

Hidrotermalna metoda redukcije grafenova oksida

Mesaroš, Nicole

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:380472>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nicole Mesaroš

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nicole Mesaroš

HIDROTERMALNA METODA REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA

ZAVRŠNI RAD

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

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

dr. sc. Suzana Sopčić

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2017.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju, akademske godine 2016./2017. u sklopu projekta „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila (IP-11-2013.8825)“ financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Dio ovog rada je izrađen u sklopu hrvatsko-srpskog bilateralnog projekta „Superkondenzatori visoke snage temeljeni na grafen / pseudokapacitivnim materijalima“.

Zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, korisnim savjetima, prenesenom znanju, kao i na susretljivosti i uloženom trudu i vremenu, koji su mi pomogli u izradi završnog rada.

Zahvaljujem mag. ing. cheming. Denisu Sačeru na pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovoga rada i dr. sc. Suzani Sopčić na SEM snimkama uzorka.

Zahvaljujem dipl. ing. Davoru Čapeti za snimanje uzorka metodom Raman spektroskopije.

Zahvaljujem se gospodinu Srećku Gross i tvrtci Magdis d.o.o. za ekstrakt lista masline korišten u ovom radu.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom mog školovanja.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je provesti mikrovalnu i hidrotermalnu redukciju grafenova oksida (GO) te ispitati kapacitivna svojstva pripremljenih uzoraka (rGO1, rGO2 i rGO3).. Kao reducens, koristio se ekstrakt lista masline (ELM). Proces redukcije GO u mikrovalnom reaktoru odvijao se tijekom 5 minuta na temperaturi od 120 °C. Reakcija je provedena kod pH vrijednosti 7 (rGO1) i 8 (rGO2). Uzorak rGO1 nanosio se na komadić ugljikova platna dok se uzorak rGO2 nanosio na elektrodu od staklastog ugljika. Proces redukcije GO u hidrotermalnom reaktoru odvijao se šest sati; 1 h na temperaturi od 50 °C, a zatim 5 h na temperaturi od 180 °C. Redukcija GO u rGO3 provedena je pri pH vrijednosti 3. Jedan dio dobivenog rGO hidrogela je direktno korišten u izradi superkondenzatora, a jedan dio je osušen, otopljen u N-metil-pirolidonu (NMP) te potom nanesen na elektrodu od staklastog ugljika nakon čega su provedena elektrokemijska ispitivanja.

Da je proces uspješno proveden dokazano je metodom FT-IR spektroskopije i metodom cikličke voltametrije. Ispitivanja metodom cikličke voltametrije provedena su u 0,5 mol dm⁻³ otopini Na₂SO₄. Vrijednosti specifičnog kapaciteta za uzorke pripremljene u mikrovalnom reaktoru i naknadno sušene iznosile su od 3,00 F g⁻¹ do 306,26 F g⁻¹, dok vrijednost za uzorak pripremljen u hidrotermalnom rektoru iznosi 18,57 F g⁻¹. Pokazano je da vrijednost specifičnog kapaciteta uvelike ovisi o količini nanesenog uzorka, naime povećanjem mase uzorka nanesenog na elektrodu, smanjuje se vrijednost specifičnog kapaciteta.

Cilj rada je također bio ispitati kapacitivna svojstva superkondenzatora, koristeći rGO3 hidrogel kao aktivni materijal. Pripravljeni superkondenzator ispitan je metodom cikličke voltametrije u dvoelektrodnom sustavu, a dobivena vrijednost specifičnog kapaciteta iznosila je 34,55 F g⁻¹. Dobivena vrijednost ukazuje da je kapacitet veći kad se hidrogel koristi direktno bez dodatnih koraka sušenja uzorka. Oblik cikličkog voltamograma ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje superkondenzatora.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, grafenov oksid, hidrogel, ekstrakt lista masline, reducirani grafenov oksid, superkondenzator

ABSTRACT

The objective of this research was to carry out the microwave and hydrothermal reduction of graphene oxide (GO) and to examine the capacitive properties of prepared samples (rGO1, rGO2 and rGO3). Olive leaf extract (ELM) was used as a reducing agent. The GO reduction process in the microwave reactor was carried out for 5 minutes at a temperature of 120 °C. The reaction was performed at pH values 7 (rGO1) and 8 (rGO2). The rGO sample rGO1 was applied to a piece of carbon cloth while the rGO2 sample was applied to the glassy carbon support. The reduction process in the hydrothermal reactor took six hours; 1 h at temperature of 50 °C, then 5 h at temperature of 180 °C. The GO reduction to rGO3 was carried out at pH 3 and it resulted in graphene hydrogel formation. One part of obtained rGO hydrogel was directly used to assemble supercapacitor while the other part was dried, dissolved in N-methyl-pyrrolidone (NMP) and afterwards it was applied to the glassy carbon support in order to perform electrochemical examinations.

The successful performance of the process was proved by FT-IR spectroscopy and cyclic voltammetry method. Cyclic voltammetry was carried out in 0.5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ solution. The obtained specific capacitance of electrodes containing the sample prepared by microwave synthesis and subsequent drying ranged from 3.00-306.26 F g⁻¹, while the sample value prepared by hydrothermal synthesis was 18.57 F g⁻¹. It has been shown that specific capacitance values depend to a large extent on the amount of sample being applied. Namely, by increasing the mass of the sample applied to the support, the value of the specific capacitance is reduced.

In addition, the purpose of this paper was to examine the capacitive properties of supercapacitor assembled by using rGO3 hydrogel as active material. Prepared supercapacitor was tested by cyclic voltammetry method in two-electrode system. As a result, the obtained specific capacitance of supercapacitor was 34.55 F g⁻¹. The obtained value indicates that the specific capacitance is higher for hydrogel directly used compared to the hydrogel treated by the additional drying steps. The shape of cyclic voltammogram indicates good capacitive behaviour of supercapacitor.

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

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. GRAFEN	2
2.2. OD GRAFITA DO GRAFENOVA OKSIDA.....	4
2.3. SVOJSTVA I PRIMJENA GRAFENOVA OKSIDA (GO)	4
2.4. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA	5
2.4.1. REDUKCIJSKI MEHANIZAM	5
2.4.2. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA.....	6
2.5. FENOLNE TVARI U PLODOVIMA I ULJIMA MASLINE	12
2.6. SUPERKONDENZATORI	14
2.6.1. POJAM I IZVEDBA	14
2.6.2. SASTAVLJANJE SUPERKONDENZATORA	16
2.6.3. GRAFEN KAO AKTIVNI MATERIJAL U SUPERKONDENZATORIMA ..	16
2.6.4. KARAKTERISTIKE SUPERKONDENZATORA	17
2.7. METODE KARAKTERIZACIJE	17
2.7.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	17
2.7.2. FT-IR SPEKTROSKOPIJA	20
2.7.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. KEMIKALIJE	26
3.2. MIKROVALNA REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA.....	26
3.3. PRIPREMA ELEKTRODA I ELEKTROKEMIJSKO ISPITIANJE UZORAKA... 27	
3.4. HIDROTERMALNA METODA REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA.....	29
3.5. PRIPREMA ELEKTRODA I ELEKTROKEMIJSKO ISPITIVANJE UZORKA DOBIVENOG HIDROTERMALNOM SINTEZOM.....	30
3.6. IZRADA I ISPITIVANJE SUPERKONDENZATORA.....	32
4. REZULTATI.....	33
4.1. ISPITIVANJE ELEKTRODA S UZORCIMA PRIREĐENIM U MIKROVALNOM REAKTORU	33

