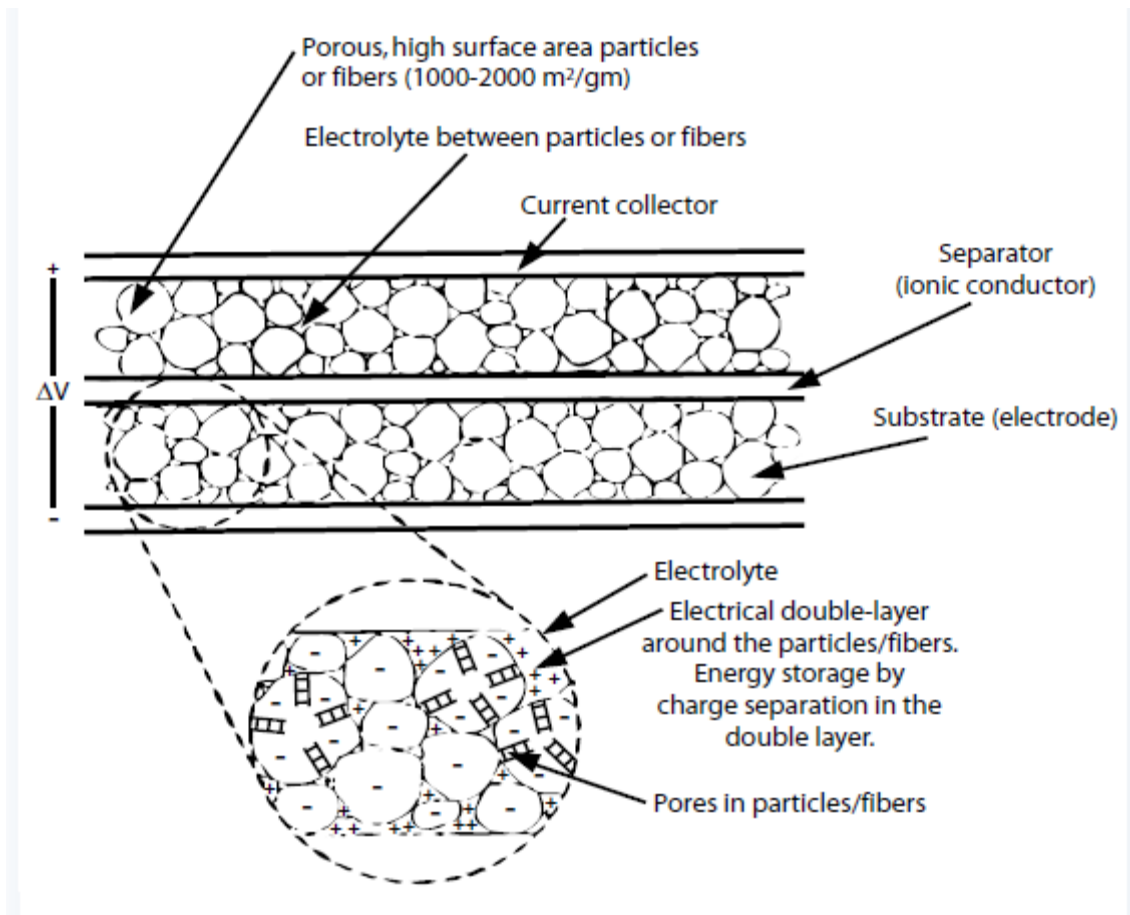
2.8.4. Sastavni dijelovi superkondenzatora

Superkondenzatori se sastoje od: dvije elektrode, elektrolita i separatora. Te dvije elektrode su uronjene u elektrolit i izrađene od visoko vodljivog materijala velike površine. Površina materijala za elektrodu u superkondenzatorima je mnogo veća od one u baterijama (500-2000 m²/g). One su razdvojene membranom, odnosno separatorom. Separator osigurava prolazak iona, ali sprječava prolaz elektrona čime se postiže električna izolacija između dviju elektroda. Punjenje se pohranjuje u mikroporama na interfazi elektroda/elektrolit. Dovođenjem napona na elektrode na granici faza elektroda/elektrolit formira se električni dvosloj i na taj način pohranjuje se energija u superkondenzatoru. [21]

Elektrode

Elektrode u superkondenzatorima su tanke prevlake nanosene na strujni kolektor. Aktivni materijal je ponekad pomiješan sa vezivom koji se nanosi na tanku poroznu elektrodu. Općenito je debljina elektrode u rasponu od 100-300 μm i ima visoku poroznost od 65-75%. Za postizanje niske otpornosti, kontakt između aktivnog materijala i podloge mora biti nizak. Elektrokemijski kondenzatori koji kao aktivni elektrodni materijal koriste ugljik i to u različitim strukturnim oblicima kao aktivni ugljik, ugljična vlakna, karbidski ugljik (CDC), ugljični aerogel, grafen, i ugljikove nanocijevi (CNT). Za visokoenergetsku primjenu superkondenzatori zahtijevaju ugljične materijale velikih površina poput aktivnog ugljena ili ugljičnih vlakana nanometarskih dimenzija te ostale elektrode prikladne geometrije pora. [24]

Glavni razlog veće snage i niske gustoće energije s niskom vremenskom konstantom je tanja elektroda koja rezultira sa neaktivnom komponentom, separatorom. Kako bi dobili gustoću snage veću od 1 kW/kg i vremensku konstantu manju od 1 s, potrebna je elektroda debljine manje od 150 nm, a velik dio mikropora mora imati promjer 10-20 Å. [21]



Slika 2.24. Shematski dijagram elektrokemijskog superkondenzatora

Mnogo različitih oblika ugljika mogu se koristiti kao aktivni materijali ELDC. [24]

a) aktivirani ugljični prašci su najčešće korišteni aktivni materijali zbog svoje velike površine i niske cijene. Dobivaju se od ugljika-bogatim organskom tvari toplinskom obradom u inertoj atmosferi. Aktivni ugljici mogu se dobiti iz prirodnih izvora poput koksa, drveta, kokosovih ljuski ili sintetski od polimera. Aktivni ugljici imaju široku distribuciju veličina pora od mikropora (<2 nm), mezopora (2-50 nm) te makropora (>50 nm) gdje većina površine se odnosi upravo na mikropore. Pore ove veličine su slabo ili uopće nisu pristupačne ionima elektrolita (posebno organskim) i zato nisu u mogućnosti stvoriti elektrokemijski dvosloj. Za razliku od mikropora, mezopore dovode do većih kapaciteta u superkondenzatorima, ali u posljednjim istraživanjima dokazalo se da mikropore (0.5-2nm) dovode do porasti uskladištenog naboja.

- b) aktivirana ugljična vlakna ne zahtijevaju veziva i dobivaju se od polimernih vlakana kao što su rajon i poliakrilnitril. Posjeduju visoku električnu vodljivost ($200-1000 \text{ S cm}^{-1}$), a aktivnu površinu sličnu aktivnom ugljiku ($1000-2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Nedostatak im je visoka cijena.
- c) ugljikove nanocjevčice bi mogle zamijeniti aktivne ugljike zbog svoje velike aktivne površine i dobrih električnih svojstava. Specifični kapaciteti takvih superkondenzatora se kreću od $100-180 \text{ F g}^{-1}$ i gustoće snage $10-20 \text{ kW kg}^{-1}$ te gustoće energije $1-10 \text{ Wh kg}^{-1}$. Ugljikove nanocjevčice postoje u dva oblika: jednostruke i višestruke, od kojih jednostruke imaju veću aktivnu površinu.
- d) ugljikovi aerogelovi se dobivaju sol gel metodom gdje im je specifična površina niža od aktivnog ugljika. Ona iznosi $400-900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Specifični kapaciteti im iznose $50-100 \text{ F g}^{-1}$.
- e) grafen je dvodimenzionalni ugljikov monosloj sastavljen od sp^2 hibridiziranih ugljika sa nekim intrinzičnim svojstvima: visoka električna i termalna vodljivost, vrlo prilagodljivo površinsko područje (do $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), snažna mehanička čvrstoća (1 TPa) i kemijska stabilnost ($10e^{12}$). Ova izvanredna svojstva omogućuju grafenu i grafenskim materijalima primjenu u strukturnim nanokompozitima, elektronici, zaštiti okoliša, energetskim uređajima uključujući pohranu i skladištenje energije. Kombinacija tih izvanrednih mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstva čine grafen privlačniji za elektrokemijsku pohranu energije, npr. Li-ion baterije, gorivne ćelije, superkondenzatori, fotonaponske i solarne ćelije. Teorijski specifični kapacitet monoslojnog grafena je $21 \mu\text{F cm}^{-2}$ i odgovarajući specifični kapacitet iznosi 550 F g^{-1} kada je cijela aktivna površina iskorištena. Međutim praktično korištenje grafena u superkondenzatorima ima niži kapacitet zbog aglomeracije tijekom obrade. [25]

Kapaciteti za ugljikove materijale u tekućem elektrolitu su u rasponu od $5-20 \mu\text{F/cm}^2$, ovisno o elektrolitu. Aktivna površina je povećana zbog poroznosti materijala baziranih na ugljiku. Kako bi se povećala količina naboja kojeg je moguće uskladištiti potrebno je povećati aktivnu površinu što se može postići upotrebom različitih ugljičnih prekursora, ali i različitih metoda sinteze. [24]

2.8.5. Grafenski hidrogelovi u superkondenzatorima

U posljednje vrijeme, značajna su istraživanja grafena na bazi 3D mreža npr. aerogelovi, hidrogelovi. Ti 3D materijali bazirani na grafenu, koji se sastoje od mikro, mezo i makro međusobno povezanih pora, velikih površina i brzog prijenosa iona/elektrona, vrlo su poželjni za istraživanje velike energije i gustoće snage te ukupnih kapacitetnih performansi. Neki od tih 3D grafena pokazali su izvrsno elektrokemijsko ponašanje i mehanička i katalitička svojstva. [25]

Grafenski aerogelovi i hidrogelovi su nova klasa poroznih materijala na bazi ugljika, visokih omjera čvrstoće/težine i površine/volumena. 3D porozni okviri grafenskih hidrogelova/aerogelova mogu pružiti multidimenzionalne ion/elektron transporte, nudeći jednostavan pristup čak i elektrolitima čvrstih stanja i minimiziranje udaljenosti između elektrode i elektrolita. Ove značajke govore da grafenski hidrogelovi/aerogelovi mogu se koristiti u elektrodama bez aditiva i veziva. Müllen je pokazao prototip uređaja dobrih karakteristika temeljen na dušik-bor kopolimeru monolitnom grafenskom aerogelu razvijenih hidrotermalnom redukcijom. Tako pripravljene elektrode pokazuju specifični kapacitet 62 F g^{-1} , povećanu gustoću energije $8,65 \text{ W h kg}^{-1}$ i gustoću snage 16000 W kg^{-1} . Grafenski hidrogel je pokazao dobro definiranu i unakrsno povezanu 3D poroznu strukturu s veličinama pora (od submikrometara do mikrometara) te visoku električnu provodljivost. Može se izravno upotrijebiti kao elektroda u superkondenzatorima bez veziva s određenim kapacitetom od 283 F g^{-1} , s izvrsnom sposobnosti brzine i cikličkom stabilnosti. [25]



Slika 2.25. Prva bočica otopina GO prije redukcije, druga bočica rGO hidrogel nakon redukcije

Hijerarhijska porozna struktura sa velikom aktivnom površinom i visokim vrijednostima električne vodljivosti koja se pripisuje hidrogelovima, odgovorni su za veliki specifični kapacitet od 128 F/g pri gustoći struje od 50 mA/g. Dodavanjem poroznih aktivnih ugljika ublažili su uklanjanje grafenskih nanofilmova i omogućili elektronski i ionski transport, što je rezultiralo dobrom brzinom. Aktivni ugljici su također povećali volumen pora koji omogućuje pristupačniju površinu za gravimetrijski kapacitet. U istraživanju se pokazalo da se hidrogelovi uspješno koriste u superkondenzatorima. [22]

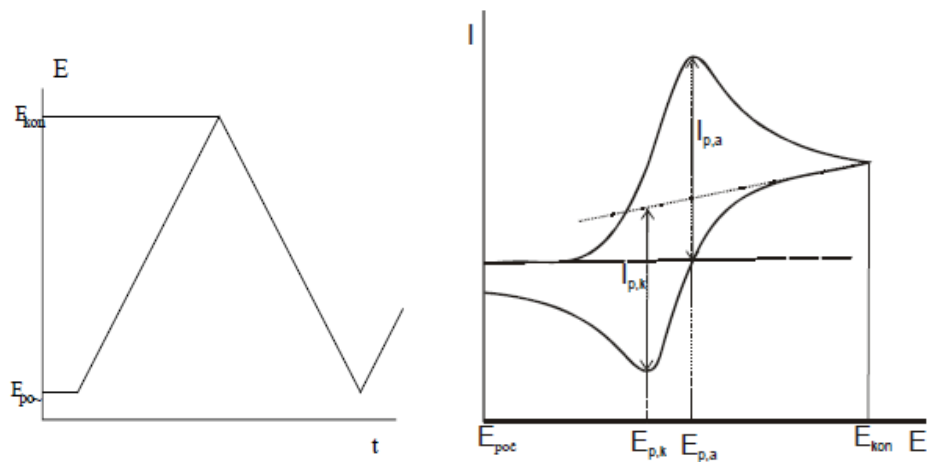
2.9. METODE ISPITIVANJA

2.9.1. Ciklička voltametrijia [23,26]

Jedna od najčešće korištenih metoda za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja je ciklička voltametrijia. Ta metoda daje brzo informacije o termodinamici redoks procesa, kinetici heterogenih reakcija prijenosa elektrona i o adsorbiranim procesima.

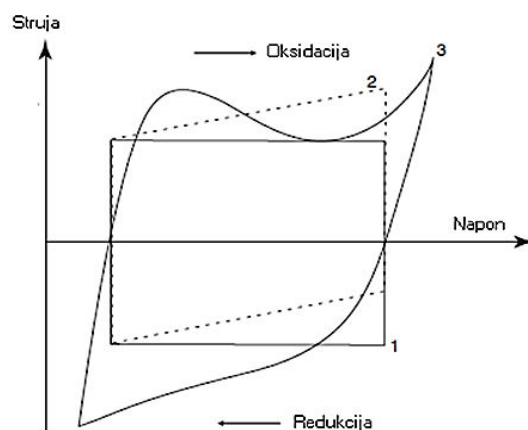
Ciklički voltamogram se dobiva primjenom linearnog promjenjivog potencijala (signal koji se povećava ili smanjuje linearno s vremenom), na radnu elektrodu, što predstavlja signal pobude. Narinuti potencijal dovodi do oksidacije ili redukcije analita, što rezultira signalom odziva, strujom, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Struja je proporcionalna koncentraciji analita u otopini. Osnovni princip metode je da se potencijal djelatne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag. (Slika 2.26. a)).

Rezultati ovakve linearne trokutaste pobude, elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja ($I-E$ krivulja). Signal odziva cikličke voltametrije za reverzibilnu reakciju redoks para koji se nalazi u otopini ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom (Slika 2.26. b)). Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram (Slika 2.26.). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako vrlo brze tako i spore elektrodne reakcije.



Slika 2.26. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji

Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji



Slika 2.27. Ciklički voltamogram za: **1.** idealni kondenzator, **2.** kondenzator s unutarnjim otporom, **3.** superkondenzator s pseudokapacitetom

Kapacitivno ponašanje koje se dobiva uslijed nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja može se također opisati ovom metodom. Pri tome se u slučaju idealnog kapacitivnog ponašanja dobiva odziv opisan krivuljom 1 na slici 2.27. Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije kapacitivnog odziva što je prikazano krivuljom 3. Materijali koji prilikom odvijanja redoks reakcije imaju sličan odziv kao sustavi u kojima dolazi do nabijanja i izbijanja dvosloja nazivaju se pseudokapacitivnima i njihovo ponašanje je ilustrirano krivuljom 3. [27]

2.9.2. FT-IR spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija bavi se interakcijom između molekule i zračenjem iz IR područja elektromagnetskog spektra (IR područje=4000-400 cm^{-1}). Jedinica cm^{-1} je valni broj i dan je kao $1/(\text{valna duljina u cm})$. IR zračenje uzrokuje eksitaciju vibracija kovalentnih veza tih molekula koje uključuju istežanje i savijanje. Osnovna uloga infracrvene spektroskopije je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. IR spektar pokazuje energiju apsorpcije kao jedan 'scan' IR područja EM spektra. IR spektar se može podijeliti u dva područja:

- područje funkcionalnih skupina (4000-1000 cm^{-1})
- područje otiska prsta (<1000 cm^{-1})

Najviše informacija dobije se iz spektra funkcionalnih skupina. IR spektroskopijom može se snimiti uzorak u plinskoj fazi (u ćelijama od NaCl-a), kao tekućina (između dvije pločice NaCl-a) i u otopini ili krutom stanju (kao KBr pločica). [28]

FT-IR spektrometar (slika 2.28) na osnovu vibracijskih spektara daje iste informacije kao i klasični disperzijski instrumenti. U ovoj metodi se koriste infracrvene zrake koje ili uzorak apsorbira ili prolaze kroz uzorak. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka. Kao i otisak prsta, ne postoje dvije molekularne strukture koje proizvode isti infracrveni spektar, što čini infracrvenu spektroskopiju korisnu za nekoliko vrsta analiza. [29]

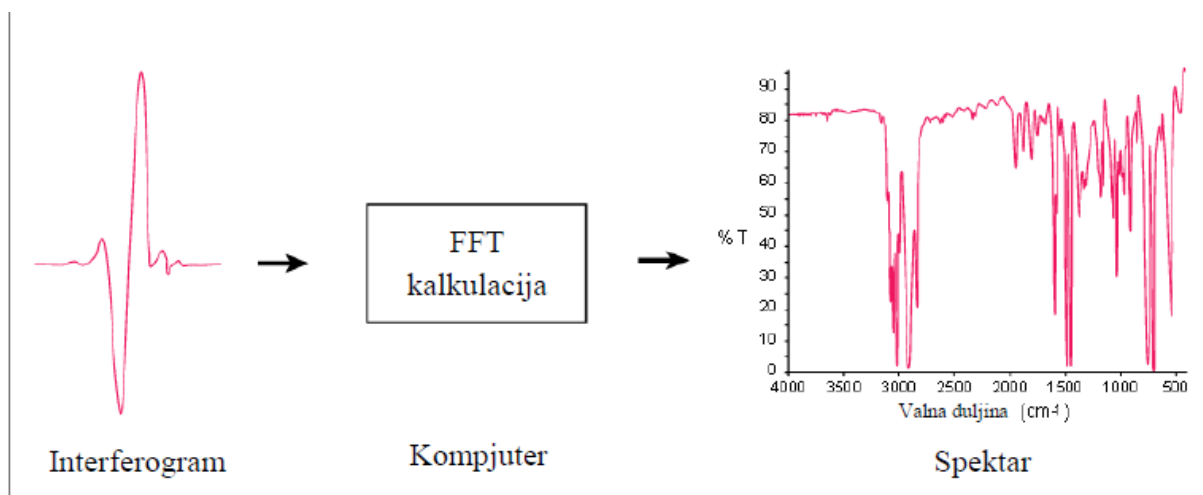
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom može:

- identificirati nepoznate materijale
- odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka
- odrediti količinu komponenata u mješavini



Slika 2.28. FTIR spektrometar

Metoda je razvijena kako bi prevladala ograničenja koja sadrže disperzivni instrumenti. Glavni problem je bio sporo skeniranje procesa. Stoga je napravljen jako jednostavan optički uređaj, interferometar. Interferometar proizvodni jedinstvenu vrstu signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi. Signal se može mjeriti jako brzo, obično u jednoj sekundi. Većina interferometara sadrži razdvajač zraka koji prima ulaznu infracrvenu zraku i razdvaja ju u dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je fiksirano u mjestu, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je na mehanizmu koji dozvoljava tom zrcalu da se pomiče po kratkoj udaljenosti (par milimetara) od razdvajača zraka. Zbog toga što je put jedne zrake koja prolazi konstantne duljine, a druge se konstantno mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat djelovanja između te dvije zrake. Rezultirajući signal se zove interferogram i ima jedinstveno svojstvo da svaki podatak zrake koji tvori signal ima informacije o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. To znači kada je interferogram mjeren, sve frekvencije se istovremeno izmjere, što dovodi do ekstremno brzih vremena mjerenja. [29]



Slika 2.29. Primjer Fourieve transformacije

U ovoj metodi se zahtjeva sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija. Taj zahtjev se rješava uporabom dobro poznate matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija.