4.2. ISPITIVANJE ELEKTRODE S UZORKOM PRIREĐENIM U HIDROTERMALNOM REAKTORU	38
4.3. ISPITIVANJE SUPERKONDENZATORA S AKTIVNIM MATERIJALOM PRIREĐENIM U HIDROTERMALNOM REAKTORU	39
4.4. KARAKTERIZACIJA rGO UZORKA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM.....	40
4.5. KARAKTERIZACIJA rGO UZORKA RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM ..	41
5. RASPRAVA	42
6. ZAKLJUČAK	49
7. LITERATURA	50
8. ŽIVOTOPIS	53

1. UVOD

Grafen pripada novoj klasi 2-D ugljikovih nanomaterijala, izgrađen je od monosloja sp^2 hibridiziranih atoma ugljika. Glavni razlog brzog razvijanja grafena jesu njegova jedinstvena svojstva koja su posljedica njegove strukture. Masovna proizvodnja grafena postojećim metodama je skupa, te se stoga pokušavaju razviti alternativne metode uz korištenje ekološki prihvatljivih reagensa. Hidrofobna priroda grafena i njegova snažna sklonost aglomeriranju predstavljaju veliki izazov razvijanju novih metoda. [1,2]

Grafen se dobiva postupkom redukcije grafenova oksida (GO). Najčešće korišteni reducensi, poput metalnih hidrida i hidrazin-hidrata vrlo su dobri reducensi, no u isto vrijeme su toksični pa se javlja potreba za korištenjem manje toksičnih reducensa kao što je ekstrakt lista masline (ELM). Grafen dobiven u procesu redukcije GO najčešće je dobiven u obliku fino dispergiranih čestica. Međutim, korištenjem hidrotermalnog postupka moguće je pripremiti grafenski hidrogel. [4] Hidrotermalnu metodu atraktivnom čine činjenice da se dobiva hidrogel, te da se provodi pri relativno niskim temperaturama, a i troškovi sinteze su niski. [5] Ukoliko se kao otapalo ne koristi voda, tada se sinteza naziva solvotermalna. Korištenjem mikrovalne sinteze znatno se može smanjiti vrijeme sinteze, čime se također smanjuju ukupni troškovi procesa proizvodnje grafena.

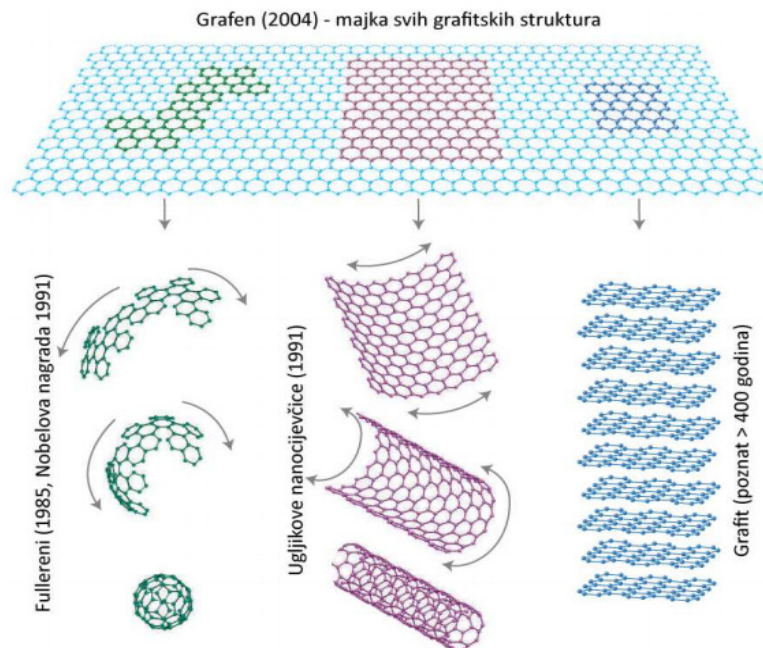
Jedna od mogućih primjena grafena je njegovo korištenje u elektrokemijskih izvorima energije gdje spadaju galvanski članci, superkondenzatori i gorivni članci. Posebno je značajna njegova primjena u superkondenzatorima, gdje grafen osigurava veliku specifičnu površinu i dobru električnu provodnost. Superkondenzatori imaju kapacitete reda veličine od 0,1 do 3000 F, malih su dimenzija, te imaju nisku gustoću energije i visoku gustoću snage. Primjenu nalaze u igračkama, prijenosnoj elektronici, te u prijevoznim sredstvima, gdje predstavljaju pomoćni izvor energije. Imaju dug vijek trajanja, te se mogu puniti i prazniti neograničen broj puta. S obzirom da imaju mali serijski otpor, mogu postići velike struje, što im omogućuje brzo punjenje. [3]

Svrha ovog rada bila je ispitati kapacitivna svojstva rGO uzorka priređenog u mikrovalnom reaktoru i uzorka priređenog hidrotermalnom sintezom koristeći ekološki prihvatljiv reducents ELM. Svojstva dobivenih uzoraka ispitana su metodom cikličke voltametrije, dok je uzorak priređen hidrotermalnom sintezom okarakteriziran FT-IR i Ramanovom spektroskopijom. Uzorak dobiven hidrotermalnom sintezom korišten je u izradi superkondenzator.

2. TEORIJSKI DIO

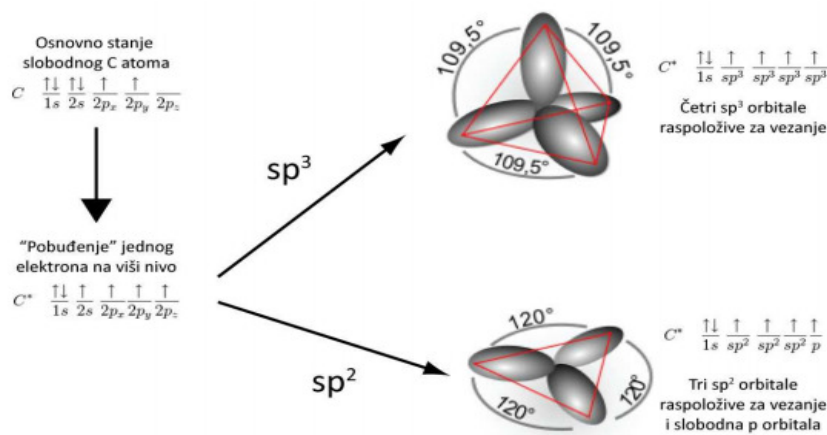
2.1. GRAFEN

Grafen je ravan monosloj ugljikovih sp^2 hibridiziranih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu strukturu pčelinjeg saća. On je temeljni građevni blok u svim grafitnim materijalima (slika 2.1.). Prvi puta su ga Andre Geim i Konstantin Novoselov sa sveučilišta Manchester izolirali raslojavanjem pomoću ljepljive trake, odnosno mehaničkom eksfolijacijom grafita 2004. godine, nakon čega postaje veoma zanimljiv zbog jedinstvenih elektronskih, toplinskih i mehaničkih svojstava, koja su posljedica njegove strukture. Međutim, masovna proizvodnja grafena uz korištenje postojećih mehaničkih metoda je još uvijek nije zadovoljavajuća, te je zbog toga neophodan alternativni kemijski pristup. Hidrofobna priroda grafena, te njegova velika tendencija za stvaranjem aglomerata u otopinama predstavljaju veliki izazov razvoju novih metoda za izradu i primjenu grafena. U postupku pripreme grafena kemijskim putem veliki nedostatak je visoka toksičnost reducensa koji se koriste, poput hidrazina i natrijeva borhidrida, u tom kontekstu važno je spomenuti upotrebu zelene nanotehnologije za redukciju GO, čime se otklanja prethodno spomenuti problem. [2,6]