Ova transformacija je izvedena pomoću kompjutera koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu, slika 2.30.

Prednosti instrumenta nad klasičnim IR analizatorom su:

- Znatno brže snimanje spektra (par djelića sekunde)
- Veća osjetljivost (do 10^{-9} g, količina uzorka nekoliko desetina μm u promjeru)
- Mogućnost ponavljanja interferograma, što omogućava višestruko ponavljanje snimanja
- Veća preciznost frekvencija i bolje razlaganje (do $0,01\text{ cm}^{-1}$)
- Širi spektralni opseg
- Naknadne popravke na spektru
- Komparacija i pretraživanje spektra u datoteci

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE I OTOPINE

Tablica 3.1. Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnom radu

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ	MJESTO PROIZVODNJE
Prirodni grafit	Sigma Aldrich	SAD
65 % HNO ₃	Carlo Erba Group	Španjolska
96 % H ₂ SO ₄	Lach Ner	Češka
37% HCl	Carlo Erba	Francuska
KClO ₃	Acros Organics	Španjolska
N- metil-pirolidon	Sigma Aldrich	SAD
Ekstrakt lista masline	Magdis	Hrvatska, Sv. Nedelja
Etanol	Sigma Aldrich	SAD
Na ₂ SO ₄	Kemika	Hrvatska

3.2. PROCES DOBIVANJA GRAFENA

3.2.1. Kemijska priprava grafitova oksida - Hummers metoda

Korišteni grafenov oksid u eksperimentalnom radu bio je pripremljen Hummers metodom. 69 mL otopine sumporne kiseline (H₂SO₄) dodano je smjesi od 3 g grafita i 1,5 g natrijeva nitrata (NaNO₃). Smjesa je ohlađena na 0°C. U pripremljenu smjesu, polako je dodavano 9 g kalijeve permanganata (KMnO₄) kako bi se zadržala temperatura ispod 20°C. Reakcija je zagrijana do 35°C i miješana 30 minuta, nakon čega se polagano doda 138 mL vode stvarajući egzotermne uvjete do 98°C. Uvedeno je vanjsko zagrijavanje kako bi se postignuta temperatura održala 15 minuta, a zatim je ohlađena otopina, a reakcijska smjesa je ohlađena u vodenoj kupelji 10 minuta. Nakon toga je dodano 420 mL vode i 3 mL 30% otopine H₂O₂, čime se dobije još jedna egzotermna reakcija. Nakon hlađenja na zraku, smjesa je pročišćena filtriranjem, ispiranjem, centrifugiranjem, dekantiranjem.



Slika 3.1. Otopina prirodnog grafit oksida

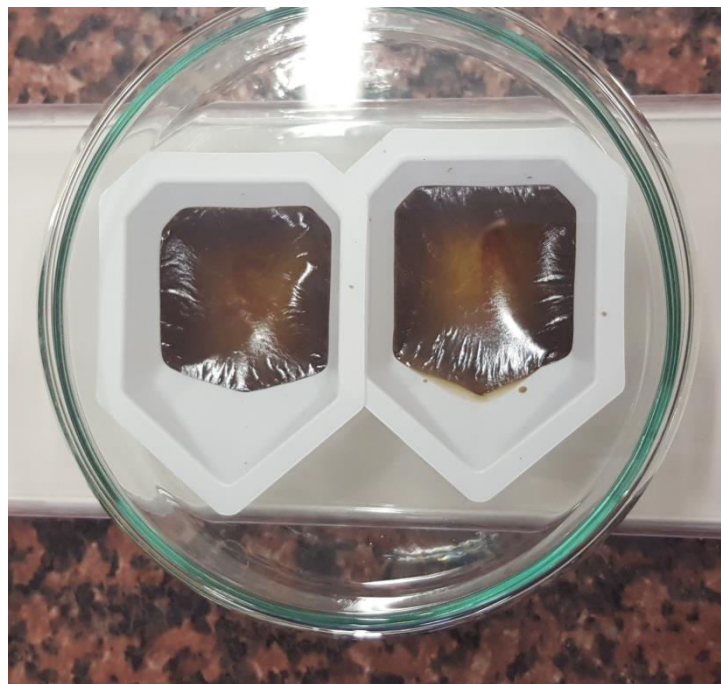
3.2.2. Priprema grafenovog oksida

Grafitov oksid prethodno pripremljen u laboratoriju, dispergirani je u vodi, a talog je izdvojen centrifugiranjem, tijekom 30 minuta na 9000 okretaja u minuti. Postupak je ponovljen nekoliko puta. Nakon toga grafitov oksid je ostao na dnu epruvete (talog), dok otopina smeđe boje predstavlja grafenov oksid. Raslojavanje grafenova oksida od grafitova oksida je teško zbog velike koncentracije stoga se provodi centrifugiranje.

Kako bi se riješili masnoća i ostalih nečistoća, provodi se dijaliza otopine grafenova oksida tijekom 7 dana u redestiliranoj vodi koristeći Spectra/Por poroznu membranu. Pripremljena je čaša od 1000 mL sa redestiliranom vodom i membrana je napunjena otopinom grafenova oksida te stavljena u čašu. Redestilirana voda se mijenjala svaki dan i mjerila se vodljivost redestilirane vode. Masena koncentracija, γ , dobivene otopine grafenova oksida iznosi 5.6 mg/mL.



Slika 3.2. Proces dijalize otopine grafenova oksida, GO



Slika 3.3. Filmovi GO dobiveni sušenjem otopine

Tablica 3.2. Električna provodnost redestilirane vode u kojoj se nalazila membrana s otopinom GO tijekom dijalize i koja je mijenjana svaka dan.

<i>Dani mjerenja</i>	$\sigma / \mu S cm^{-1}$
1. dan	16.8
2. dan	4.9
3. dan	5.7
4. dan	2.8
5. dan	5.7
6. dan	2.8
7. dan	1.7
8. dan	2.6
9. dan	1.5

3.3. HIDROTERMALNA SINTEZA GRAFENA

U ovom eksperimentalnom radu, provedena je redukcija GO (rGO) procesom hidrotermalne sinteze. Kao reducens, koristio se ekstrakt lista masline, ELM, koji je dostupan u kapsulama kao dodatak prehrani (Magdis d.o.o.). Svaka kapsula sadrži 15% oleuropeina. Dio sinteza proveden je uz upotrebu sadržaja kapsule bez uklanjanja punila dok je kod nekih sinteza punilo uklonjeno. Osim toga sinteza je provedena uz dodatak različitih količina ELM, pri različitim temperaturama i pri različitim pH vrijednostima. Prije sinteze otopina ELM se miješa s GO, masene koncentracije 5.6 mg/mL, a u nekim slučajevima je bilo potrebno dodati otopinu 5% amonijaka kako bi se namjestila željena pH vrijednost. Omjer ELM:GO je iznosio 70:1 kod dodatka 2,8 g praha kapsule i 7:1 kod dodatka 0,28 g praha kapsule. Tako pripremljena smjesa stavlja se u autoklav koji se zagrijavao u sušioniku tijekom 6 sati pri čemu je provedena hidrotermalna sinteza.



Slika 3.4. Sastavni dijelovi autoklava i sušionik u kojem je autoklav zagrijavan.

Uvjeti redukcije grafenova oksida u hidrotermalnom reaktoru u prisustvu ELM:

1. Hidrotermalna redukcija (rGO2.)

Pripremljena je smjesa od 0,28 g ekstrakta lista masline, koji nije centrifugiran, 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) i nadopunjeno vodom do 20 mL kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina je tretirana 5% otopinom amonijaka sve do pH=10. Tako pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav zagrijavan tijekom od 1h na 50°C, te 5h na 120°C.

2. Hidrotermalna redukcija (rGO3.)

Pripremljena je smjesa od 0,28 g ekstrakta lista masline, koji nije centrifugiran, 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) i nadopunjeno vodom do 20 mL kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina je tretirana 5% otopinom amonijaka sve do pH=7. Tako pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav koji zagrijavan tijekom 1h na 50°C, te 5h na 120°C.

3. Hidrotermalna redukcija (rGO4.)

Kako bi se riješili tih punila i netopivih komponenti, smjesa 0,28g ELM koji se nalazi u 13 mL vode, centrifugirana je 2 puta po 10 minuta na 4500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja ekstrakta lista masline, dodano je 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina je tretirana 5% otopinom amonijaka sve do pH=10. Tako

pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav zagrijavan tijekom 1h na 50°C, te 5h na 120°C.

4. Hidrotermalna redukcija (rGO5.)

Smjesa 0,28g ELM koji se nalazi u 13 mL vode, centrifugirana je 2 puta po 10 minuta na 4500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja ekstrakta lista masline, dodano je 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina je tretirana 5% otopinom amonijaka sve do pH=7. Tako pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav zagrijavan tijekom 1h na 50°C, te 5h na 120°C.

5. Hidrotermalna redukcija (rGO6.)

Smjesa 2,8g ELM koji se nalazi u 13 mL vode, centrifugirana je 2 puta po 10 minuta na 4500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja ekstrakta lista masline, dodano je 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina je tretirana 5% otopinom amonijaka sve do pH=10. Tako pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav zagrijavan tijekom 1h na 50°C, te 5h na 120°C.

6. Hidrotermalna redukcija (rGO7.)

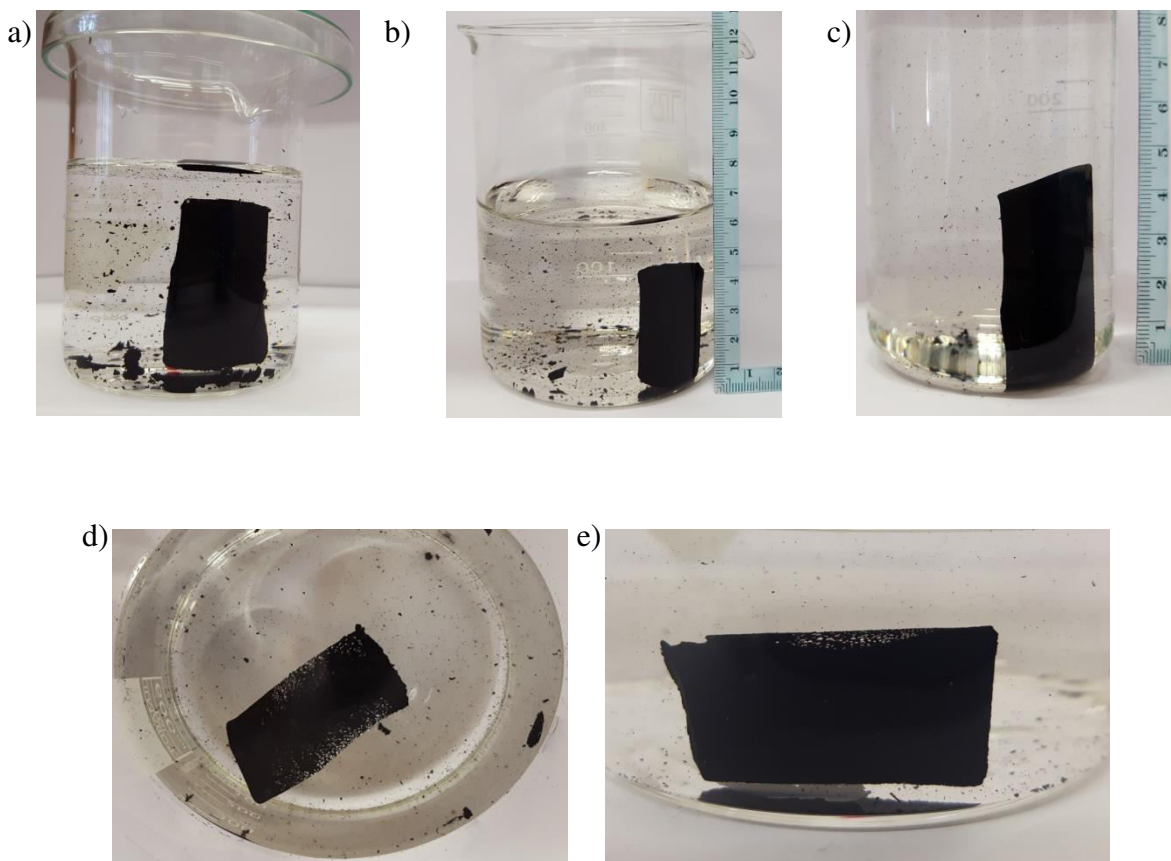
Smjesa 0,28g ELM koji se nalazi u 13 mL vode, centrifugirana je 2 puta po 10 minuta na 4500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja ekstrakta lista masline, dodano je 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina nije tretirana 5% otopinom amonijaka, bez namještanja pH iznosi 3. Tako pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav zagrijavan tijekom od 1h na 50°C, te 5h na 120°C.

7. Hidrotermalna redukcija (rGO8.)

Smjesa 0,28g ELM koji se nalazi u 13 mL vode, centrifugirana je 2 puta po 10 minuta na 4500 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja ekstrakta lista masline, dodano je 7,04 mL otopine GO ($\gamma=5,6$ mg/mL) kako bi odnos ELM:GO=7:1. Otopina nije tretirana 5% otopinom amonijaka, bez namještanja pH iznosi 3. Tako pripremljena reakcijska smjesa stavljena je u autoklav zagrijavan tijekom 1h na 50°C, te 5h na 180°C.

Tablica 3.3. Sažeti prikaz pripremljenih uzoraka

Naziv uzorka	m (ELM)	pH	punilo	temperatura
rGO2.	0,28 g	10	DA	1h -50°C 5h -120°C
rGO3.	0,28 g	7	DA	1h -50°C 5h -120°C
rGO 4.	0,28 g	10	NE	1h -50°C 5h -120°C
rGO5.	0,28 g	7	NE	1h -50°C 5h -120°C
rGO6.	2,8 g	10	NE	1h -50°C 5h -120°C
rGO7.	0,28 g	3	NE	1h -50°C 5h -120°C
rGO8.	0,28 g	3	NE	1h -50°C 5h -180°C
rGO9.	/	3	/	1h -50°C 5h -120°C
rGO10.	/	10	/	1h -50°C 5h -120°C
rGO11.	/	7	/	1h -50°C 5h -120°C



Slika 3.5. Prikaz uzoraka hidrogela dobivenih nakon hidrotermalne sinteze a) rGO2, b) rGO4, c) rGO5, d) rGO7, e) rGO8

U slučaju uzorka rGO1, rGO3 i rGO6 nije formiran hidrogel, već je nakon hidrotermalne sinteze zaostala smeđa suspenzija.

Osim toga, pripremljeni su rGO uzorci bez dodatka ELM. rGO9 je pripremljen hidrotermalnom sintezom od 7,04 mL GO koji je nadopunjen vodom do 20 mL, bez namještanja pH. pH vrijednost iznosila 3. Uzorak rGO10. je pripremljen hidrotermalnom sintezom od 7,04 mL GO koji je nadopunjen vodom do 20 mL, tretiran otopinom amonijaka do pH=10. Međutim, u slučaju rGO10 hidrogel se nije formirao, već je zaostala smeđa otopina sa većim aglomeratima, dok se u slučaju rGO9 i rGO11 formira hidrogel. Uzorak rGO11. je pripremljen hidrotermalnom sintezom od 7,04 mL GO i vode do 20 mL, tretiran otopinom amonijaka do pH=7. Dobiven je hidrogel od kojeg su načinjeni listovi za mjerenje provodnosti uzorka metodom četiri točke i FT-IR spektroskopije.