Slika 2.1. Prikaz grafena kao temeljnog građevnog bloka u svim grafitnim materijalima sp^2 strukture; u zagradama su navedene godine otkrića [7]

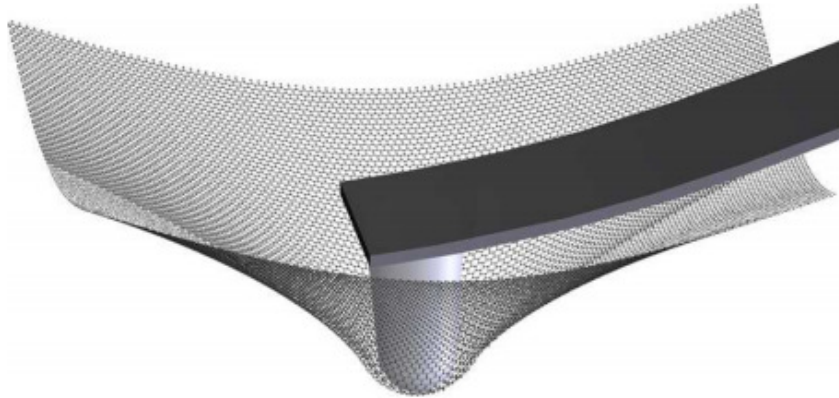
Osnovni građevni blok grafena je atom ugljika čiju jezgru okružuje elektronski oblak od šest elektrona, razvrstanih u dvije ljuske. Unutrašnja elektronska ljuska, $1s^2$, sadrži dva elektrona, a vanjska, $2s^2 2p^2$, preostala četiri elektrona. Upravo je raspodjela elektrona u vanjskoj ljusci ključna za svojstva materijala sačinjenih od ugljika. Četiri elektrona iz vanjske, valentne ljuske igraju glavnu ulogu u prostornom vezanju ugljikovih atoma. Naime, prilikom vezanja, atomske se orbitale mogu preurediti, hibridizirati, pri čemu novonastale hibridne orbitale omogućuju specifično vezivanje atoma u molekulama i kristalima. Koncept hibridizacije ključan je u kemiji i dobro poznat za ugljikov atom, a uveo ga je Linus Pauling. Grafen nastaje vezanjem sp^2 hibridiziranih atoma.



Slika 2.2. Shema sp^2 i sp^3 hibridnih orbitala [7]

Iz sheme na slici 2.2. je vidljivo da vezanje u sp^2 hibridu diktiraju tri orbitale u jednoj prostornoj ravnini, međusobno zarotirane za 120° . S druge strane, trodimenzionalni raspored četiri sp^3 orbitale određuje specifični prostorni raspored dijamantne rešetke. [7]

Grafen se smatra poluvodičem s nultom energijom zabranjene zone jer ne sadrži razmak između valentne i vodljive vrpce. Neka od njegovih svojstava su optička prozirnost, velika specifična površina, visoka mehanička čvrstoća i velika elastičnost. [8]



Slika 2.3. Shematski prikaz eksperimenta kojim je mjerena čvrstoća grafena i kojim je dokazano da je to najčvršći poznati materijal [7]

2.2. OD GRAFITA DO GRAFENOVA OKSIDA

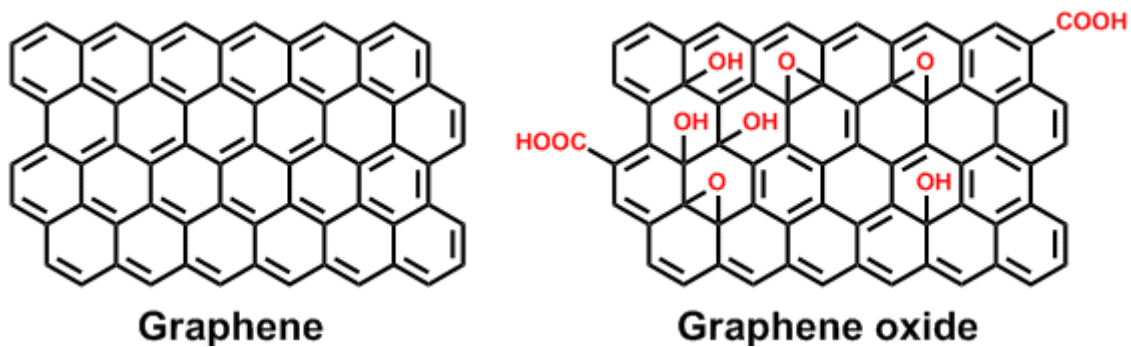
Grafit je materijal na bazi 3D-ugljika, za koji se može smatrati da je napravljen od niza slojeva grafena. Oksidacijom grafita mijenja se njegova struktura te se dobiva grafitov oksid. Kada se za oksidaciju grafita upotrebljavaju jaki oksidirajući reagensi, kisikove funkcionalne skupine, kao što su karbonilne, karboksilne, alkoksidne i epoksidne, ugrađuju se u strukturu grafita, što materijal čini hidrofilnim, a također povećava se razmak među grafenskim slojevima u grafitu. Navedeno svojstvo omogućava da se grafitov oksid ultrazvukom rasloji u vodi, te se na kraju dobije uglavnom jednoslojna, ali može i dvoslojna ili višeslojna grafenska struktura sa kisikovim funkcionalnim skupinama, koja se naziva grafenov oksid (GO). Glavna razlika između grafitovog oksida i grafenovog oksida je broj slojeva. [9]

2.3. SVOJSTVA I PRIMJENA GRAFENOVA OKSIDA (GO)

Zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina, grafenov oksid se lako dispergira u organskim otapalima, vodi i različitim krutim materijalima. Ovo je bitno svojstvo grafena koje mu omogućava kombiniranje sa polimernim ili keramičkim materijalima, kako bi se poboljšala njihova mehanička ili električna svojstva. S obzirom na električnu vodljivost, grafenov oksid djeluje kao električni izolator jer zbog prisutnosti kisikovih skupina dolazi do formiranja defekata odnosno sp^3 hibridizirane strukture. Redukcijom grafenova oksida

uspostavlja se električna vodljivost. Nakon redukcije grafenova oksida, uklonjen je veliki broj kisikovih skupina, te ga više nije lako dispergirati u raznim otapalima ili krutim materijalima. Reducirani grafenov oksid (rGO) ima tendenciju stvaranja aglomerata. Svojstva grafena mogu se mijenjati funkcionalizacijom grafenova oksida. Ovisno o tome gdje ga želimo primjenjivati, grafenov oksid se može funkcionalizirati na nekoliko načina. Jedan od načina da se osigura lakše dispergiranje u organskim otapalima jest vezivanje amina putem organske kovalentne funkcionalizacije. Time je materijal prikladniji za optoelektroniku, te za upotrebu u isporuci lijeka. Također, moguće je priključiti sekundarne amine funkcionalizirane fulerenom, te primarne amine funkcionalizirane porfirinom na pločice grafenova oksida kako bi se poboljšala nelinearna optička svojstva materijala. [9]

Grafen oksid se potencijalno može koristiti kao intermedijer u proizvodnji jednoslojnih grafenskih listova. [9]



Slika 2.4. Struktura grafena i grafenova oksida [10]

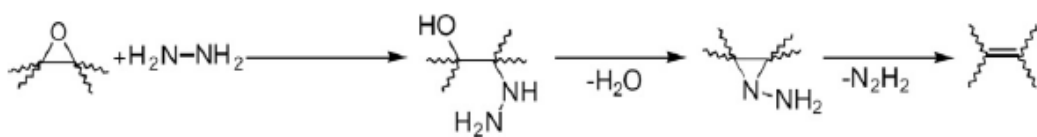
2.4. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

2.4.1. REDUKCIJSKI MEHANIZAM

Redukcija GO ima dva cilja koja se trebaju postići; eliminacija funkcionalnih skupina i uklanjanje strukturnih defekata. Prilikom uklanjanja funkcionalnih skupina, treba se voditi računa o dvije stvari, mogu li kisikove funkcionalne skupine biti uklonjene i mogu li se sp^3 defekti u strukturi nakon uklanjanja kisika prevesti u područja s sp^2 hibridizacijom.

Funkcionalne skupine vezane za ravninu imaju puno veći utjecaj na provodnost od funkcionalnih skupina koje su vezane na rub. Kao posljedica toga, redukcija GO se mora uglavnom usmjeriti na eliminaciju epoksidnih i hidroksilnih skupina na ravnini, dok ostale skupine, kao što su karboksilna, karbonilna i esterske koje su prisutne na rubovima ili na područjima s defektima imaju ograničeni utjecaj na provodnost rGO slojeva. Iako se metode redukcije međusobno razlikuju, priroda deoksigenacije je ista za uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina iz grafena. Energija vezanja (ili energija disocijacije) između grafena i različitih kisikovih funkcionalnih skupina može biti važan faktor za procjenu redukcije svake pridružene skupine na ravninu ugljika. Korištenjem teorije funkcionalne elektronske gustoće (DFT) mogu se izračunati energije vezanja iz čega je utvrđeno kako je epoksi skupina stabilnija od hidroksi skupine. Epoksi i hidroksi skupine se dijele na dva tipa s obzirom na njihov položaj. Mogu biti u unutrašnjosti domena s delokaliziranim sp^2 elektronima ili na njihovim rubovima. Hidroksi skupina koja se nalazi u unutrašnjosti domene zbog svoje niske energije vezanja nije stabilna te će disocirati pri sobnoj temperaturi, dok je skupina vezana za rub stabilna pri sobnoj temperaturi.

Primjer kemijske deoksigenacije može se opisati na primjeru reakcije redukcije sa hidrazinom (slika 2.5). Reakcija započinje otvaranjem epoksidne skupine hidrazinom, te se tvori hidrazino alkohol. Početni derivat koji je nastao otvaranjem epoksida reagira dalje s formacijom amonoaziridina. Zatim slijedi toplinsko uklanjanje diimida i formacija dvostruke veze, što je rezultiralo ponovnim uspostavljanjem konjugiranog sustava grafena. [11]



Slika 2.5. Kemijska deoksigenacija u reakciji redukcije sa hidrazinom [11]

2.4.2. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA

2.4.2.1. TOPLINSKA OBRADA

Grafenov oksid (GO) može se reducirati zagrijavanjem u inertoj atmosferi. U početnim fazama istraživanja grafena, brzo zagrijavanje (> 2000 °C/min) uglavnom se koristilo za raslojavanje grafitovog oksida u grafen. Mehanizam zaslužan za raslojavanje jest nagla

ekspanzija uslijed razvijanja plinova CO ili CO₂ u prostoru između listova grafena tijekom naglog zagrijavanja grafitova oksida. Naglo povećanje temperature uzrokuje razlaganje kisikovih funkcionalnih skupina vezanih za ravninu ugljika na plinove koji stvaraju visoki tlak između slojeva grafitovog oksida. Nakon procesa raslojavanja, direktno se dobiva grafen, ne dobiva se GO, što znači da proces naglog zagrijavanja ne vodi samo do raslojavanja, već se pri povišenoj temperaturi reduciraju funkcionalizirani grafenski listovi. Iako je postupak učinkovit, navedenim procesom dobivaju se malene dimenzije grafena, te naborani listovi, uglavnom zbog toga što se osim kisika, uklanjaju i ugljikovi atomi iz ravnine lista zbog čega se listovi kidaju u manje komadiće te ravnina ugljika gubi planarnu strukturu. [11]

2.4.2.2. MIKROVALNA I FOTO REDUKCIJA

Kao alternativa toplinskoj obradi, pojavile su se još dvije metode redukcije, mikrovalna (MWI) i foto redukcija; korištenjem nekonvencionalnih sredstava za grijanje pokušalo se ostvariti smanjenje potrošnje toplinske energije.

Glavna prednost mikrovalne redukcije u odnosu na metode konvencionalnog grijanja jest ravnomjerno i brzo zagrijavanje uzorka. Obradom praška grafitovog oksida u komercijalnoj mikrovalnoj pećnici, pri atmosferskim uvjetima lako se može dobiti reducirani oblik grafenova oksida (rGO) unutar jedne minute.

Foto redukcija filmova grafenova oksida može se izvesti jednim bljeskom ksenon lampe na fotografskim kamerama. Foto energija emitirana lampom izbliza (<2 mm), pruža devet puta više energije nego zagrijavanje GO pri temperaturama višim od 100 °C, što je dovoljno za iniciranje reakcije deoksigeniranja, te redukcija bljeskom dovodi do visokog stupnja redukcije GO. [11]

2.4.2.3. KEMIJSKA REDUKCIJA

Redukcija kemijskim reagensima temelji se na kemijskoj reakciji redukcijskog sredstva i GO. Redukcija se obično može ostvariti pri sobnoj temperaturi ili umjerenim zagrijavanjem, tj. kod blago povišene temperature. Posebna aparatura i uvjeti nisu neophodni kod kemijske redukcije, što ju čini pogodnom za proizvodnju većih količina grafena.

Redukcija grafitovog oksida hidrazinom koristila se i prije otkrića grafena. Nakon otkrića grafena hidrazin je bio prihvaćen kao dobar reagens za redukciju GO. Redukcija sa hidrazinom i derivatima hidrazina (hidrazin hidrat i dimetilhidrazin) može se postići dodatkom tekućeg reagensa vodenoj disperziji GO, te se kao rezultat dobiju slojevi grafena koji su skloni aglomeriranju zbog povećanja hidrofobnosti. Kako bi se spriječila aglomeracija grafena odnosno kako se bi se tijekom redukcije GO zadržalo koloidno stanje u vodi, dodaju se topljivi polimeri kao što su surfaktanti ili se dodaje amonijak koji osigurava disocijaciju karboksilnih skupina na listovima rGO i generiranje negativnog naboja.

Metalni hidridi, kao što su natrij bor hidrid (NaBH_4), litij aluminij hidrid (LiAlH_4), te natrijev hidrid (NaH) prihvaćeni su kao vrlo jaki reducirajući reagensi u organskoj kemiji, no nažalost, ta sredstva imaju blagu do vrlo jaku reaktivnost sa vodom koja je glavno otapalo kod raslojavanja i disperzije GO. Dokazano je kako je natrij bor hidrid učinkovitije redukcijsko sredstvo za GO nego hidrazin. Iako polako hidrolizira sa vodom, kinetika ovog procesa je dovoljno otežana da svježe pripravljena otopina može efektivno reducirati GO. Najefektivniji je kod redukcije $\text{C}=\text{O}$ grupe, ima nisku do umjerenu učinkovitost kod redukcije epoksi grupe i karboksilnih kiselina, dok alkoholne grupe zaostaju i nakon redukcije. Kako bi se poboljšala redukcija GO, predlaže se dodatni proces dehidracije korištenjem koncentrirane sumporne kiseline (98% H_2SO_4) pri 180 °C nakon redukcije sa NaBH_4 .