Slika 3.6. Smeđa suspenzija koja sadrži uzorak rGO10

3.4. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

3.4.1. Priprema GC elektroda

Od dijela dobivenog rGO hidrogela, sušenjem u vakuum sušioniku pri 40°C dobiven je suhi uzorak. Nakon sušenja, izvagano je 10 mg uzorka koji su otopljeni u 1 mL N-metil-2-pirolidona. Dobivena suspenzija, koncentracije 10 mg/mL, je homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji. Prije samog nanošenja suspenzije na GC elektrodu, radna elektroda je polirana Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmašćena u etanolu. Protuelektrodu, Pt-lim, prije mjerenja potrebno je žariti i isprati u redestiliranoj vodi. Nakon toga uzeti su volumeni od 1 μL , 2,5 μL , 5 μL i 10 μL koji su nanoseni na dvije rotirajuće GC radne elektrode te su sušene u vakuum sušioniku. Tako priređene elektrode ispitane su u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrijom.



Slika 3.7. Pripremljena otopina hidrogela koncentracije 10 mg/mL

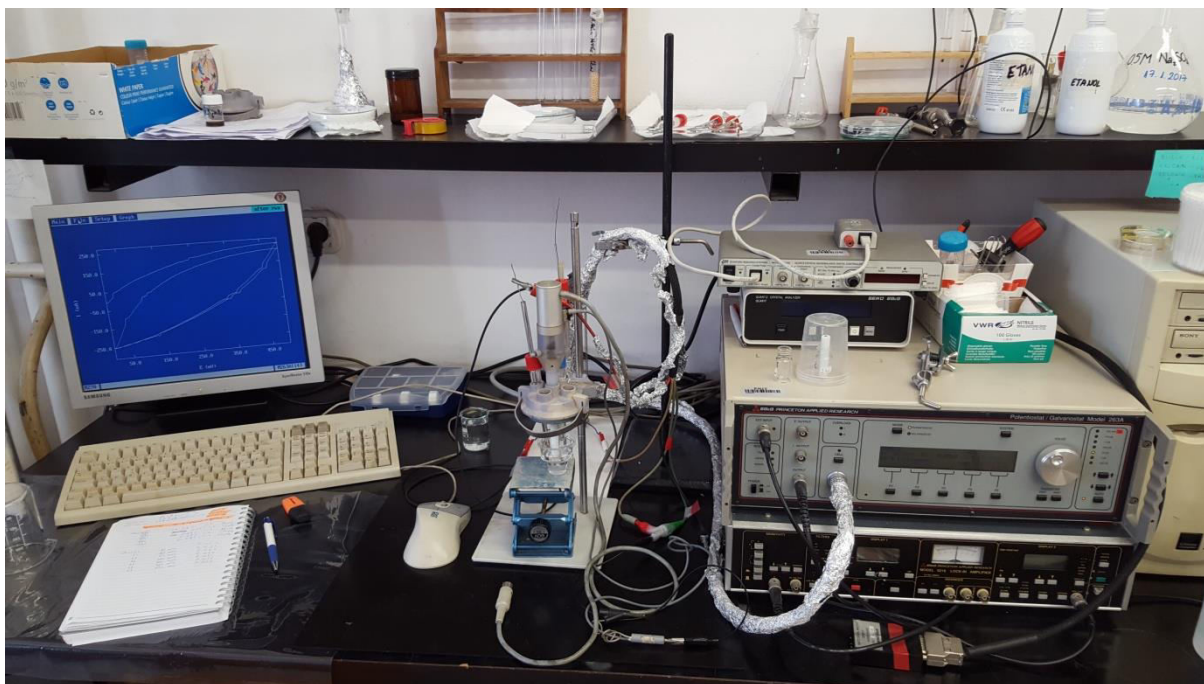


Slika 3.8. GC elektrode

Ispitivanje svojstava hidrogela na pripremljenim GC elektrodama cikličkom voltametrijom

Osnovni dijelovi aparature (Slika 3.9.) su:

- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltometriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija



Slika 3.9. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

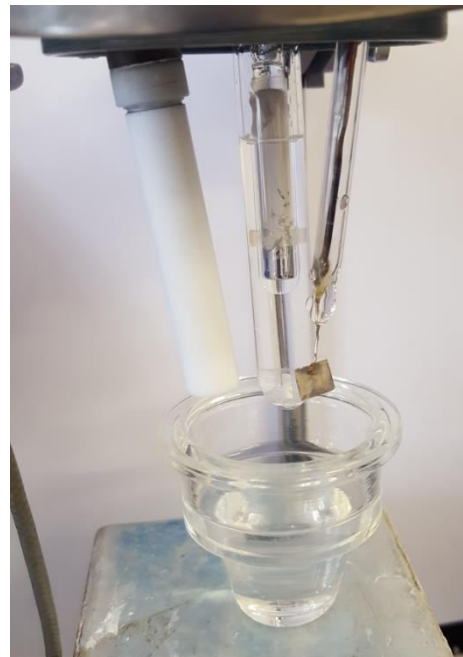


Slika 3.10. Potenciostat

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od:

- radne elektrode:
elektroda staklastog ugljika modificirana sa slojem rGO (površina, $A = 0,2 \text{ cm}^2$)
- protuelektrode:
Pt-lim površine, $A=1 \text{ cm}^2$,
- referentna elektroda:
zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Elektrode su uronjene u elektrokemijsku ćeliju u kojoj se nalazi otopina elektrolita 0,5 M Na_2SO_4 .



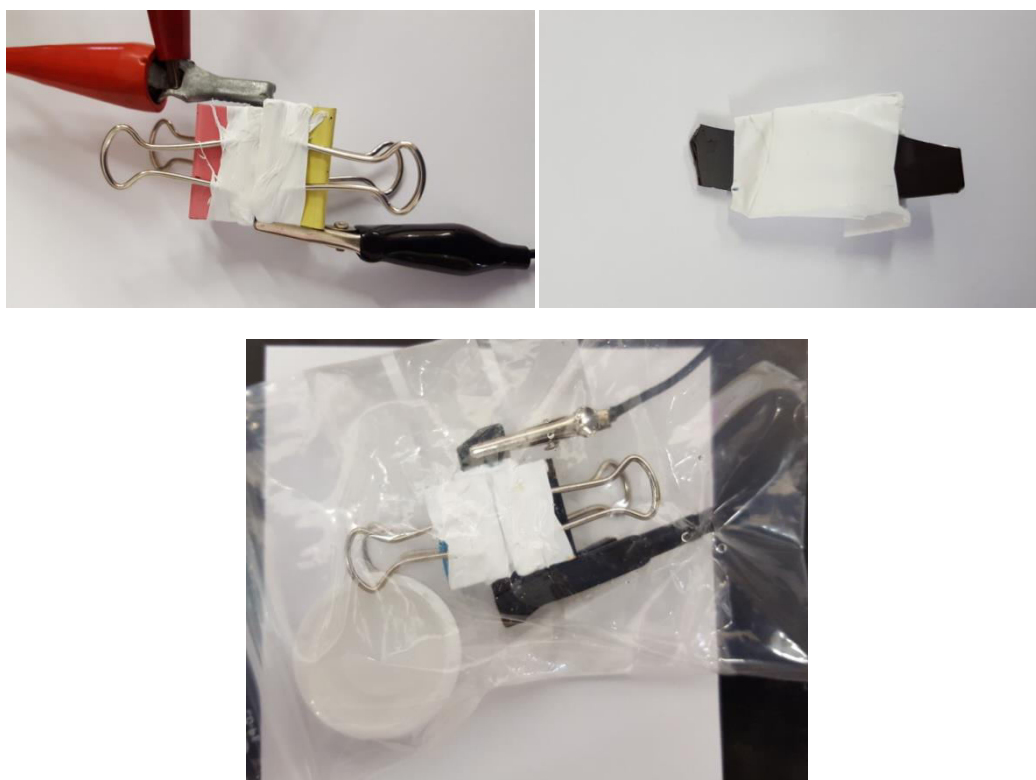
Slika 3.11. Troelektrodni sustav

Za ispitivanje GC elektroda, ciklička voltametrija se provodila pri uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,8\text{V}; 0\text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8\text{V}$
- brzinama potencijala: $v = 50\text{ mV s}^{-1}$

3.4.2. Izrada superkondenzatora

Superkondenzator je sastavljen od elektroda staklastog ugljika na koje je nanesen rGO hidrogel tako da prekriva površinu elektrode $0,9 \times 1,2 \text{ cm}^2$. Elektrode su međusobno spojene, s time da je između njih smješten celulozni separator namočen u otopinu Na_2SO_4 . Tako složena konstrukcija još je pričvršćena sa kvačicama kako bi kontakt bio bolji, te je sa zdjelicom redestilirane vode, zatvorena u plastičnu vrećicu s hermetičkim zatvaračem kako bi se održala vlažnost separatora što duže. Krajevi elektroda su kroz otvor na vrećici spojeni na potencijostat što je prikazano na slici 3.12.



Slika 3.12. Sastavljen superkondenzator

Za ispitivanje superkondenzatora, ciklička voltometrija se provodila pri uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -1,6 \text{ V}; -1 \text{ V}; 0 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0 \text{ V}; 1 \text{ V}; 1,6 \text{ V}$
- brzinama potencijala: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Za ispitivanje superkondenzatora, kronopotencijometrija se provodila pri uvjetima:

- struja: $I = 1,5 \text{ mA}$; 2 mA
- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = 0 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 1,2 \text{ V}$

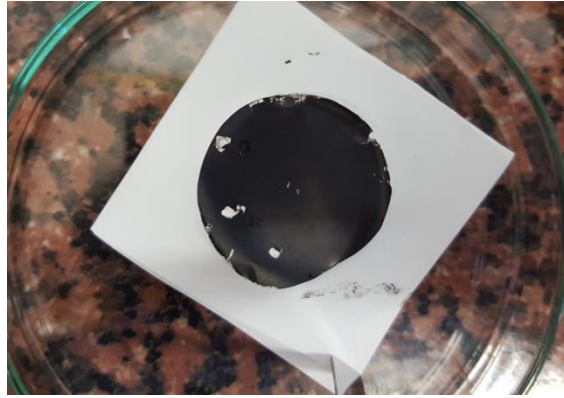
3.4.3. Ispitivanje električne provodnosti rGO hidrogela metodom četiri točke

Metodom četiri točke je ispitivana provodnost rGO hidrogela pomoću sonde koja sadrži četiri kontakta koja se prislanja na tanki film grafena. Za poznatu struju uređaj Keysight 34461A mjeri pad napona na uzorku otpor.



Slika 3.13. Uređaj i sonda za mjerenje električnog otpora

Uzorci su pripremljeni tako da je uzet dio rGO hidrogela koji je homogeniziran u ultrazvučnoj kupelji par minuta. Zatim je ta homogena otopina filtrirana kroz Büchnerov lijevak gdje je na filter papiru ostao tanak film hidrogela.



Slika 3.14. Pripremljeni tanki film rGO uzorka

Nakon toga se mjerila debljina listova rGO hidrogela kako bi se mogla izračunati električna otpornost prema izrazu (3.1.):

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \quad (3.1.)$$

gdje je d debljina sloja, m, a R izmjereni otpor, Ω .



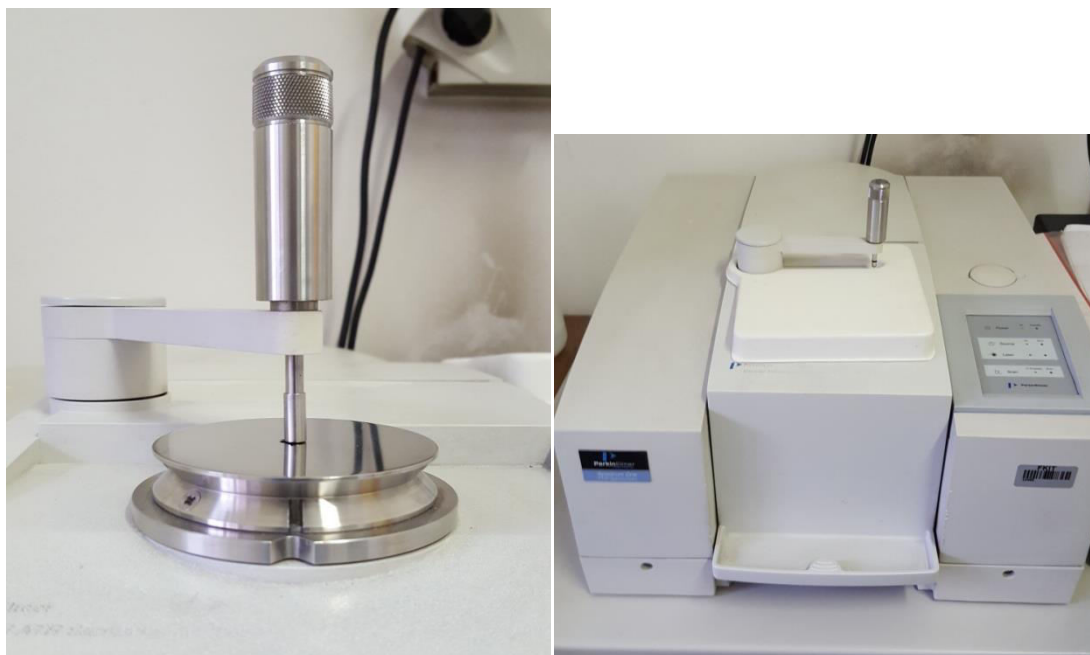
Slika 3.15. Uređaj za određivanje debljine listova

Iz toga se može izračunati i električna provodnost, κ , koja je recipročna vrijednost električne otpornosti prema izrazu (3.2):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (3.2.)$$

3.4.4. Ispitivanje svojstava grafenskog hidrogela FT-IR spektroskopijom

Dobiveni uzorci rGO hidrogela karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, FT-IR, pomoću spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom (Slika 3.16.).



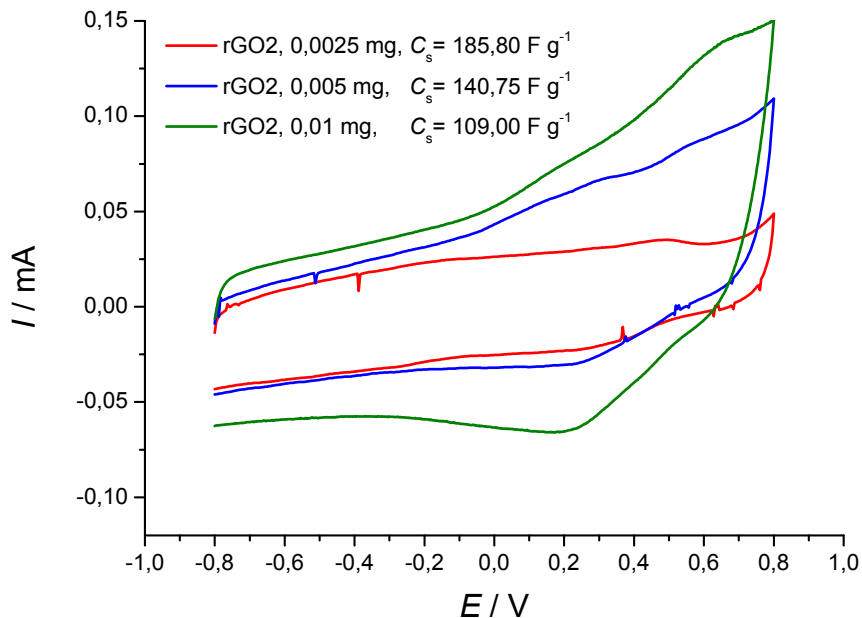
Slika 3.16. FT-IR spektrofotometar

Tanki film rGO hidrogela, prethodno pripremljen filtriranjem na Büchneru, je usitnjen i pomiješan sa KBr-om. Formiran je u obliku pastila i ispitan na FT-IR spektrofotometru.