Askorbinska kiselina može poslužiti kao reagens za redukciju GO i smatra se da je idealna zamjena za hidrazin, jer je vodljivost rGO dobivenog redukcijom sa hidrazinom približna vodljivosti rGO koji je dobiven redukcijom sa askorbinskom kiselinom. Osim toga, askorbinska kiselina ima veliku prednost nad hidrazinom zbog svoje netoksičnosti, a također je i stabilnija u vodi u odnosu na NaBH_4 . Nadalje, redukcija u koloidnom stanju ne rezultira nastajanjem aglomerata rGO listova, kao kod redukcije hidrazinom.

Korištenjem jodovodične kiseline kao reducensa za GO, dobiva se rGO puno većih vrijednosti električne provodnosti u odnosu na ostale kemijske metode redukcije. Redukcija GO može se ostvariti čak i na sobnoj temperaturi, korištenjem GO koji može biti u obliku koloida, praha ili filma u plinskom ili otopinskom okruženju.

GO filmovi reducirani sa jodovodičnom kiselinom su savitljiviji i imaju poboljšanu vlačnu čvrstoću u odnosu na filmove reducirane hidrazinom ili NaBH_4 .

Osim navedenih reducensa, mogu se još koristiti hidrokinon, pirogalol, hidroksilamin, urea, tiourea, te vruće alkalne otopine (KOH, NaOH). [11]

2.4.2.4. HIDROTERMALNA METODA

Hidrotermalna metoda je u posljednjih 15 godina postala jedna od najvažnijih tehnika za dobivanje nanomaterijala, prvenstveno zato što imaju široku paletu tehnoloških primjena kao što su elektronika, optoelektronika i biomedicina. Hidrotermalnom metodom postiže se monodisperznost te visoka homogenost. Pojam „hidrotermalno“ je geološkog porijekla, prvi puta ga je koristio britanski geolog, Roderick Murchison, kako bi opisao djelovanje vode pri povišenoj temperaturi i tlaku prilikom promjena u Zemljinoj kori koje vode do formiranja stijena i minerala.

Hidrotermalna metoda može se opisati kao heterogena reakcija u prisutnosti vodenog otapala u zatvorenom sustavu kod koje dolazi do kemijskih i fizikalnih procesa pri visokim temperaturama i pod umjerenim do visokim tlakovima. No, Byrappa i Yoshimura definirali su hidrotermalnu metodu kao heterogenu reakciju u prisutnosti vodenog ili nevodnog otapala na temperaturama većima od sobne temperature i pri tlakovima većima od 1 atm u zatvorenom sustavu.

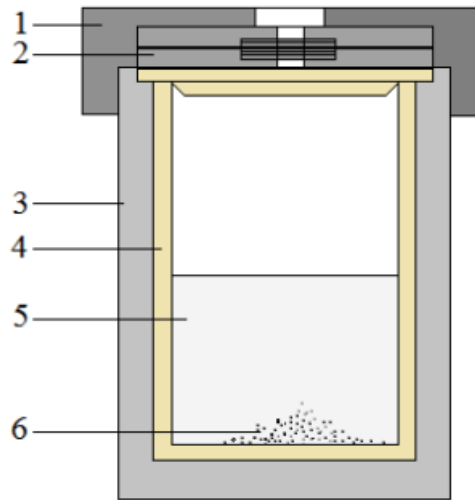
Voda je jedno od najvažnijih otapala zato što je u prirodi ima u izobilju, ekološki je prihvatljiva, netoksična je, nezapaljiva, nekancerogena, termodinamički je veoma stabilna, te zbog svoje lake hlapivosti, može se lako ukloniti iz produkta. Također, ima izvanredna svojstva kao reakcijski medij pod hidrotermalnim uvjetima.

No, kao otapalo mogu se koristiti i nevodena otapala ili otapala u superkričnim uvjetima ili vrlo blizu superkričnih uvjeta, te se tada ova metoda naziva solvotermalna metoda.

Obrada materijala u hidrotermalnim uvjetima zahtjeva aparaturu koja je sposobna da sadrži visoko korozivno otapalo pri visokoj temperaturi i tlaku. Sintaza se provodi u autoklavu, hermetički zatvorenoj posudi od nehrđajućeg čelika koja može duže vrijeme podnijeti visoke temperature i tlakove. Idealni hidrotermalni autoklav trebao bi sadržavati slijedeće karakteristike:

- i. Inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacijskim sredstvima
- ii. Lagano sastavljanje i rastavljanje aparature
- iii. Izdržljivost pri visokim temperaturama
- iv. Nepropusnost tlaka i temperature

- v. Robusnost, kako bi se dulje podnosio visoki tlak i temperatura bez oštećenja [12,13]



Slika 2.6. Shematski prikaz hidrotormalnog autoklava (1-poklopac od nehrđajućeg čelika, 2-potisni disk, 3-posuda od nehrđajućeg čelika, 4-teflonska posuda s teflonskim poklopcem, 5-otapalo, 6-reagens)

Što se tiče termalne redukcije GO, ona se odvija pri temperaturama od oko 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, pri oko 100 °C, međutim potpuno uklanjanje kisikovih funkcija nije moguće te dolazi do aglomeracije grafenskih listova. [14]

2.4.2.4.1. HIDROGEL I AEROGEL

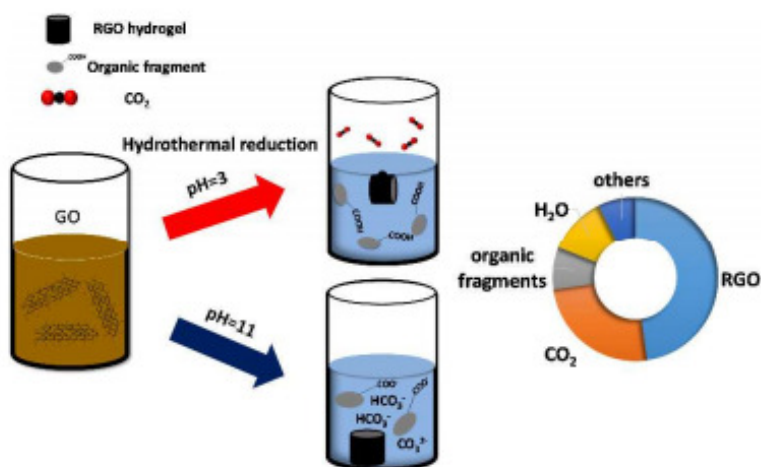
Hidrogelovi i aergelovi na bazi grafena privukli su veliku pozornost zbog svoje izvrsne mehaničke čvrstoće, električne vodljivosti, toplinske stabilnosti, niske gustoće, velike specifične površine i sposobnosti adsorpcije, oni su nova klasa 3D monolita ugljika. Hidrogelovi se mogu razvijati hidrotormalnom metodom, koja se bazira na disproporciji GO u vodi pri povišenoj temperaturi i tlaku, te se zahtjeva upotreba autoklava. U usporedbi sa

kemijskim metodama redukcije, hidrotermalna metoda generira mnogo veću količinu rGO koji je „čistiji“ zbog procesa u kojemu se koristi voda. [4]

Do geliranja dolazi tijekom redukcije GO. Za vrijeme redukcije, broj kisikovih skupina se smanjuje i mogu se pojaviti jake hidrofobne interakcije između listova rGO. Te interakcije uzrokuju odvajanje faza rGO listova iz otopine i nastaje hidrogel.

Pri koncentracijama otopine GO koje su veće od 1 mg mL^{-1} , dolazi do spontane redukcije GO i formiranja hidrogela pri hidrotermalnim uvjetima, no pri koncentracijama koje su manje, teže je formiranje hidrogela jer su interakcije između π - π veza otežane. [14]

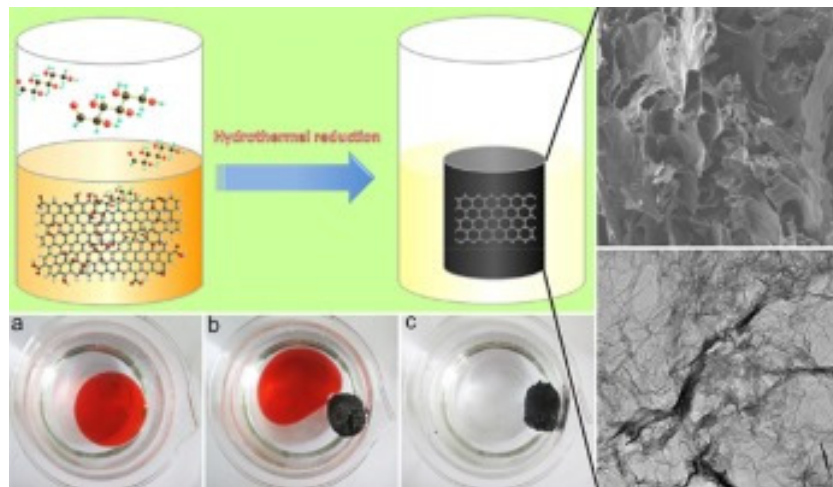
Reakcijski produkt je uglavnom CO_2 uz manje organske fragmente koji ostaju u otopini. Velika količina CO_2 dovodi do zarobljavanja mjehurića unutar hidrogela, koji čine makroskopske praznine unutar gela. Kako bi se smanjila količina nastalog CO_2 , dodaje se baza (amonijak) u prekursor GO suspenziju kako bi se CO_2 apsorbirao i pretvorio u HCO_3^- i CO_3^{2-} . Dodatkom amonijaka, možemo pripremiti hidrogelove različitih pH vrijednosti. U odnosu na hidrogelove koji su pripremljeni bez dodatka amonijaka (kiseli uvjeti), hidrogelovi pripremljeni uz dodatak amonijaka imaju manje nastalih makroskopskih praznina, ali imaju manju električnu vodljivost, što se može objasniti njihovim razlikama u morfologiji. [4]



Slika 2.7. Nastajanje hidrogelova različitih pH vrijednosti hidrotermalnom metodom [4]
Hidrogelovi sadrže oko 2,6% grafenskih listova (po njihovoj težini), te 97,4% vode. Također, toplinski su stabilni pri temperaturama od $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $100\text{ }^\circ\text{C}$. [15]

Zbog velike specifične površine grafenski hidrogelovi su pogodni kao nosači katalizatora, a moguće ih je koristiti kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Također, pokazali su se znatno pogodnijim u prikupljanju ulja i organskih tekućina u odnosu na postojeće adsorbense.

Oni adsorbiraju više od 86 puta vlastite težine dok konvencionalni materijali adsorbiraju do 10 puta vlastite težine. [16]



Slika 2.8. Prikaz nastajanja hidrogela u autoklavu, te upijanje obojenog suncokretovog ulja



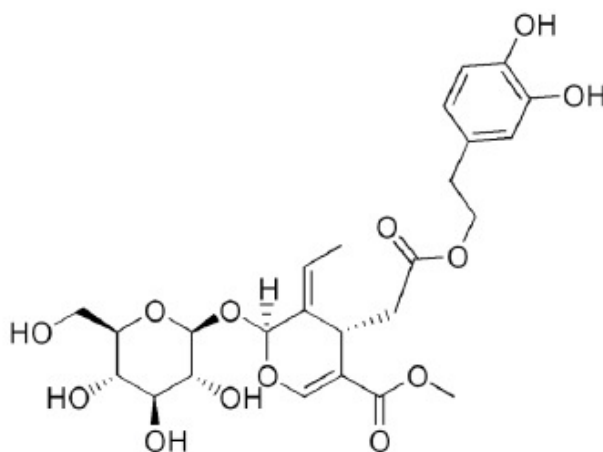
Slika 2.9. Komadić aerogela dobivenog u laboratoriju (osušeni hidrogel)

2.5. FENOLNE TVARI U PLODOVIMA I ULJIMA MASLINE

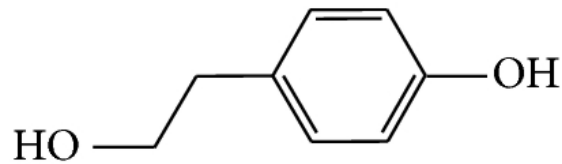
U plodovima maslina se pored vode, ulja, raznih šećera, proteina i antocijana, nalaze i razne fenolne tvari, koje su jedan od netoksičnih, prirodnih i ekološki prihvatljivih redukensa. Od svih uljarica, plodovi maslina su najbogatiji fenolnim tvarima, koje se većinom nalaze u tzv. vegetacijskoj vodi ploda. Glavni antioksidansi djevičanskog maslinovog ulja su fenolni

spojevi. To su hidrofilne molekule u koje se ubrajaju flavonoidi, sekoiridoidi, fenolne kiseline i alkoholi te lignani. [17,18,2]

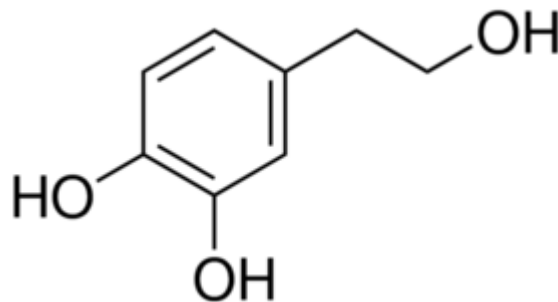
Flavonoidi i ostali fenolni spojevi dobiveni iz maslinovog lista imaju različite biološke aktivnosti, a također mogu biti odgovorni za učinkovito farmakološko djelovanje maslinovih listova. Dokazano je da kombinacija fenola u ekstraktu maslinova lista ima antioksidativno i antimikrobno djelovanje. Ekstrakt maslinovih listova (ELM) žute je boje i gorkog okusa. Glavni polifenolni spojevi u ekstraktu maslinova lista su: oleuropein (Slika 2.10), verbaskozid, luteolin-7-O-glukozid, tirosol (Slika 2.11), i hidroksitirosol (Slika 2.12). Najaktivniji spoj u listovima masline, sa snažnim antioksidacijskim djelovanjem je oleuropein čija je osnovna komponenta hidroksitirosol. Antioksidativna aktivnost fenolnih hidroksilnih spojeva, kao što su oleuropein, hidroksitirosol i luteolin-7-O-glukozid, rezultat je prisutnosti hidroksilnih skupina u njihovoj strukturi. Oleuropein ima mnoge zdravstvene prednosti: smanjuje intenzitet lipidne peroksidacije, poboljšava metabolizam lipida, ima važnu ulogu u sprječavanju srčanih bolesti, te u snižavanju krvnog tlaka i razine šećera u krvi. Ima brojna djelovanja, kao što su antiaritmijsko, spazmolitično, hipoglikemijsko i antivirusno, imunostimulacijsko i kardioprotektivno (inhibirajući oksidaciju lipoproteina niske gustoće). Sprječava nastanak slobodnih radikala, zahvaljujući sposobnosti vezanja metala poput bakra i željeza, koji kataliziraju reakcije kao što je lipidna peroksidacija. Oleuropein može izravno neutralizirati slobodne radikale. [19]



Slika 2.10.Struktura oleuropeina [20]



Slika 2.11. Struktura tirozola [21]