4. REZULTATI

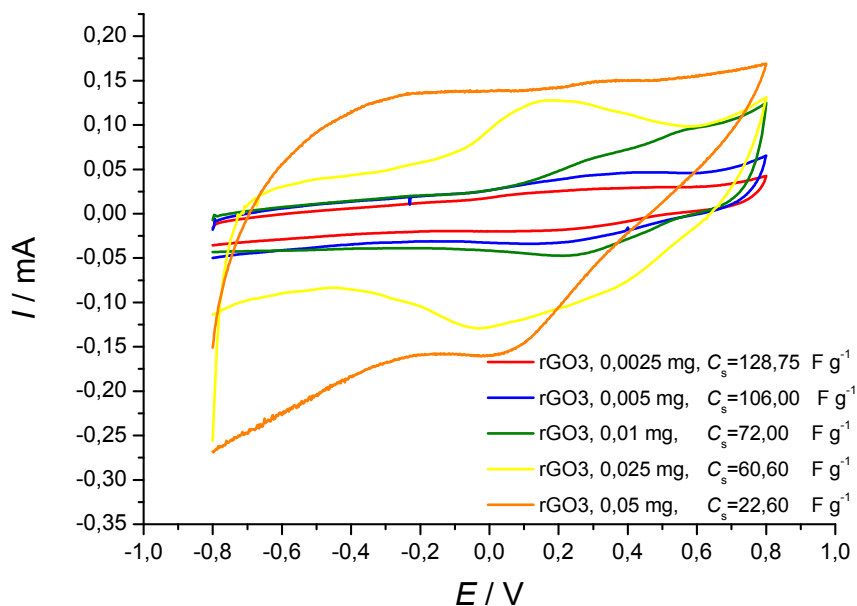
4.1. KARAKTERIZACIJA DOBIVENIH RGO UZORAKA

4.1.1. Karakterizacija elektroda s rGO uzorkom metodom cikličke voltametrije



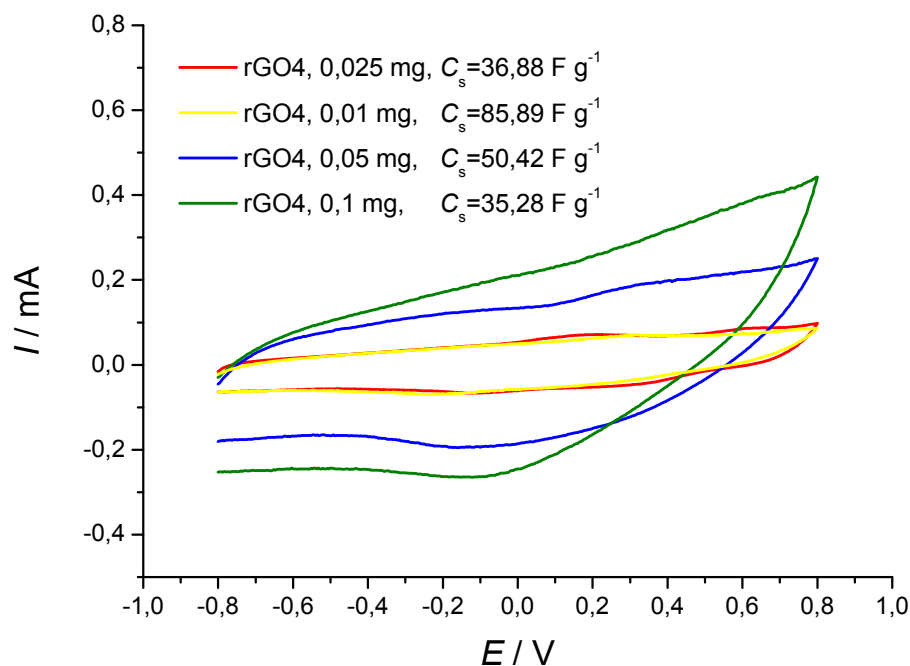
Slika 4.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO2 uzoraka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.1. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO2. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna do $-0,2 \text{ V}$ nakon čega struja kontinuirano raste bez izraženih strujnih vrhova. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je strujni vrh kod $0,2 \text{ V}$ nakon čega struja postiže konstantnu vrijednost. Elektroda s najmanjom masom pokazuje najmanje izražen porast struje iznad $-0,2 \text{ V}$. Također, što je masa uzorka rGO manja zabilježene su manje vrijednosti struje. Iz podataka zabilješanih u cikličkom voltamogramu i mase ispitivanog uzorka moguće je odrediti vrijednosti specifičnih kapaciteta. Tako je dobiveno da specifični kapacitet raste sa $109,0 \text{ F g}^{-1}$ na $185,8 \text{ F g}^{-1}$ u slučaju kad se masa smanjila sa $0,01 \text{ mg}$ na $0,0025 \text{ mg}$.



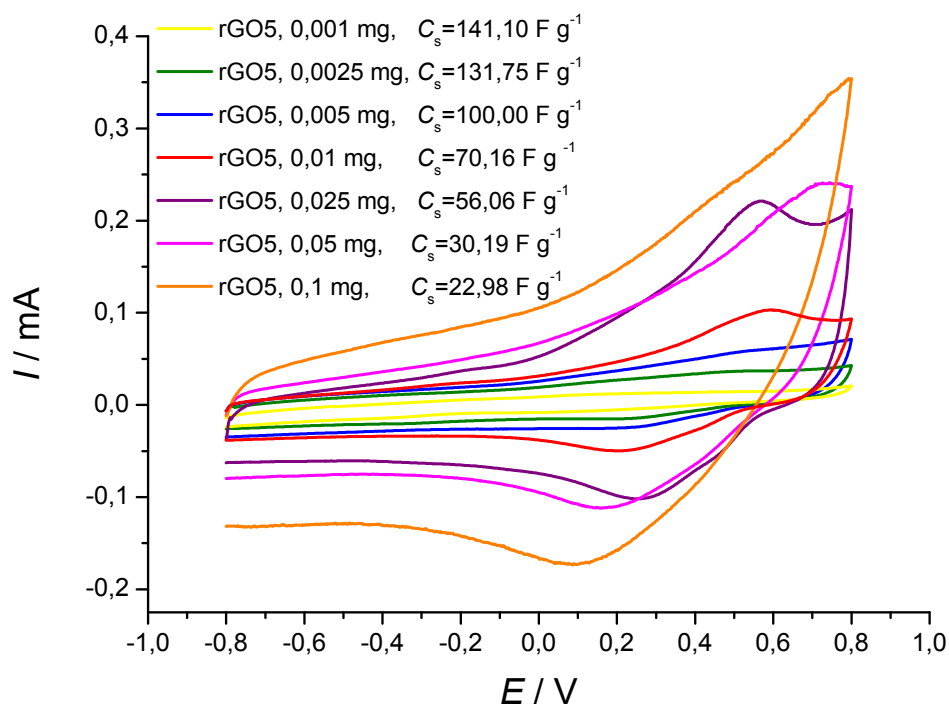
Slika 4.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO3 uzorka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.2. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO3. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U slučaju kad su na elektrodu nanosene mase uzorka $0,0025 \text{ mg}$, $0,005 \text{ mg}$ i $0,01 \text{ mg}$ u polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna do $0,1 \text{ V}$ nakon čega struja počinje lagano rasti. Za masu $0,025 \text{ mg}$ voltamogram osim kapacitivnih struja ima izražen strujni vrh. U polaznom dijelu cikličkog voltamograma strujni vrh je formiran kod $0,15 \text{ V}$ dok je u povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran kod $-0,05 \text{ V}$. Za elektrodu s masom $0,05 \text{ mg}$ vrijednost struje je konstantna u polaznom dijelu voltamograma, a u povratnom dijelu je formiran strujni vrh pri $0,05 \text{ V}$. Specifični kapacitet raste sa $22,6 \text{ F g}^{-1}$ na $128,75 \text{ F g}^{-1}$ u slučaju kad se masa smanjila sa $0,05 \text{ mg}$ na $0,0025 \text{ mg}$.



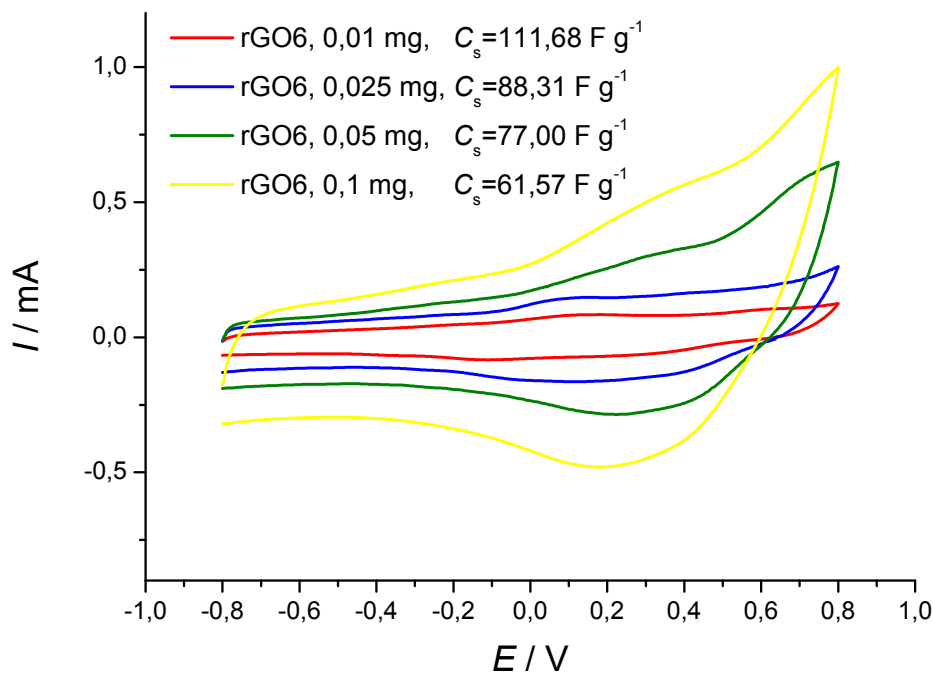
Slika 4.3. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO4 uzoraka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.3. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO4. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je gotovo konstantna kod masa $0,01 \text{ mg}$ i $0,025 \text{ mg}$, dok kod masa $0,05 \text{ mg}$ i $0,1 \text{ mg}$ vrijednost struje je konstantna do $-0,1 \text{ V}$ nakon čega kontinuirano raste. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je strujni vrh kod $-0,2 \text{ V}$ za mase $0,05 \text{ mg}$ i $0,1 \text{ mg}$, nakon čega struja postiže konstantnu vrijednost. Manje vrijednosti struja su zabilježene kod elektroda s manjom masom rGO uzorka. Međutim, dobiveni specifični kapacitet ne prati trend porasta specifičnog kapaciteta sa smanjenjem mase.



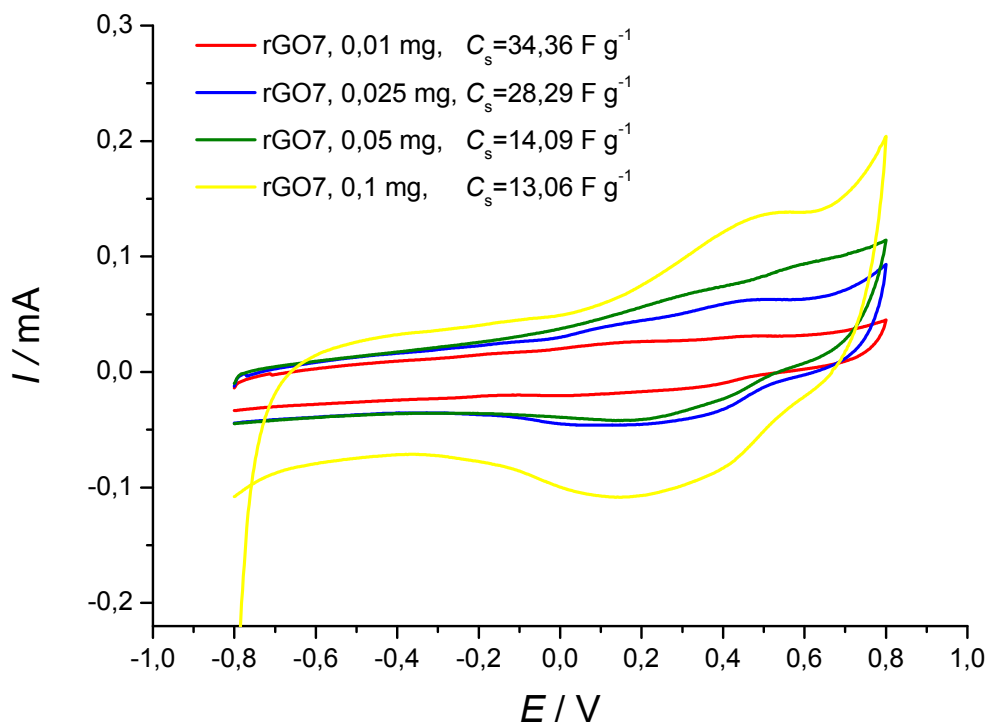
Slika 4.4. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO5 uzorka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.4. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama uzorka rGO5. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna do $-0,2 \text{ V}$ kod masa $0,01 \text{ mg}$, $0,025 \text{ mg}$, $0,05 \text{ mg}$ i $0,1 \text{ mg}$ nakon čega struja kontinuirano raste te u nekim slučajevima dolazi do formiranja strujnih vrhova. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je strujni vrh u području potencijala od $0,1$ do $0,3 \text{ V}$ nakon čega struja postiže konstantnu vrijednost. Manje vrijednosti struja su zabilježene kod elektroda s manjom masom rGO uzorka. Specifični kapacitet raste sa $22,98 \text{ F g}^{-1}$ na $141,1 \text{ F g}^{-1}$ u slučaju kad se masa smanjila sa $0,1 \text{ mg}$ na $0,0025 \text{ mg}$.



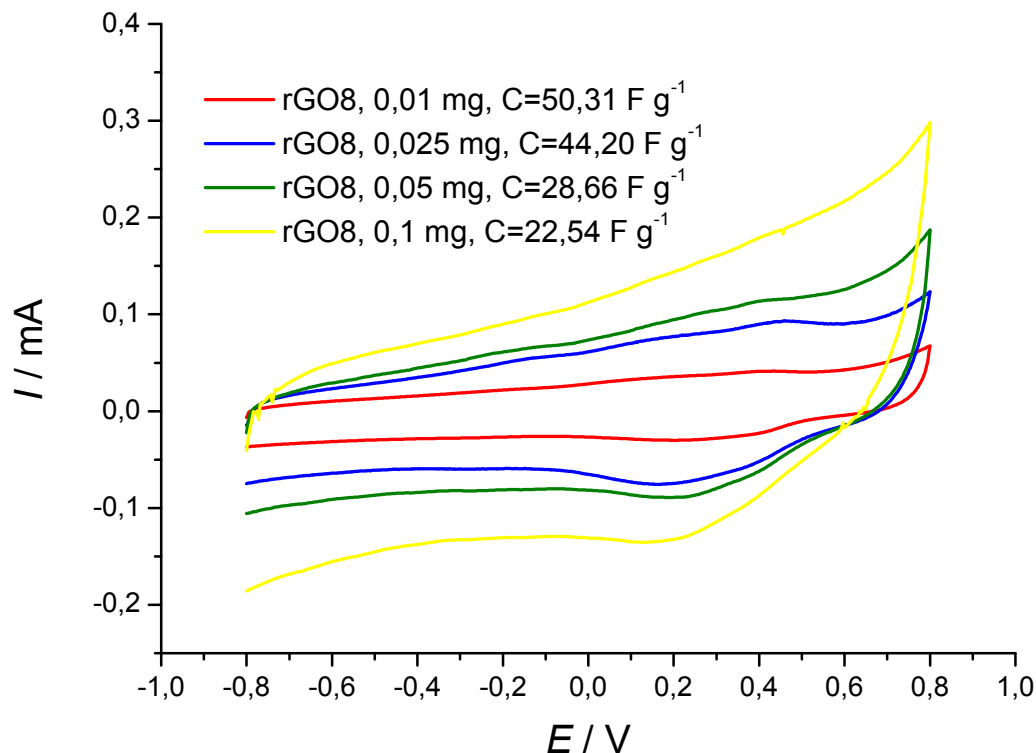
Slika 4.5. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO6 uzoraka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.5. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO6. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Kod elektroda s masom $0,05 \text{ mg}$ i $0,1 \text{ mg}$ u polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna do $-0,2 \text{ V}$ nakon čega struja kontinuirano raste te se uočava slabo izraženi strujni vrh. Kod masa $0,01 \text{ mg}$ i $0,025 \text{ mg}$ nema izraženih strujnih vrhova u polaznom dijelu cikličkog voltamograma dok se u povratnom dijelu cikličkog formiran strujni vrh kod $0,2$ nakon čega struja postiže konstantnu vrijednost. Kod manjih masa manje je izražen porast struje iznad $-0,2 \text{ V}$. Također, manje vrijednosti struja su zabilježene kod elektroda s manjom masom rGO uzorka. Specifični kapacitet raste sa $61,567 \text{ F g}^{-1}$ na $111,675 \text{ F g}^{-1}$ u slučaju kad se masa smanjila sa $0,1 \text{ mg}$ na $0,01 \text{ mg}$.



Slika 4.6. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO7 uzorka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.6. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama uzorka rGO7. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna do $-0,2 \text{ V}$ nakon čega struja kontinuirano raste bez izraženih strujnih vrhova, osim kod najveće mase. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je strujni vrh kod $0,2 \text{ V}$ nakon čega struja postiže konstantnu vrijednost. Elektroda s najmanjom masom pokazuje najmanje izražen porast struje iznad $-0,2 \text{ V}$. Također, što je masa uzorka rGO manja zabilježene su manje vrijednosti struje. Specifični kapacitet raste sa $13,06 \text{ F g}^{-1}$ na $34,36 \text{ F g}^{-1}$ u slučaju kad se masa smanjila sa $0,1 \text{ mg}$ na $0,01 \text{ mg}$. Specifični kapacitet se povećava sa smanjenjem mase rGO uzorka.