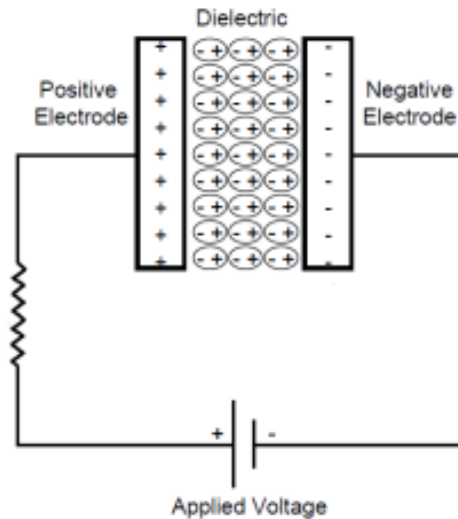
Slika 2.12. Struktura hidroksitirozola [22]

2.6. SUPERKONDENZATORI

2.6.1. POJAM I IZVEDBA

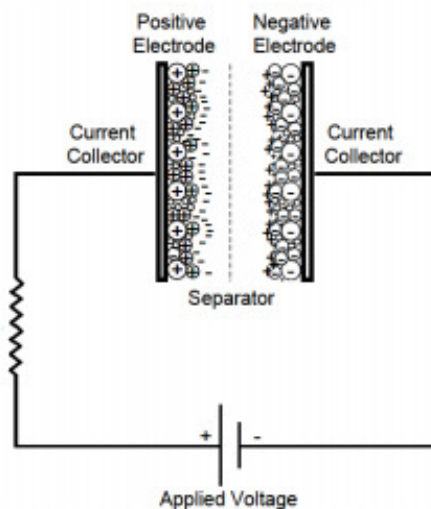
Superkondenzator, ultrakondenzator ili elektrokemijski dvoslojni kondenzator, električna je komponenta vrlo velikog kapaciteta namijenjena pohrani električne energije. Osim velikog kapaciteta karakterizira ga velika gustoća snage, mali ekvivalentni serijski otpor, dug životni vijek te izrazito mala masa i dimenzije. Sposoban je u prosjeku zadržavati 100 puta više električnog naboja od konvencionalnih kondenzatora, te su stoga prikladni kao zamjena za baterije u mnogim industrijskim i komercijalnim primjenama. Mogu pohraniti mnogo više energije od standardnih kondenzatora, no ograničene su vrijednosti napona koje mogu postići. Klasični kondenzatori mogu postići oko 100 volti, dok su superkondenzatori ograničeni na napon oko 5 volti. Međutim, moguće je postići željeni napon spajanjem superkondenzatora u seriju. [23,24]

Konvencionalni kondenzatori sastoje se od dvije vodljive elektrode odvojene dielektrikom. Kada se na vodljive elektrode dovede napon, naboji različitog polariteta akumuliraju se na površini svake elektrode (slika 2.13.). Budući da naboji ostaju odvojeni dielektrikom, dolazi do pojave električnog polja između elektroda i pohrane električne energije.



Slika 2.13. Shema konvencionalnog kondenzatora [23]

Rad superkondenzatora temelji se na istim principima kao i rad konvencionalnih kondenzatora, no razvojem tehnologije omogućena je izvedba kondenzatora značajno većih površina elektroda i manjeg razmaka među njima zbog čega je povećan kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti u superkondenzator pri jednakom iznosu napona u odnosu na kondenzator.



Slika 2.14. Shema superkondenzatora [23]

Kada na elektrodama superkondenzatora postoji razlika potencijala, na granici elektroda i elektrolita pojavljuje se električni dvosloj. Energija je u superkondenzatoru pohranjena razdvajanjem naboja u formiranom dvosloju. Kako bi se proizveo konkurentan superkondenzator, slijedeći uvjeti moraju biti zadovoljeni: velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, velika elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika površina elektroda te mala debljina separatora i elektroda. [23]

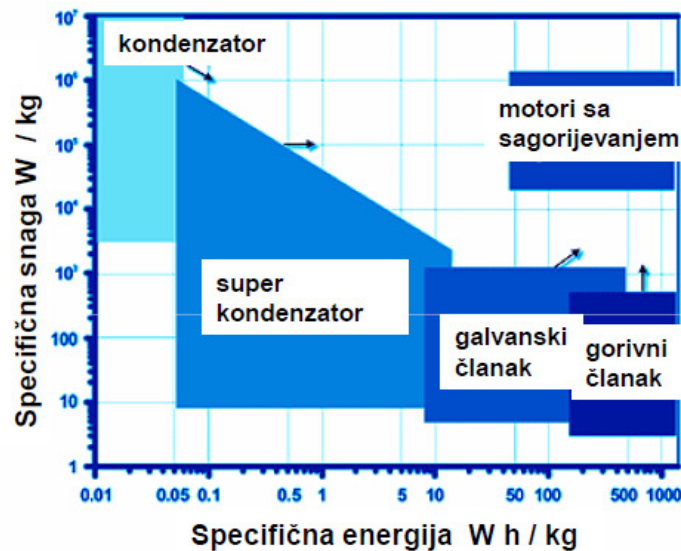
2.6.2. SASTAVLJANJE SUPERKONDENZATORA

Superkondenzatori se sastoje od dvije elektrode na koje je nanesen aktivni materijal, elektrolita i separatora. Elektrode su načinjene od visoko vodljivog materijala velike površine. Razdvojene su separatorom, koji osigurava prolaz iona, no sprječava gibanje elektrona, čime se ostvaruje električna izolacija između dvaju elektroda. Najzastupljeniji materijali koji se koriste za izradu elektroda su metalni oksidi, ugljik i grafit, dok su najčešće korišteni elektroliti kalijev hidroksid (KOH) i sumporna kiselina (H_2SO_4). Pravilan izbor separatora je veoma važan, odabir separatora uvelike ovisi o elektrolitu koji se koristi. Najčešće su to celulozni separatori ojačani polimernim vlaknima. [23]

2.6.3. GRAFEN KAO AKTIVNI MATERIJAL U SUPERKONDENZATORIMA

U posljednje vrijeme, umjesto aktivnog ugljena, kao aktivni materijal u superkondenzatorima, znanstvenici žele koristiti grafen zbog njegove izrazito velike aktivne površine. Naime, što je veća aktivna površina vodljivog materijala u superkondenzatoru, više će energije moći pohranjivati. Također, kako je građen od samo jednog sloja atoma lakši je, a činjenica da je grafen u osnovi oblik ugljika čini ga ekološki vrlo prihvatljivim. [24]

2.6.4. KARAKTERISTIKE SUPERKONDENZATORA



Slika 2.15. Ragone-ov dijagram ovisnosti specifične snage i energije [25]

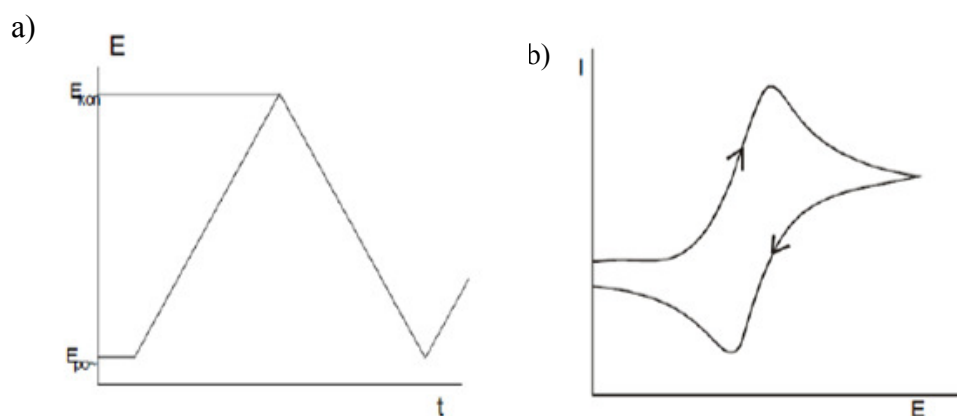
Slika 2.15. prikazuje Ragone-ov dijagram koji prikazuje odnos specifične snage i energije različitih uređaja za pohranu električne energije (kondenzator, superkondenzator, galvanski članak, gorivni članak i motor sa sagorijevanjem). Vidljivo je da se superkondenzatori nalaze u području između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka. Iako su im kapaciteti veći u usporedbi sa konvencionalnim kondenzatorima, superkondenzatori ne postižu vrijednosti gustoće energije baterija srednje i visoke klase i gorivnih članaka. No, zbog svojih svojstava, mogu se koristiti u situacijama u kojima korištenje baterija nije pogodno. [23]