Slika 4.7. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode s različitim masama rGO8 uzorka u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

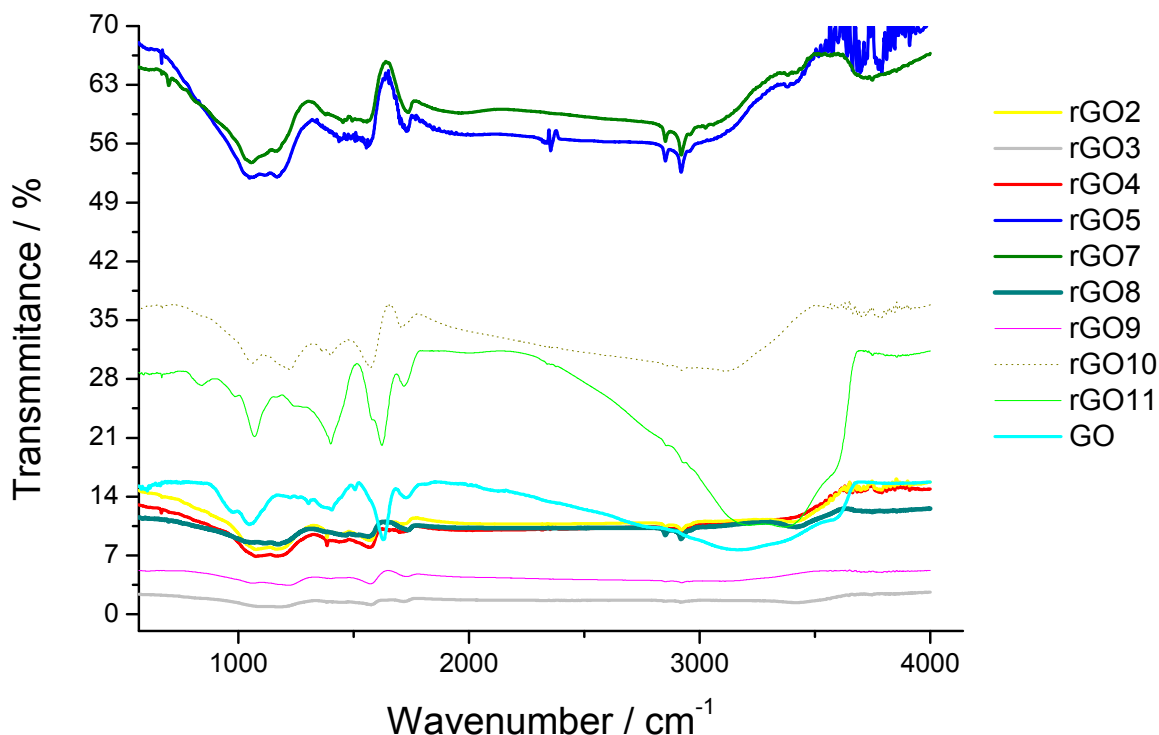
Na slici 4.7. prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO8. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Kod elektroda s masama $0,025 \text{ mg}$, $0,05 \text{ mg}$ i $0,1 \text{ mg}$ u polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna do $-0,2 \text{ V}$ nakon čega struja kontinuirano raste sa slabo izraženim strujnim vrhom s time da se kod mase $0,01 \text{ mg}$ ne uočava se strujni vrh. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je strujni vrh kod $0,2 \text{ V}$ nakon čega struja postiže konstantnu vrijednost. Elektroda s najmanjom masom pokazuje najmanje izražen porast struje iznad $-0,2 \text{ V}$. Također, što je masa uzorka rGO manja zabilježene su manje vrijednosti struje. Specifični kapacitet raste sa $22,54 \text{ F g}^{-1}$ na $50,31 \text{ F g}^{-1}$ u slučaju kad se masa smanjila sa $0,1 \text{ mg}$ na $0,01 \text{ mg}$.

4.1.2. Karakterizacija mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke

Tablica 4.1. Vrijednosti otpora sloja, R/Ω , debljine sloja, d/m , i električne provodnosti, $\kappa / S \text{ cm}^{-1}$, dobivene metodom četiri točke za rGO uzorke.

Uzorak	R/Ω	d/ m	$\kappa / S \text{ cm}^{-1}$
rGO2	104	$134 * 10^{-5}$	0,158
rGO3	213	$125 * 10^{-5}$	0,083
rGO4	439	$15 * 10^{-5}$	0,336
rGO5	314	$20 * 10^{-5}$	0,352
rGO6	230	$25 * 10^{-5}$	0,385
rGO7	266	$10 * 10^{-5}$	0,833
rGO8	440	$40 * 10^{-5}$	0,125
rGO9	2940	$12 * 10^{-5}$	0,063
rGO10	36460	$28 * 10^{-5}$	0,0022
rGO11	157000	$18 * 10^{-5}$	0,00078
GO	104000	$17 * 10^{-5}$	0,00125

4.1.3. Karakterizacija rGO uzoraka FT-IR spektroskopijom



Slika 4.8. FT-IR spektar za uzorke rGO i uzorak GO

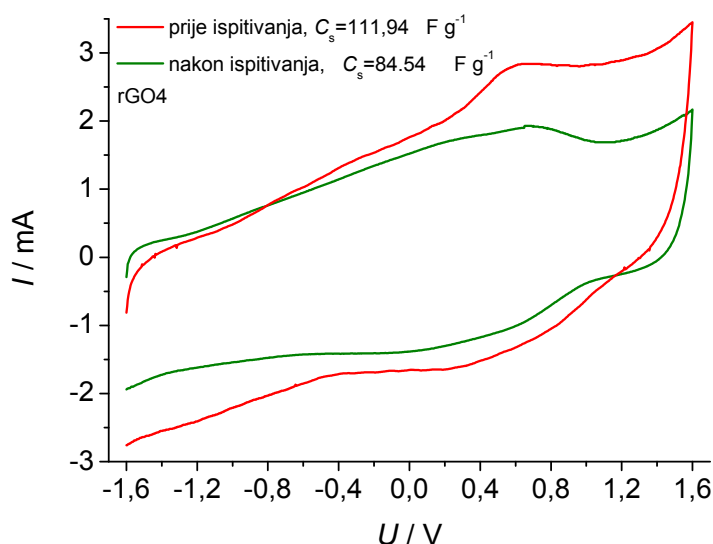
Slika 4.8. prikazuje FTIR spektar za uzorke rGO i uzorak GO. Kod FTIR spektra GO uočava se više apsorpcijskih vrpca. Široki apsorpcijski maksimum iznad 3000 cm^{-1} rezultat je rastezne vibracijske hidroksilne skupine (-OH), što ujedno dokazuje njezinu prisutnost. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za fenole, alkohole i vodu i najčešće se javlja u području od 3000 do 3650 cm^{-1} . Karakteristična vrpca na 1724 cm^{-1} odgovara vibraciji karbonilnih grupa (C=O), dok na 1627 cm^{-1} odgovara vibraciji C=C grupa u blizini kisikovih funkcionalnih skupina odnosno nesimetričnim C=C vibracijama. Rastezne vibracije -C-O veza uzrokuju apsorpcijske maksimume u obliku dubleta u području 950 - 1260 cm^{-1} . Karakteristični vrhovi za -C-O skupinu ukazuju na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO. Vrpca na 1395 cm^{-1} karakterističan je za etere.

Osim FTIR spektra GO na slici 4.8. prikazani su spektri rGO uzoraka. Uzorci rGO2–rGO8 se odnose na reducirani grafenov oksid uz korištenje reducens ELM, dok se uzorci rGO9–rGO11 odnose na uzorak koji je zagrijavan u autoklavu bez prisustva reducensa. Apсорpcijska vrpca

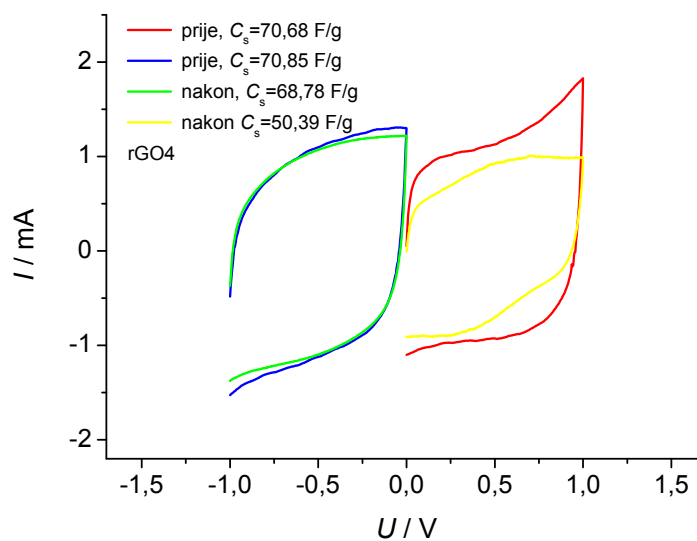
na oko 3200 cm^{-1} karakteristična je za vibraciju zaostalih hidroksilnih skupina. Vidljive su dvije vrpce oko $2864\text{-}2939\text{ cm}^{-1}$ koje su inače izražene kod ELM, što je dokaz da je ekstrakt lista masline zaostao u rGO uzorku. Apсорpcijska vrpca kod 1730 cm^{-1} odnosi se na vibracije (-C=O) u karboksilnim skupinama. C=C rastezne vibracije javljaju se u području $1600\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$. Vrpce zabilježene kod $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ za rGO odgovaraju C=C vezama unutar strukture rGO. Javlja se vrpca na 1395 cm^{-1} kao i kod GO što odgovara eterima. Vrpce oko 1000 cm^{-1} odnose se na C-O vezu. rGO9, rGO10 i rGO11 prikazuju iste karakteristične vrpce kao i uzorak GO.

4.2. KARAKTERIZACIJA SUPERKODENZATORA IZRAĐENOG OD ELEKTRODA S rGO UZORKOM

4.2.1. Ispitivanje superkondenzatora metodom cikličke voltametrije

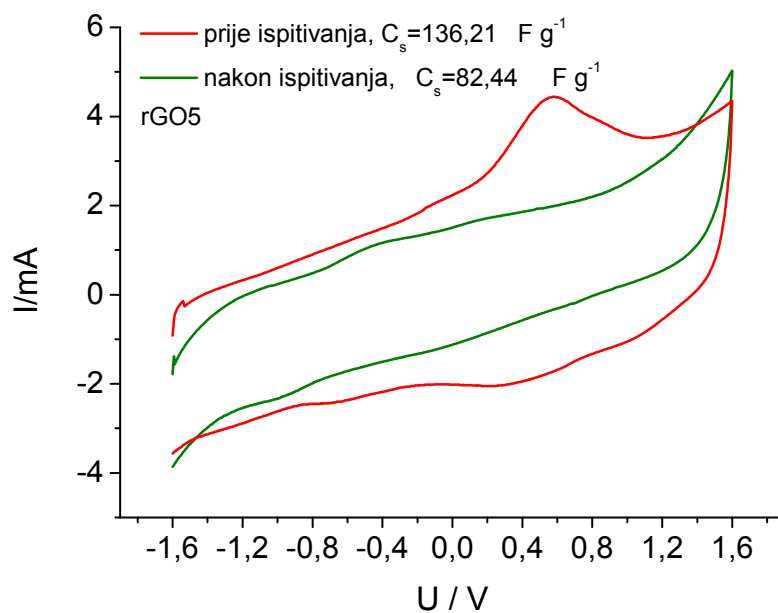


Slika 4.9. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator1* zabilježen prije i nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja u $0,5\text{ mol dm}^{-3}\text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $v = 50\text{ mV s}^{-1}$.

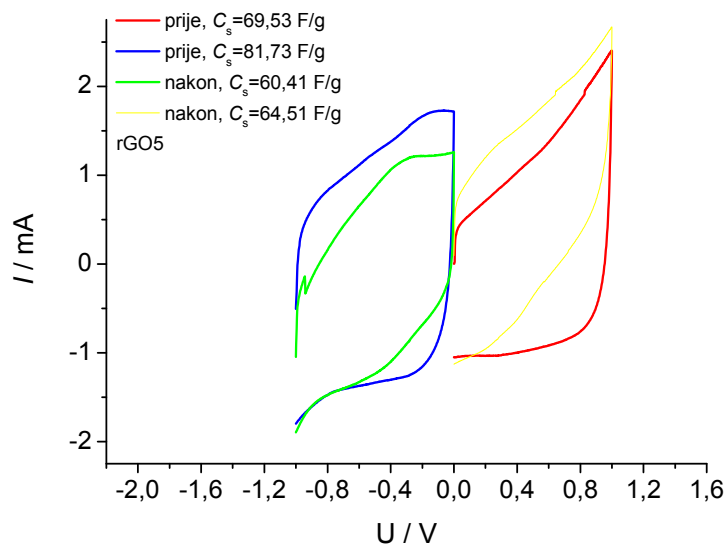


Slika 4.10. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator1* ispitan u različitim granicama prije i nakon 1000 ciklusa uzastopnih punjenja i pražnjenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Slika 4.9. prikazuje ciklički voltamogram za *Superkondenzator1* zabilježen tijekom polarizacije pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Ispitivanje superkondenzatora se provodilo u rasponu potencijala od $-1,6 \text{ V}$ do $1,6 \text{ V}$. Dobivene su visoke struje u širokom području potencijala s time da vrijednost struje kontinuirano raste te pokazuje strujni vrh pri $0,6 \text{ V}$ u polaznom dijelu cikličkog voltamograma. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma vrijednost struje također kontinuirano raste. Iz prikaza je također uočljivo da su struje manje nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Specifični kapacitet za *Superkondenzator1* prije ispitivanja iznosi, $111,94 \text{ F g}^{-1}$, a nakon ispitivanja $84,54 \text{ F g}^{-1}$. Nakon ispitivanja specifični kapacitet *Superkondenzator1* se smanjio. Slika 4.10. prikazuje ciklički voltamogram za *Superkondenzator1* u području potencijala od $-1 \text{ V} - 0 \text{ V}$ i od $0 \text{ V} - 1 \text{ V}$.



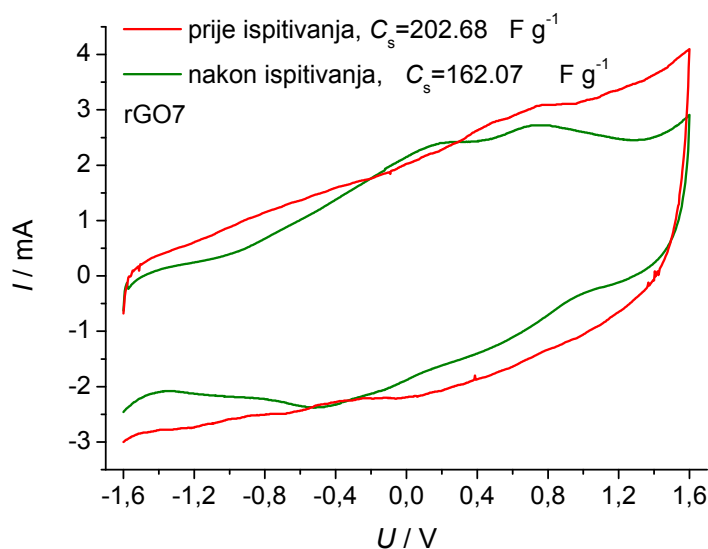
Slika 4.11. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator2* zabilježen prije i nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



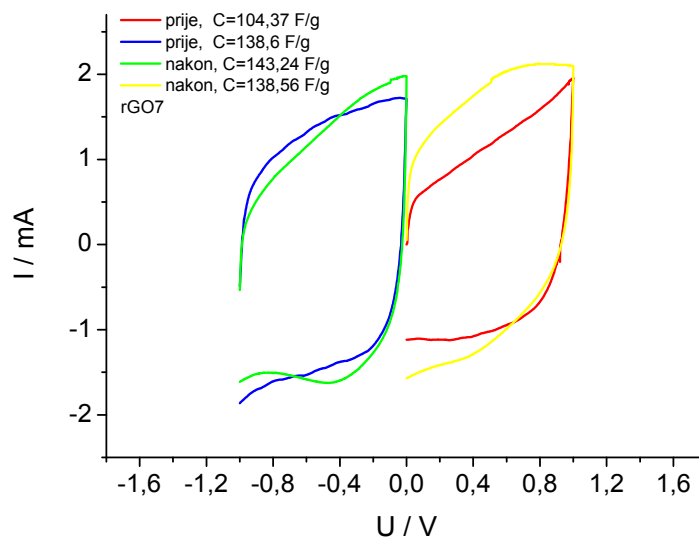
Slika 4.12. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator2* ispitan u različitim granicama prije i nakon 1000 ciklusa uzastopnih punjenja i pražnjenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Slika 4.11. prikazuje ciklički voltamogram zabilježen tijekom polarizacije za *Superkondenzator2* pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Ispitivanje superkondenzatora se provodilo u rasponu potencijala od $-1,6 \text{ V}$ do $1,6 \text{ V}$ gdje vrijednost struje ima kontinuirani blagi porast vrijednosti. Iznad potencijala $1,6 \text{ V}$ dolazi do nešto značajnijeg porasta struje. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma vrijednost struje također kontinuirano raste. Iz prikaza je također uočljivo da su struje manje nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Specifični kapacitet za *Superkondenzator2* prije ispitivanja iznosi $136,21 \text{ F g}^{-1}$, a nakon ispitivanja $82,44 \text{ F g}^{-1}$. Nakon ispitivanja specifični kapacitet *Superkondenzatora2* se smanjio.

Slika 4.12. prikazuje ciklički voltamogram za *Superkondenzator2* u području potencijala od -1 V do 0 V i od 0 V do 1 V .



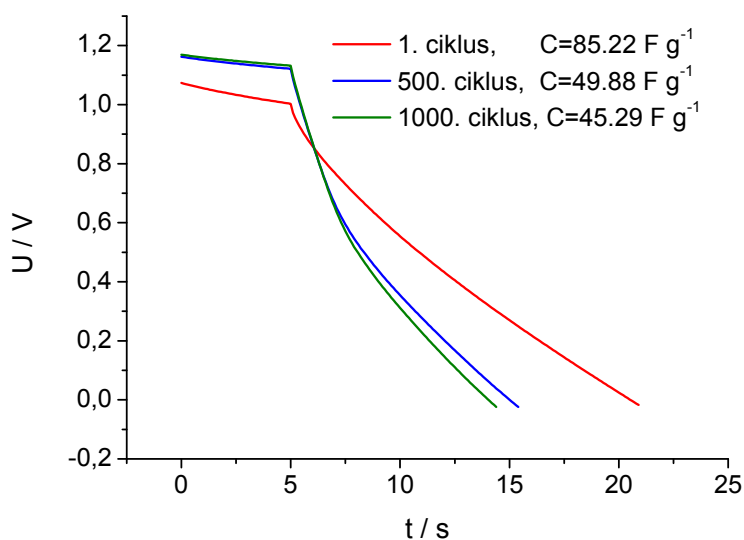
Slika 4.13. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator3* zabilježen prije i nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Slika 4.14. Ciklički voltamogram za *Superkondenzator3* ispitan u različitim granicama prije i nakon 1000 ciklusa uzastopnih punjenja i pražnjenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

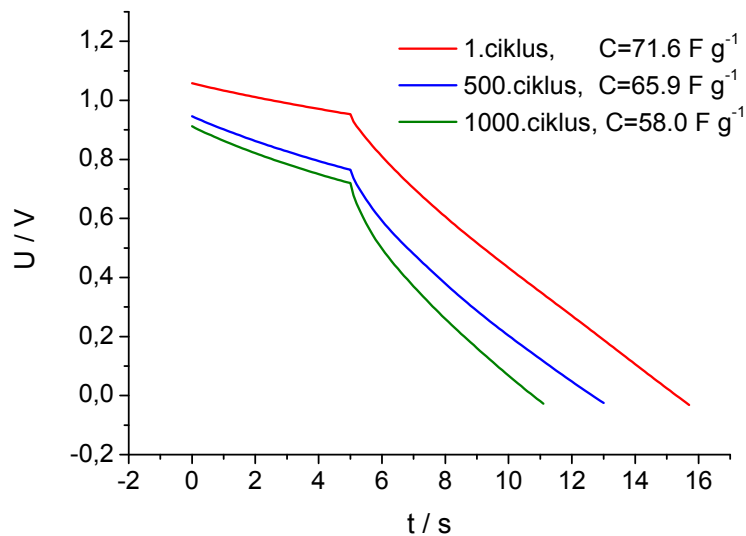
Slika 4.13. prikazuje ciklički voltamogram za *Superkondenzator3* zabilježen pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Ispitivanje superkondenzatora se provodilo u rasponu potencijala od $-1,6 \text{ V}$ do $1,6 \text{ V}$ te je dobiveno da vrijednost struje kontinuirano raste u polaznom dijelu cikličkog voltamograma. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma vrijednost struje također kontinuirano raste. Iz prikaza je također uočljivo da su struje manje nakon 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Specifični kapacitet za *Superkondenzator3* prije ispitivanja iznosi $202,68 \text{ F g}^{-1}$, a nakon ispitivanja $163,07 \text{ F g}^{-1}$. Nakon ispitivanja specifični kapacitet *Superkondenzatora3* se smanjio. Slika 4.14. prikazuje ciklički voltamogram za *Superkondenzator3* u području potencijala od $-1 \text{ V} - 0 \text{ V}$ i od $0 \text{ V} - 1 \text{ V}$.

4.2.2. Karakterizacija superkondenzatora metodom kronopotencimetrije



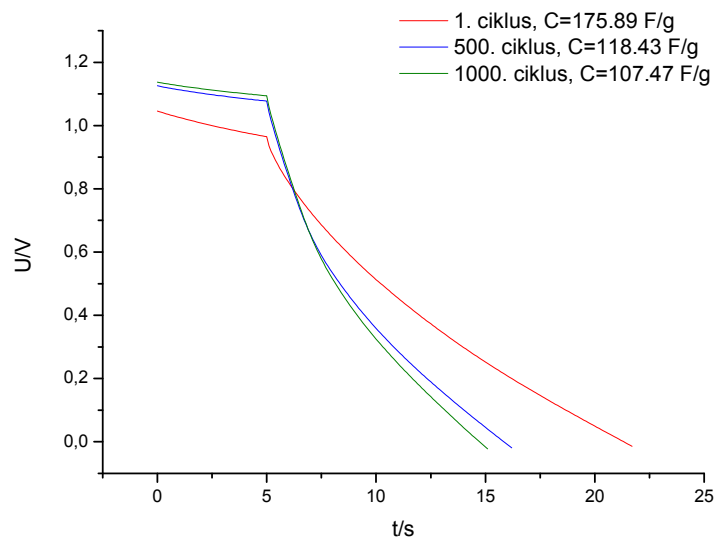
Slika 4.15. Ovisnost napona o vremenu zabilježen za razne cikluse pražnjenja uz $I_s = 5,36 A g^{-1}$ za *Superkondenzator1* izrađen od rGO4 u $0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4$, masa rGO nanesena na jednu elektrodu je iznosila 0,28 mg,

Na slici 4.15. prikazana je promjena napona u vremenu, odnosno kronopotencimetrijski odziv tijekom procesa pražnjenja *Superkondenzator1*. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora provedeno je u rasponu potencijala od 1,2 V. Prilikom punjenja superkondenzatora napon kontinuirano raste, a prilikom pražnjenja napon kontinuirano pada. Na slici 4.15. se vidi da vrijeme pražnjenja pada sa povećanjem broja ciklusa. Izračunati su specifični kapaciteti za 1., 500., 1000. ciklus i vidi se kako porastom ciklusa pražnjenja, specifični kapaciteti padaju.



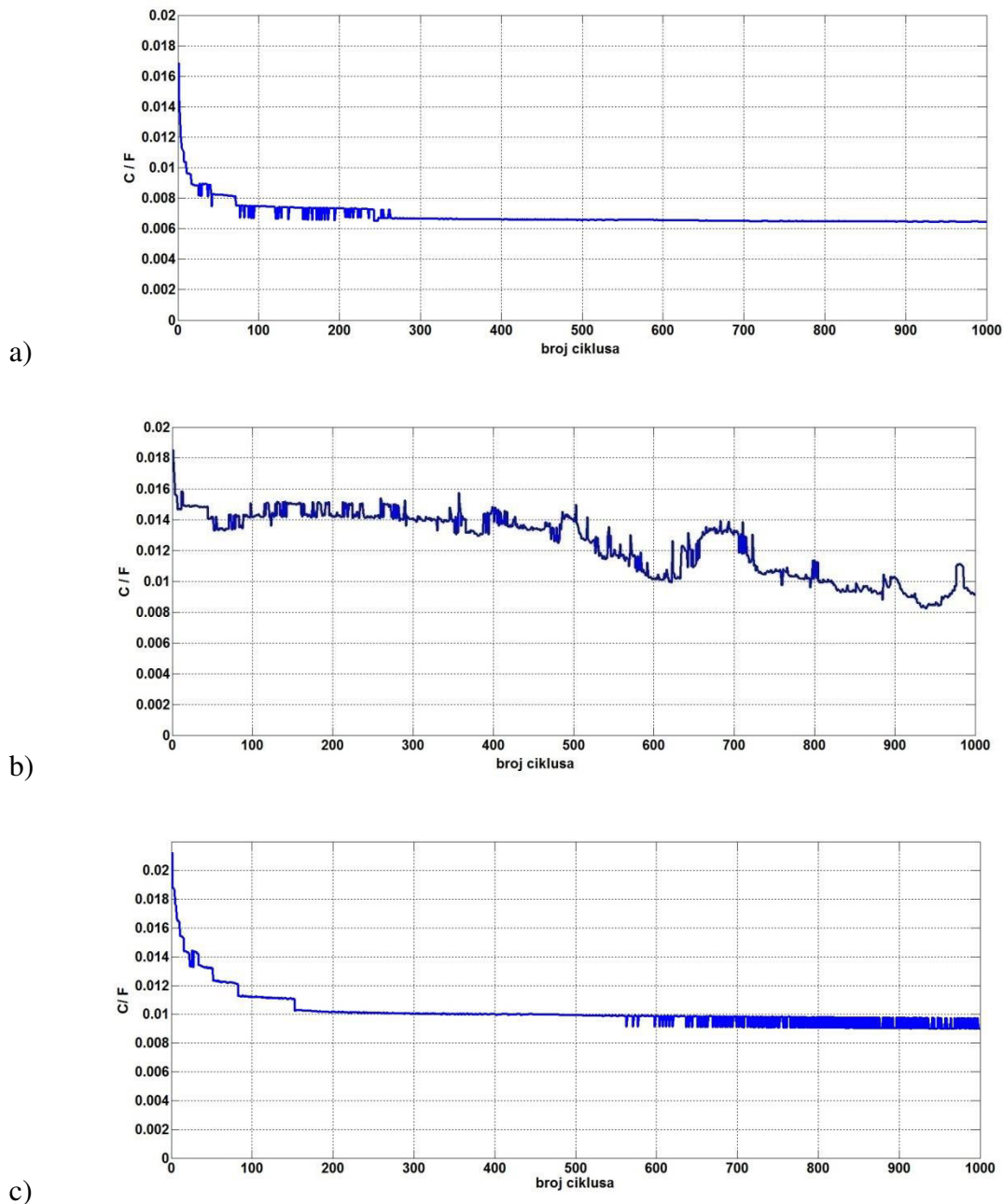
Slika 4.16. Ovisnost napona o vremenu zabilježen za razne cikluse pražnjenja uz $I_s = 6,67 \text{ A g}^{-1}$, za *Superkondenzator2* izrađen od rGO5 u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, masa rGO nanosena na jednu elektrodu je iznosila $0,30 \text{ mg}$.

Na slici 4.16. prikazana je promjena napona u vremenu, odnosno kronopotenciometrijski odziv tijekom procesa pražnjenja *Superkondenzatora2*. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora provedeno je u rasponu potencijala od $1,2 \text{ V}$. Prilikom punjenja superkondenzatora napon kontinuirano raste, a prilikom pražnjenja napon kontinuirano pada. Na slici se vidi da vrijeme pražnjenja pada sa povećanjem broja ciklusa. Izračunati su specifični kapaciteti za 1., 500., 1000. ciklus i vidi se kako porastom ciklusa, specifični kapaciteti padaju.



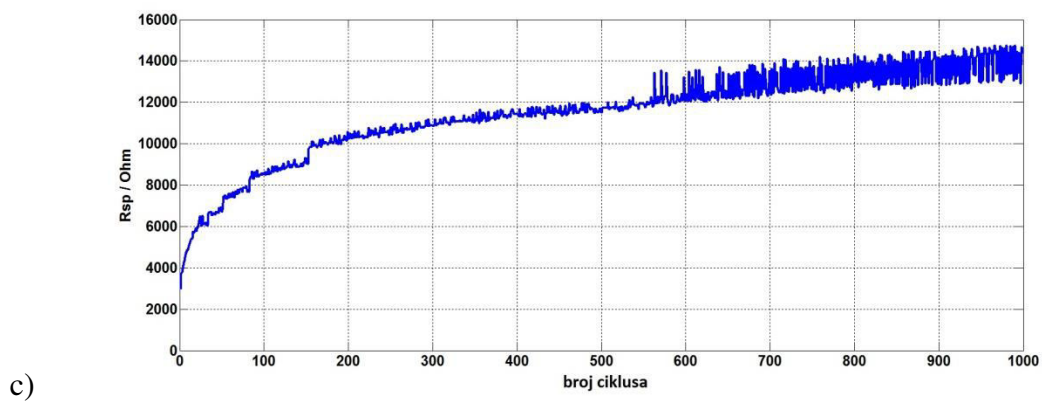
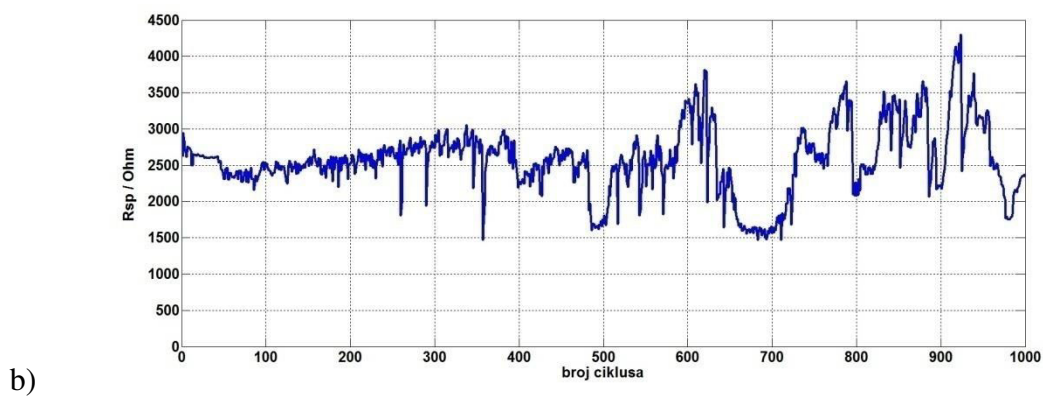
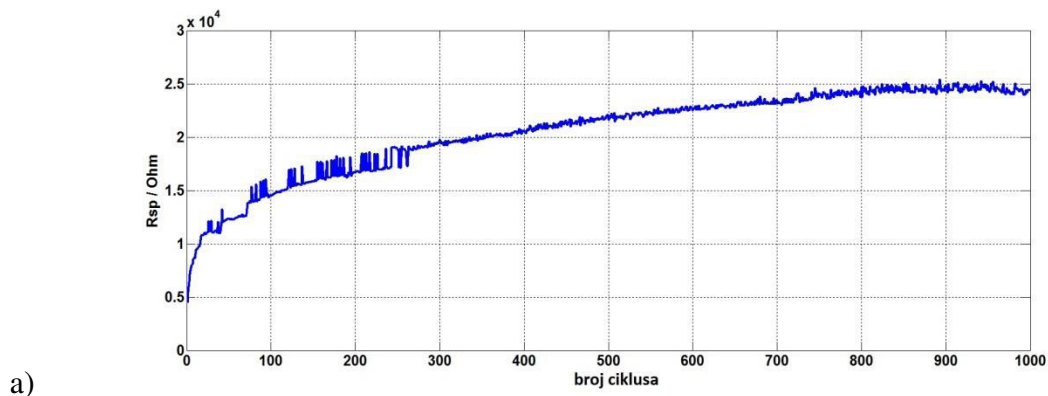
Slika 4.17. Ovisnost napona o vremenu zabilježen za razne cikluse pražnjenja uz $I_s = 10,53 \text{ A g}^{-1}$ za *Superkondenzator3* izrađen od rGO7 u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, masa rGO nanosena na jednu elektrodu je iznosila $0,19 \text{ mg}$

Na slici 4.17. prikazana je promjena napona u vremenu, odnosno kronopotenciometrijski odziv tijekom procesa pražnjenja za *Superkondenzator3*. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora provedeno je u rasponu napona od $1,2 \text{ V}$. Prilikom punjenja superkondenzatora napon kontinuirano raste, a prilikom pražnjenja napon kontinuirano pada. Na slici se vidi da vrijeme pražnjenja pada sa povećanjem broja ciklusa pražnjenja. Izračunati su specifični kapaciteti za 1., 500., 1000. ciklus i vidi se kako porastom ciklusa, specifični kapaciteti padaju.



Slika 4.18. Promjena kapaciteta superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za a) *Superkondenzator1*, b) *Superkondenzator2* i c) *Superkondenzator3*

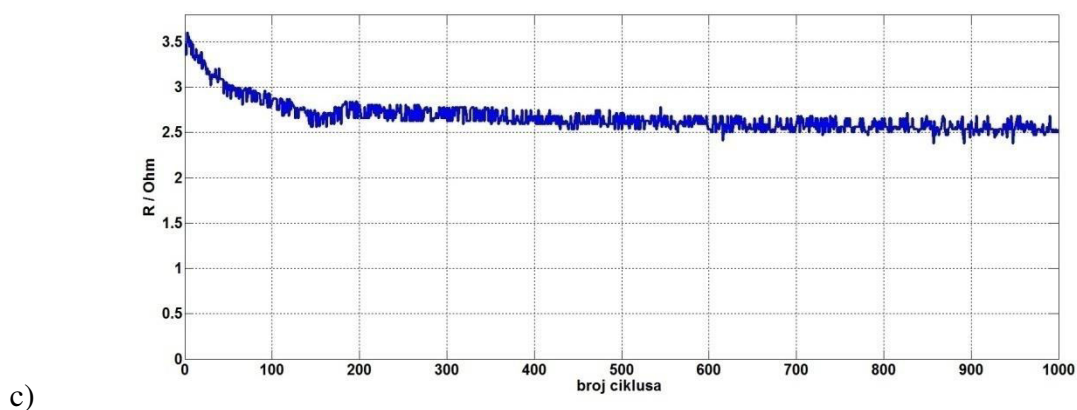
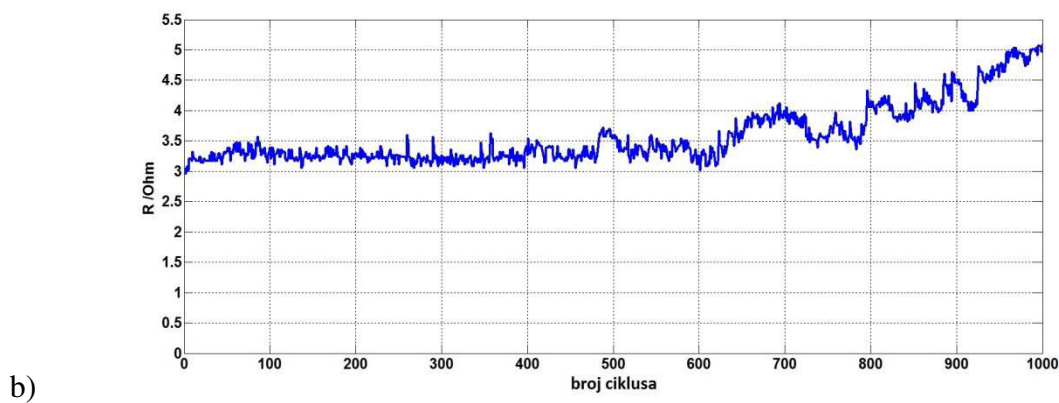
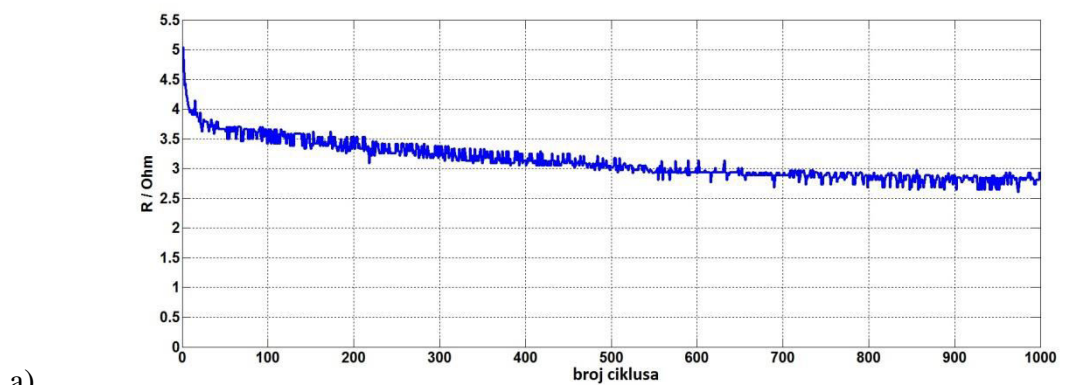
Tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora praćena je promjena kapaciteta s brojem ciklusa (Slika 4.18.). U slučaju *Superkondenzatora1* i *Superkondenzatora3* tijekom prvih 100 ciklusa kapacitet naglo pada te se nakon toga uspostavlja gotovo konstantna vrijednost kapaciteta. U slučaju *Superkondenzatora2* dobiven je ukupni pad kapaciteta uz skokovite promjene s porastom broja ciklusa.



Slika 4.19. Promjena otpora samopražnjenja superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za a) *Superkondenzator1*, b) *Superkondenzator2* i c) *Superkondenzator3*

Tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora praćena je promjena otpora samopražnjenja s brojem ciklusa (Slika 4.19.). Kod *Superkondenzator1* i *Superkondenzator3* otpor samopražnjenja raste sa povećanjem broja ciklusa, dok kod

Superkondenzatora2 otpor samopražnjenja varira s povećanjem broja ciklusa odnosno dolazi do skokovitih promjena otpora.



Slika 4.20. Promjena unutarnjeg otpora superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za a) *Superkondenzator1*, b) *Superkondenzator2* i c) *Superkondenzator3*

Tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora praćena je promjena unutarnjeg otpora s brojem ciklusa (Slika 4.20.). U slučaju *Superkondenzatora1* i *Superkondenzatora3* sa porastom broja ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do pada unutarnjeg otpora superkondenzatora, dok kod *Superkondenzatora2* javljaju se skokovite promjene unutarnjeg otpora sa porastom broja ciklusa te nakon 600 ciklusa počinje rasti unutarnji otpor s brojem ciklusa.

5. RASPRAVA

Grafen je moguće dobiti različitim postupcima, a koji od navedenih postupaka će biti korišten ovisit će o željenoj kvaliteti te o količini grafena koja se želi proizvesti. Jedan od značajnih metoda proizvodnji grafena je kemijska sinteza iz grafita kao prekursora. Većina problematike vezane uz ovaj postupak odnosi se na redukciju grafenova oksida (GO) koja se provodi kemijskim, elektrokemijskim i termalnim postupcima [30].

U ovom radu provedena je hidrotermalna redukcija grafenova oksida u prisustvo ekstrakta lista masline (ELM). Fenolni spojevi prisutni u ekstraktu lista masline zbog niskog oksidacijskog potencijala mogu lako otpustiti elektrone pa ih je moguće upotrijebiti kao redukcijsko sredstvo. Iako imaju nižu djelotvornost u odnosu na klasične reducense poput NaBH_4 ili hidrazin-hidrata, [31] fenolni spojevi su ekološki prihvatljivi i lako su dostupni što može biti od posebnog značaja u slučaju sinteze većih količina reduciranog grafenova oksida. Osim toga fenolni spojevi se generiraju u nekim proizvodnim procesima poput proizvodnje maslinovog ulja gdje se javljaju problemi vezani uz njihovo zbrinjavanje [32]. Stoga bi korištenje ovih spojeva u procesu redukcije grafenova oksida moglo imati višestruke pozitivne efekte.

Hidrotermalna redukcija provodi se u zatvorenom sustavu kod povišenih temperatura i tlakova. Provodi se u vodenom mediju, međutim sintezu je također moguće provoditi i u ostalim otapalima i u tom slučaju metoda se naziva solvotermalna sinteza. Sam tijek sinteze ovisit će o fizikalno-kemijskim svojstvima otapala, tlaku i temperaturi. Općenite prednosti hidrotermalnog/solvotermalnog postupka su činjenice da se sinteza provodi u zatvorenom sustavu pri čemu ne dolazi do otpuštanja reakcijskih produkata u okolinu što je ekološki prihvatljivo, a uz to metoda omogućava dimenzijsku i morfološku kontrolu nano čestica. Parametar koji se kontrolira je temperatura, a o temperaturi te o napunjenosti reaktora ovisit će tlak koji se razvija u reaktoru [17].

U slučaju kad se otopina GO zagrijava u hidrotermalnom postupku dolazi do spontane redukcije GO. Ako je pri tome koncentracija GO veća od 1 mg ml^{-1} , listovi GO, odnosno reduciranog GO (rGO) u uvjetima hidrotermalne sinteze formiraju hidrogel. Iz literature je poznato da će formiranje hidrogela ovisiti o pH vrijednosti, a isto tako je poznato da je u strukturu hidrogela moguće ugraditi čestice metala ili metalnih oksida koji se prethodno dodaju u reaktor ili se formiraju in-situ tijekom reakcije [17].

Cilj ovog rada je bio dokazati pozitivan učinak fenolnih spojeva na stupanj redukcije grafenovog oksida te sintetizirati hidrogel koji se može upotrijebiti u izradi superkondenzatora.

Sinteza je provedena kod raznih pH vrijednosti, korištene su različite količine ELM, a isto tako sinteza je provedena na dvije različite temperature. ELM koji je upotrijebljen u ovom radu nalazio se u komercijalnim kapsulama koje se koriste za prehranu i sadrže punilo pa je sinteza provedena bez izdvajanja punila i s izdvajanjem punila.

5.1. KARAKTERIZACIJA DOBIVENIH RGO UZORAKA

Da bi se utvrdilo da je tijekom hidrotermalne sinteze došlo do uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina, određena je električna provodnost za sve dobivene uzorke (tablica 4.1.). Iz dobivenih rezultata uočava se da je električna provodnost varirala u granicama od $0,833-0,00078 \text{ S cm}^{-1}$. Može se zaključiti da uz ELM električna provodnost raste. Tako se vidi da veliku električnu provodnost pokazuje uzorak rGO6 što ukazuje na visok stupanj redukcije, dok najmanju provodnost pokazuje uzorak GO. Najmanju električnu provodnost pokazuje GO, zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina te velikog udjela sp^3 hibridiziranog ugljika. Od rGO uzoraka najmanju provodnost pokazuju uzorci dobiveni bez prisustva ELM (rGO9, rGO10, rGO11) te uzorci rGO2 i rGO3. U uzorku rGO2 i rGO3 prisutno je punilo koje smanjuje električnu provodnost. Sa smanjenjem pH, provodnost uzorka pada, osim kod rGO7 koji odstupa i pokazuje veliku provodnost što može biti posljedica eksperimentalne pogreške. Osim toga, kod većeg dodatka ELM, nešto je veća provodnost u usporedbi s manjim dodatkom, ali ne značajno.

Električna provodnost zabilježena za sve rGO uzorke je manja u usporedbi s vrijednostima dobivenim kod klasične sinteze [39]. Filmovi svih uzoraka su priređeni filtracijom hidrogela preko Büchnerovog lijevka uz korištenje vakuum sisaljke. S obzirom na dobivene rezultate očito je da tijekom formiranja filma zaostaje zrak među listovima rGO što je posljedica početne strukture hidrogela. Hidrogel sadrži 3% grafena i 97% vode pa uslijed djelovanja vakuuma ne dolazi do formiranja guste slagaline listova rGO kao kod uzoraka dobivenih klasičnom sintezom [33], već među listovima zaostaje zrak. Prisutnost zraka među listovima rGO smanjuje električnu provodnost uzorka pa su stoga manje vrijednosti električne provodnosti dobivene u slučaju hidrogela.

Korištenjem FTIR spektroskopije uspoređena je struktura GO i rGO. Na slici 4.8. se uočava da vrpce karakteristične za kisikove funkcionalne skupine koje su prisutne kod GO nisu u potpunosti uklonjene kod rGO. Kod GO izražena je vrpca koja odgovara hidroksilnim skupinama što ukazuje na njihovu prisutnost u strukturi GO, ali također može ukazati na visok udio vlage u uzorku. Naime, poznato je da su uzorci GO higroskopi [34]. Ista vrpca je izražena kod rGO11 uzorka što znači da je kod njega postignut nizak stupanj redukcije. Kod GO se također javlja vrpca kod 1627 cm^{-1} , karakteristična za C=C vezu u blizini kisikovih funkcionalne skupine, dok kod ostalih uzoraka ova vrpca nije uočena. U dosadašnjim istraživanjima je također pokazano da se redukcijom GO ova vrpca uklanja [35]. Kod rGO uzoraka se uočava drugačiji omjer između vrpce kod 1040 cm^{-1} i vrpce koja se javlja kod otprilike 1395 cm^{-1} što također može ukazati da je došlo do redukcije GO [39]. Za uzorak rGO dobivena je vrpca u području $1165\text{--}1195\text{ cm}^{-1}$ i vrpca u području $1560\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ koje nisu prisutne kod GO. Dobiveni rezultati također ukazuju da su u uzorcima rGO zaostale vrpce karakteristične za ELM [39] kod $2964\text{--}2939\text{ cm}^{-1}$ što znači da ELM nije u potpunosti uklonjen tijekom ispiranja uzorka.

Iz rezultata dobivenih FTIR spektroskopijom može se zaključiti da je tijekom redukcije GO došlo do promjene u strukturi grafena, međutim kisikove funkcionalne skupine nisu u potpunosti uklonjene. Kod uzorka rGO11 koji je tretiran hidrotermalnim postupkom bez prisustva ELM zabilježen je spektar sličan spektru GO što je u skladu s vrijednostima dobivenim za električnu provodnost.

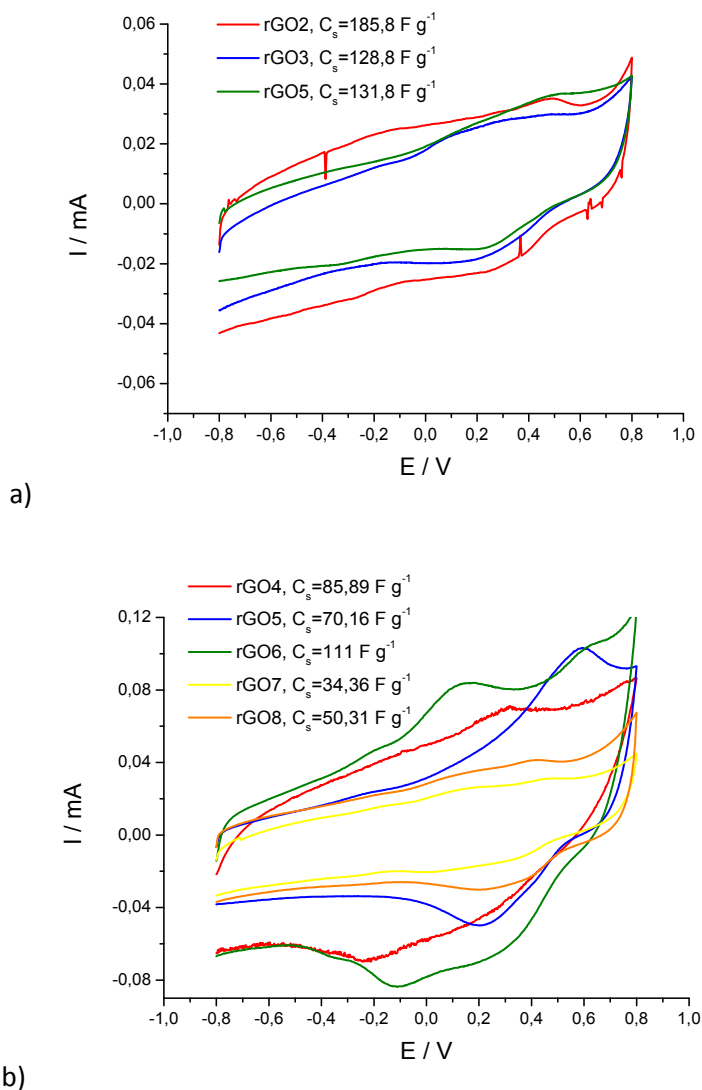
Metodom cikličke voltametrije okarakterizirana su kapacitivna svojstva elektroda s rGO uzorcima što je prikazano na slikama 4.1.-4.7. Kod svih elektroda zabilježene su visoke struje u širokom području potencijala što je karakteristika materijala koji pokazuju dobra kapacitivna svojstva [36]. Dobivene struje su posljedica nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja. Međutim, nije dobiveno idealno kapacitivno ponašanje koje je prikazano na slici 2.27. Dobiveni odzivi variraju ovisno o vrsti rGO i količini uzorka koji je nanesen na elektrodu.

Tablica 5.1. Specifični kapaciteti, $C_s/ F g^{-1}$, uzoraka rGO dobivenih pri različitim uvjetima sinteze koji se odnose na prisustvo punila i pH vrijednost otopine za sintezu, masa uzorka nanosena na elektrodu iznosila je 0,0025 mg.

Naziv hidrogela	m (ELM)	pH	punilo	temperatura	$C_s/ F g^{-1}$ m=0,0025 mg
rGO2.	0,28 g	10	DA	1h -50°C 5h -120°C	185.8
rGO3.	0,28 g	7	DA	1h -50°C 5h -120°C	128.8
rGO5.	0,28 g	7	NE	1h -50°C 5h -120°C	131.8

Tablica 5.2. Specifični kapaciteti, $C_s/ F g^{-1}$, uzoraka rGO dobivenih pri različitim uvjetima sinteze koji se odnose na masu dodanog ELM, pH vrijednost otopine za sintezu i temperaturu, masa uzorka nanosena na elektrodu iznosila je 0,01 mg.

Naziv hidrogela	m (ELM)	pH	punilo	temperatura	$C_s/ F g^{-1}$, m=0,01 mg
rGO4.	0,28 g	10	NE	1h -50°C 5h -120°C	85,89
rGO5.	0,28 g	7	NE	1h -50°C 5h -120°C	70.16
rGO6.	2,8 g	10	NE	1h -50°C 5h -120°C	111,00
rGO7.	0,28 g	3	NE	1h -50°C 5h -120°C	34,36
rGO8.	0,28 g	3	NE	1h -50°C 5h -180°C	50,31



Slika 5.1. Prikaz cikličkih voltamograma za različite rGO uzorke čija masa je iznosila a) 0,0025 mg i b) 0,01 mg

Na slici 5.1. a) prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s rGO2, rGO3, rGO5 uzorcima čija masa je iznosila 0,0025 mg koji su priređeni kod različitih pH vrijednosti te u prisustvu i bez prisustva punila. Specifični kapaciteti i uvjeti sinteze uzorka prikazani su u tablici 5.1. Najveće struje prikazuje rGO2 (pH=10), a samim time i veće specifične kapacitete u usporedbi s rGO3 (pH=7) uz prisutnost punila, što znači da pri većim pH vrijednostima, veći je i specifični kapacitet. Usporedbom rGO3 i rGO5, priređenih kod istog pH (pH=7), ali sa i bez punila vidi se da veće kapacitete ima rGO5, koji ne sadrži punilo.

Na slici 5.1. b) prikazani su ciklički voltamogrami rGO4, rGO5, rGO6, rGO7, rGO8 koji su dobiveni kod različitih pH vrijednosti, masa ELM i temperature (Tablica 5.2.). rGO4 (pH=10) pokazuje veće struje i veće specifične kapacitete nego rGO5 (pH=7) i rGO7 (pH=3). Sa smanjenjem pH vrijednosti, smanjuju se i specifični kapaciteti u troelektrodnom sustavu. Ovi uzorci ne sadrže punilo i u usporedbi sa slikom 5.1. a) pokazuju duplo veće struje što je povezano s većom masom rGO uzorka koji se ispituje. Uzorak rGO6 daje veće kapacitete nego rGO4 zato što je sinteza provedena uz veću masu ELM što poboljšava stupanj redukcije. Sa povećanjem temperature hidrotermalne sinteze dobiveni su veći specifični kapaciteti.

Porast struje kod visokih potencijala i formiranje strujnog vrha posljedica je redoks reakcije kisikovih funkcionalnih skupina što znači da grafen osim kapacitivnog ponašanja, nabijanja dvosloja, pokazuje pseudokapacitivna svojstva. Dobiveni vrhovi i porast struje mogu biti, također, posljedica redoks reakcije zaostalog ELM. Kod debljih slojeva se većinom javlja porast struje kod visokih potencijala, što nije zapaženo kod tanjih slojeva.

Iz podataka dobivenih u cikličkoj voltametriji moguće je odrediti vrijednosti specifičnih kapaciteta prema relaciji (5.1.):

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I dE}{2vm(E_1-E_2)} \quad (5.1.)$$

gdje je C_s , $F g^{-1}$, specifični kapacitet, I je struja, A, E_1 je početni potencijal, V, E_2 je konačni potencijal, V, v je brzina promjene potencijala, $V s^{-1}$, m je masa rGO, g.

Dobivene vrijednosti C_s prikazane su na slikama 4.1 - 4.7. te u tablici 5.1. i 5.2. Uočava se da C_s raste sa smanjenjem količine nanesenog uzorka. Očito je da je kod manjih količina uzorka površina uzorka rGO lakše dostupna za elektrolit te je olakšano nabijanje/izbijanje elektrokemijskog dvosloja pa se postižu veće vrijednosti C_s . Veće vrijednosti C_s su dobivene kod rGO uzorka priređenih kod veće pH vrijednosti. To je posljedica većeg stupnja redukcije GO s porastom pH vrijednosti [37] i u skladu je s dosadašnjim rezultatima dobivenim kod klasične sinteze rGO u prisustvu ELM [39]. U slučaju kad je rGO uzorak priređen uz veću količinu ELM dobiveni su nešto veći kapaciteti, ali ne značajno. U slučaju kad je tijekom sinteze dodavan ELM s punilom očekuje se da je punilo zaostalo u uzorku rGO. Iz vrijednosti C_s za rGO3 i rGO4 može se zaključiti da prisustvo punila nije značajno utjecalo na dobivenu vrijednost.

5.2. KARAKTERIZACIJA SUPERKONDENZATORA IZRAĐENOG OD ELEKTRODA S RGO UZORKOM

Kod izrade superkondenzatora, dobiveni hidrogelovi imaju značajnu prednost u odnosu na ostale aktivne materijale zato što pokazuju izrazito veliku specifičnu aktivnu površinu i zato što je moguće prirediti superkondenzator bez sušenja uzorka. Sušenjem se mogu izgubiti dobra kapacitivna svojstva jer dolazi do aglomeracije grafenskih listova.

Kod nekih hidrotermalnih sinteza nisu formirani hidrogelovi, već je dobivena suspenzija sa većim komadima rGO. Uočeno je da hidrogel nastaje otežano u prisustvu velikih količina ELM (rGO6) i punila (rGO3) te je isto tako uočeno da mehanička stabilnost hidrogela raste kod većih temperatura.

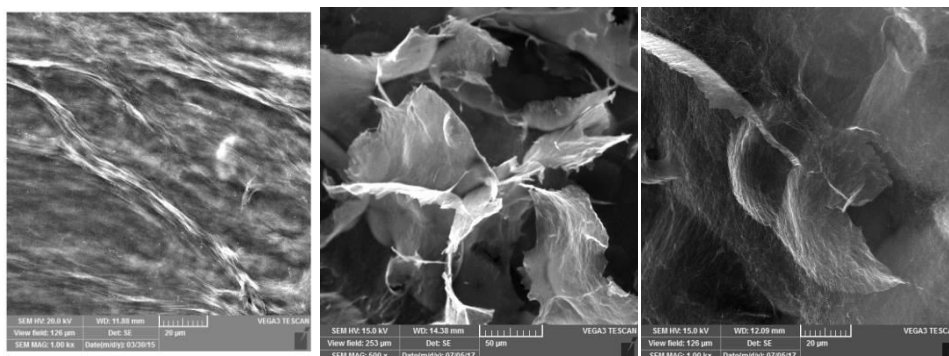
Uzorci rGO4, rGO5 i rGO7 korišteni su u izradi superkondenzatora (*Superkondenzator1*, *Superkondenzator2* i *Superkondenzator3*). Dobiveni superkondenzatori su ispitani metodom cikličke voltametrije, a osim toga provedeno je 1000 uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja da bi se detaljnije utvrdila svojstva superkondenzatora. Vrijednosti C_s dobivene iz cikličkog voltamograma za dvoelektrodni sustav su veće u odnosu na vrijednosti dobivene tijekom ispitivanja uzoraka u troelektrodnom sustavu. Međutim, u dvoelektrodnom sustavu se očekuje niža vrijednost specifičnog kapaciteta s obzirom da se u dvoelektrodnom sustavu ukupni kapacitet superkondenzatora računa prema relaciji (5.2.):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5.2.)$$

Gdje je C ukupni kapacitet superkondenzatora, C_1 kapacitet jedne elektrode, a C_2 kapacitet druge elektrode. U navedenoj relaciji C će biti duplo manji od kapaciteta pojedine elektrode.

Veći kapaciteti u dvoelektrodnom sustavu (slika 4.9.; 4.11.; 4.13.), 111-202 F g⁻¹, u odnosu na kapacitete dobivene za troelektrodni sustav (slika 4.1.-4.7.), 30-185 F g⁻¹, posljedica su pripreme elektrode. Naime, kod ispitivanja u troelektrodnom sustavu hidrogel je osušen, odnosno preveden u aerogel, pri čemu je najvjerojatnije došlo do aglomeracije listova grafena i smanjenja specifične površine. Naknadnim otapanjem uzorka u N-metilpirolidonu (NMP), listovi rGO očito nisu u potpunosti razdvojeni. Disperzija rGO u NMP je nanosena na površinu staklastog ugljika te je sušenjem uklonjeno NMP. U ovom postupku je također moglo doći do dodatne aglomeracije i smanjenja površine (slika 5.2.a). Kod ispitivanja u

dvoelektrodnom sustavu uzorak hidrogela je uronjen u otopinu Na_2SO_4 te je kao takav nanesen na površinu staklastog ugljika i korišten u izradi superkondenzatora. S obzirom da uzorak nije sušen nije došlo do aglomeracije te su zbog velike površine dobivene velike vrijednosti specifičnog kapaciteta. Porozna struktura koja karakterizira rGO uzorak dobiven u ovom radu prikazana je na slici 5.2.b Zbog razvijanja plina tijekom sinteze na uzorku se mogu uočiti ispupčenja 5.2.c.



Slika 5.2. SEM snimka rGO uzorka dobivenog a) klasičnom sintezom [40] i b) i c) rGO uzorka dobivenog hidrotermalnim postupkom kod različitih povećanja

Dobiveni rezultati također ukazuju da je najveći kapacitet zabilježen kod uzorka rGO7 (*Superkondenzator3*) što nije bio slučaj prilikom ispitivanja u troelektrodnom sustavu. Iz literature je poznato da količina razvijenog CO_2 tijekom redukcije ovisi o pH vrijednosti [17] i da će se veća količina plina razviti kod nižih pH vrijednosti što će povećati poroznost hidrogela. Stoga bez obzira što je kod niže pH vrijednosti postignut niži stupanj redukcije rGO, poroznost sloja je veća i zbog toga su dobivene veće vrijednosti specifičnih kapaciteta.

S obzirom da odziv sloja nije u potpunosti reverzibilan kad se ispitivanje provodi u užim granicama napona dobivaju se manje vrijednosti C_s .

Tijekom procesa punjenja/pražnjenja uz struje koje su se kretale u granicama od 5,36-10,53 A g^{-1} praćen je odziv napona. S obzirom da rGO nije sušen prije ispitivanja nije bilo moguće precizno odrediti masu aktivnog materijala, već je količina rGO hidrogela procijenjena vizualno, a precizna masa je određena nakon ispitivanja i kretala se u granicama od 0,19-0,30 mg. Zbog toga postoje razlike u strujama kod kojih je provođeno punjenje i pražnjenje. Napon kontinuirano pada tijekom pražnjenja što je karakteristika superkondenzatora. Nije dobivena u potpunosti linearna ovisnost i to najvjerojatnije zbog odvijanja redoks reakcija koje su također zabilježene u cikličkom voltamogramu gdje dolazi do formiranja strujnih vrhova.

Specifični kapaciteti dobiveni iz kronopotencimetrije (slika 4.15., 4.16, 4.17.) odgovaraju specifičnim kapacitetima dobivenim iz cikličkih voltamograma za uzorke ispitane u užim granicama napona (slike 4.10., 4.12., 4.14.) i kretale su se od 175-45 F g⁻¹. Iz relacije (2.2.) moguće je izračunati energiju pojedinog superkondenzatora pa su tako za *Superkondenzator1* dobivene energije iznosile 32,61- 61,36 kW s kg⁻¹, za *Superkondenzator2* 41,76-51,55 kW s kg⁻¹, te za *Superkondenzator3* 77,37-127,36 kW s kg⁻¹ što su znatno veće vrijednosti u odnosu na one dobivene klasičnom pripremom rGO [40].

Za sve ispitane superkondenzatore praćena je promjena kapaciteta (slika 4.18.), otpora samopražnjenja (4.19.) i unutarnjeg otpora (slika 4.20.). U slučaju *Superkondenzatora1* i *Superkondenzatora3* kapacitet se mijenja unutar prvih sto ciklusa, a nakon toga ostaje gotovo konstantan pa iz toga proizlazi da bi priređeni superkondenzatori mogli podnijeti znatno veći broj punjenja/pražnjenja što se i očekuje u idealnom slučaju. Nagli pad kapaciteta na početku može se objasniti time da potencijal pojedine elektrode u početku ispitivanja nije stabilan, a samim time varira i C_s . Nakon što je potencijal stabiliziran uspostavlja se konstantna vrijednost C_s . U slučaju *Superkondenzatora2* kapacitet kontinuirano pada bez naglih promjena uz zabilježene šumove koji su posljedica izvedbe eksperimenta.

Unutarnji otpor pada s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja kod *Superkondenzatora1* i *Superkondenzatora3*. Takvo ponašanje se inače zapaža tijekom ispitivanja superkondenzatora [38] i može objasniti time da ioni s vremenom lakše putuju kroz separator jer se uspostavljaju stabilni kanali za njihov prolaz, ali isto tako uspostavlja se bolji kontakt između podloge staklastog ugljika i hidrogela. Slično kao u slučaju kapaciteta najveća promjena se dogodi u prvih 100 ciklusa. U slučaju *Superkondenzatora2* nije dobivena značajna promjena na početku ispitivanja, već otpor raste nakon 600 ciklusa.

Otpor samopražnjenja također ima najznačajniji porast unutar prvih 100 ciklusa što se povezuje sa stabilizacijom procesa koji se odvijaju na elektrodi. Otpor samopražnjenja određuje se iz promjene napona kad je kondenzator napunjen i ostavljen pri otvorenom krugu. Napon se može smanjiti ako na mjestima postoje lokalni kratki spojevi ili ako u otopini postoji tvar koja može reagirati na elektrodi. Najčešće se kisik prisutan u elektrolitu reducira na elektrodi, ali isto tako s elektrodom mogu reagirati nečistoće prisutne u sustavu. Očito je da nakon 100 ciklusa dolazi do stabilizacije odnosno da se kisik iscrpio, a nečistoće su ireverzibilno reagirale. Iz navedenog razloga s vremenom dolazi do porasta napona

samopražnjenja. U slučaju *Superkondenzatora2* nije dobivena značajna promjena već samo do izražaja dolaze šumovi.

6. ZAKLJUČAK

- U hidrotermalnom postupku moguće je dobiti hidrogel rGO s time da mehanička stabilnost hidrogela pada s porastom količine ELM i punila.
- Kad je uzorak formiran u obliku hidrogela olakšano je ispiranje uzorka.
- Dokazano je da ELM povećava stupanj redukcije GO u hidrotermalnom postupku uz pomoć FTIR spektroskopije i mjerenjem električne provodnosti uzorka.
- Ispitivanja u troelektrodnom sustavu su pokazala da su bolja kapacitivna svojstva dobivena kod uzorka koji su priređeni kod veće pH vrijednosti, veće količine ELM i veće temperature, dok prisustvo punila nije značajno utjecalo na kapacitivna svojstva.
- Dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta su veće ako se izbjegne sušenje uzorka pa su tako veće vrijednosti zabilježene kad je hidrogel direktno korišten u superkondenzatoru.
- Najveće specifične kapacitete pokazuje *Superkondenzator3* kod kojeg je na elektrodu nanesen rGO7 koji u troelektrodnom sustavu pokazuje najniže vrijednosti specifičnih kapaciteta pa se može zaključiti da je visoki kapacitet posljedica dobre poroznosti uzorka.
- Priređeni superkondenzatori pokazuju visoke specifične kapacitete koji nakon prvih 100 ciklusa postižu konstantnu vrijednost. Vrijednosti specifičnih kapaciteta su se kretale u granicama od 45 do 175 F g⁻¹, a dobivena specifična energija od 32,6 kW s kg⁻¹ do 127,36 kW s kg⁻¹.
- Iz rezultata dobivenih za otpor samopražnjenja i unutarnji otpor superkondenzatora može se zaključiti da se svojstva superkondenzatora mijenjaju unutar prvih 100 ciklusa. Pri tome se vrijednosti specifičnog kapaciteta smanjuje što znači da će biti uskladišteno manje naboja, međutim unutarnji otpor pada uslijed čega dolazi do porasta snage superkondenzatora. Isto tako s povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja raste otpor samopražnjenja što će pozitivno utjecati na svojstva superkondenzatora.

7. LITERATURA

1. Korištenje interneta: <http://geology.com/minerals/graphite.shtml>, svibanj, 2017.
2. Korištenje interneta: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>, svibanj, 2017.
3. POCO graphite, properties and characteristics of graphite, an Entegris Company, 2015., Texas USA
4. C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon* **54** (2013) 1-21
5. D. Li, R. B. Kaner, Graphene-based materials **320** (2008) 1170-1171
6. Marko Kralj, Grafenska zemlja čudesa, Institut za fiziku, Zagreb, 2010., str. 6-7
7. S. Pei, H. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* **50** (2012) 3210-3214
8. R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh, Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *Rsc Advances* **6** (2016) 64993-65011
9. Korištenje interneta: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044>, svibanj 2017.
10. Korištenje interneta: <https://www.graphenea.com/pages/grapheneoxide#.WSLkVDUp6So>, svibanj, 2017.
11. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature nanotechnology* **3** (2009) 1-5
12. Tina Vidulin, Utjecaj godine uzgoja na sastav polifenola djevičanskog maslinovog ulja iz Istre, Završni rad, PBF, 2016.
13. E. G. Yordi, E. M. Pérez, M. J. Matos, E. U. Villares, Antioxidant and pro-oxidant effects of polyphenolic compounds and structure-activity relationship evidence, *Nutrition, Well-Being and Health*, Dr. Jaouad Bouayed (Ed.), In Tech, 2012., Spain, str. 1-27
14. A.Barberić, Polifenoli u sortnim maslinovim uljima iz Istre, Diplomski rad, Zagreb, 2006.
15. A. Bendini, L. Cerretani, A. Carrasco-Pancorbo, A. Gómez-Caravaca, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, G. Lercker, Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods, *Molecules* **12** (2007) 1680-1683
16. I. Mourtzinou, E. Anastasopoulou, A. Petrou, S. Grigorakis, D. Makris, C. G. Biliaderis, Optimization of a green extraction method for the recovery of polyphenols

- from olive leaf using cyclodextrins and glycerin as co-solvents, *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, Vol **46** (2016) 176-182
17. S. P. Sasikala, P. Poulin, C. Aymonier, Advances in subcritical hydro-/solvothermal processing of graphene materials, Weinheim, *Adv. Mater.* Vol **29** (2017.) 1-32
 18. K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: from reaction products to hydrogel properties, *Chem. Mater.* **28** (2016) 1756–1768
 19. B. E. Conway, Similarities and differences between supercapacitors and batteries for storing electrical energy, Chapter 2, str. 1-21
 20. P. Kurzweil, Electrochemical double-layer capacitors, Germany, 2009., str. 1-2
 21. A. Burke, Ultracapacitors: why, how and where is technology, *Journal of Power Sources* **91** (2000) 1-14
 22. X. Wang, C. Lu, H. Peng, X. Zhang, Z. Wang, G. Wang, Efficiently dense hierarchical graphene based aerogel electrode for Supercapacitors, *Journal of Power Sources* **324** (2016) 188-198
 23. N. Šešelj, Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/ugljikove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, Zagreb, 2013., str. 5-8, str. 24-29
 24. Patrice Simon, Andrew Burke, Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more, *The electrochemical Society interface* **17** (2008) 39-42
 25. Qingqing Ke, John Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes, *J Materiomics* **2** (2016), 1-18
 26. Bard, Allen J., Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.). Wiley, Texas, 2001., str. 244
 27. Grbac Mateja, Švelić Petra, Sinteza kompozita polipirola i elektrokemijski dobivenog grafena, Zagreb, FKIT, str. 15
 28. T. Gazivoda Kraljević, Određivanje struktura organskih spojeva, interna skripta, 2015., FKIT
 29. Kristijan Nuić, Primjena ferografije u održavanju, Završni rad, 2012., FSB
 30. C. T. J. Low, “Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications,” *Carbon* **54** (2012) 1–21.
 31. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* **45** (2007) 1558–1565.
 32. M. Kraljić Roković, M. Čubrić, O. Wittine, Phenolic Compounds Removal from Mimosa Tannin Model Water and Olive mill Wastewater by Energy Efficient

- Electrocoagulation Process, *Journal of Electrochemical Science and Engineering* **4** (2014) 215-225.
33. S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets, *Chem. Mater.* **20** (2008) 6592-6594
34. D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer, *Electrochimica Acta* **193** (2016) 311-320
35. V. Lukačević, Kemijski pristup procesu dobivanju grafena i karakterizacija dobivenog produkta, završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
36. P. Kurzweil, Electrochemical capacitors, u C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand and B. Scrosati J. Garche (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Vol. **1**, Elsevier, 2009., str. 607–633 (Electrochemical Double-Layer Capacitors), str. 634–648 (Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials).
37. V. B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity, *Mater. Sci. Eng., B* **193** (2015) 49-60.
38. P. L. Taberna, C. Portet, P. Simon, Electrode surface treatment and electrochemical impedance spectroscopy study on carbon/carbon supercapacitors, *Appl. Phys. A* **82** (2006) 630-640
39. Matea Vrdoljak, Kapacitivna svojstva grafena dobivena upotrebom ekološki prihvatljivog reducensa, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2016.
40. Nataša Stankir, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.

8. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Nataša Stankir



Osnovna škola: Osnovna škola Eugena Kumičića, Velika Gorica (1999.-2007.)

Srednja škola: Gimnazija Velika Gorica, Velika Gorica (2007.-2011.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij (2011.-2015.)

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski studij (2015.-danas)

Strani jezici: Aktivno poznavanje engleskog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu, Originu

Radno iskustvo:

Stručna praksa odrađena u d.o.o. Pliva, Kontrola kvalitete, u veljači 2015. godine.

Priznanja i nagrade:

- Dekanova nagrada za zapažen studentski znanstveni rad, zavod za Analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska - listopad, 2016.
- Nagrada Hrvoje Požar za posebno zapažen završni rad iz područja energetike na temu: Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Zagreb, Hrvatska - srpanj, 2016.

Sudjelovanje na znanstvenim skupovima:

- Nataša Stankir, Matea Vrdoljak, Denis Sačer, Gabrijela Radić, Marijana Kraljić Roković (Croatia), Reduction of graphene oxide using phenolic compounds from olive leaf extract, 7th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Hrvatska - 7. srpanj 2017. (prezentacija)

- Nataša Stankir, Denis Sačer, Gabrijela Radić, Matea Vrdoljak, Marijana Kraljić Roković, Reduction of graphene oxide by using phenolic compounds from olive leaf extract, 6th Regional Symposium on Electrochemistry of South East Europe, Balatonkenese.
-Mađarska, 11-15. lipnja 2017. (poster)
- N. Stankir, M. Kraljić Roković, D. Sačer, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka / G. Matijašić (ur.), Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa.
- veljača 2016., 99-99 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)