2.7. METODE KARAKTERIZACIJE

2.7.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Voltametrijske metode pripadaju u skupinu elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Signal odziva struja je ćelije, koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Otuda i naziv voltametrija kao skraćenica za voltamper-metrija. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različit. Najprije govorimo o voltametriji u kojoj se napon kao signal pobude linearno mijenja kao funkcija vremena. [26]

U cikličkoj voltametrijii je osnovni princip da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{\text{poč}}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (Slika 9 a). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude jest elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal, I-E, krivulja (slika 9 b). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, što znači da se mogu ispitivati spore i brze elektrodne reakcije. [27]



Slika 2.16. a) Signal pobude u cikličkoj voltametrijii b) signal odziva u cikličkoj voltametrijii [28]

Grafički prikaz signala odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram. Ciklička voltametrijia se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini elektrolita. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal i pomoću nje se kontrolira potencijal radne elektrode. Protuelektroda omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode čiji se potencijal mijenja linearno s vremenom.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

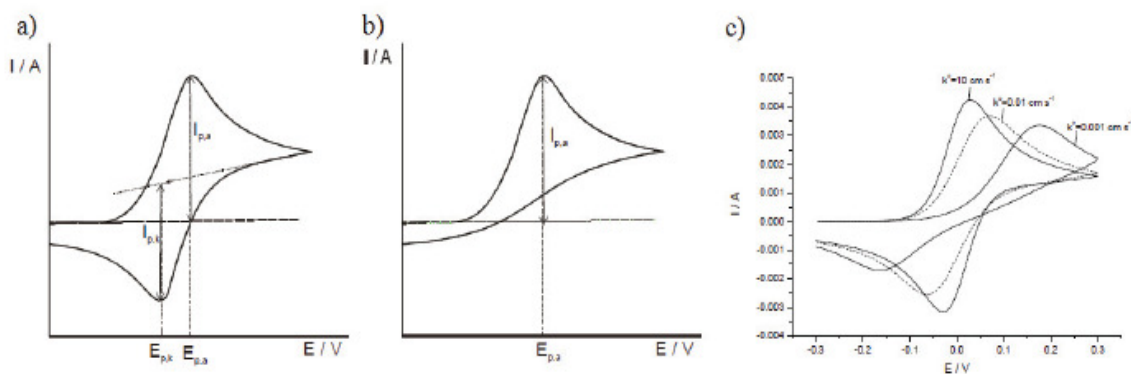
- prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednađbom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode – reverzibilan proces
- prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku - ireverzibilni proces

– procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja - kvazireverzibilan proces

Reverzibilni proces može se promotriti na primjeru procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha. Kako počinje teći mjerljiva struja, na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva, a maksimum se postiže pri dovoljno pozitivnoj vrijednosti potencijala kada dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Nakon maksimuma struja odziva se smanjuje jer se oksidacijom iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Proces oksidacije traje tijekom promjene smjera signala pobude sve do formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje proces redukcije oksidiranog oblika, pojavljuje se katodna struja (struja redukcije). Struja ćelije razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem potencijala struja redukcije raste a struja oksidacije opada. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Nakon toga struja redukcije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Struja ćelije postupno opada na vrijednost osnovne struje.

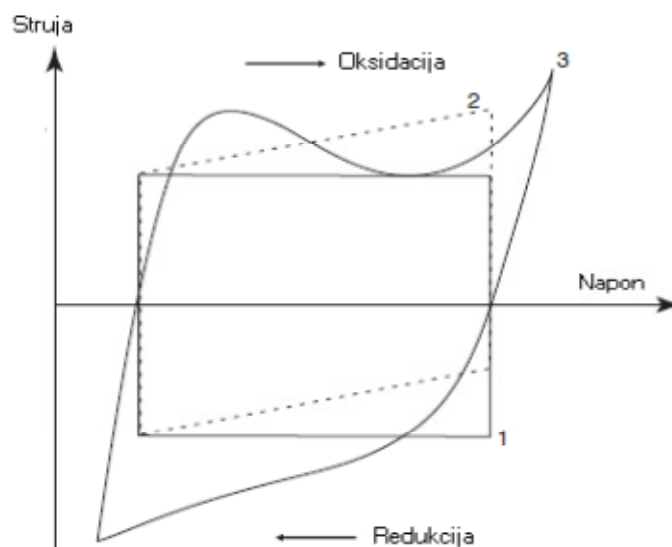
Kod ireverzibilnih procesa u povratnom se dijelu voltamograma ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces. U elektrodnj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava.

U kvazireverzibilnim procesima (slika 2.17.c) prijenos elektrona je otežan, ali u povratu postoji strujni vrh.



Slika 2.17. Voltamogrami za (a) reverzibilni proces, (b) ireverzibilni proces, (c) kvazireverzibilni proces [29]

Kapacitivno ponašanje koje se dobiva uslijed nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja može se također opisati cikličkom voltametrijom. Pri tome se u slučaju idealnog kapacitivnog ponašanja dobiva odziv opisan krivuljom 1 (slika 11), gdje će pri linearnoj promjeni potencijala dobivena struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala. Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije kapacitivnog odziva što je prikazano krivuljom 2. Materijali koji prilikom odvijanja redoks reakcije imaju sličan odziv kao sustavi u kojima dolazi do nabijanja i izbijanja dvosloja nazivaju se pseudokapacitivni materijali i njihovo ponašanje je ilustrirano krivuljom 3. [26,29,5]



Slika 2.18. Ciklički voltamogram: 1. idealni kondenzator, 2. kondenzator s unutarnjim otporom, 3. superkondenzator s pseudokapacitetom [5]

2.7.2. FT-IR SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektrofotometrija (IR) ili Fourier (FTIR) spektroskopija daju informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (cis- , tras- položaj) tvari, spojeva, materijala. Svaka molekula daje različiti infracrveni spektar i zato se infracrvena spektroskopija koristi za identifikaciju tvari.

Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina sastoji molekula. Spektar koji se dobije,

matematički se obradi primjenom Fourierovih transformacija, taj se spektar pretvara u spektar u frekvencijskoj domeni koji je jednak spektru dobivenim klasičnim monokromatorom.

Postavi li se uzorak u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina IR zračenja, uzorak će apsorbirati onaj dio IR svjetla koji energetski odgovara energiji veze u molekuli koje vibriraju, tj. energija veze između dva atoma u molekuli jednaka je energiji upadnog IR zračenja.

Apsorbancija EMZ izaziva u molekuli različita uzbuđenja, pobuđuju se elektroni, te molekule počinju jače vibrirati – to se iskazuje kao apsorpcijski maksimum (pik) na spektrogramu.

Tipični IR spektrofotometar bilježi područja vibracija koja odgovaraju vibracijama veza istezanja i savijanja u molekuli na različitim valnim duljinama jer su različito smješteni atomi u prostoru, npr. cis i trans položaj.

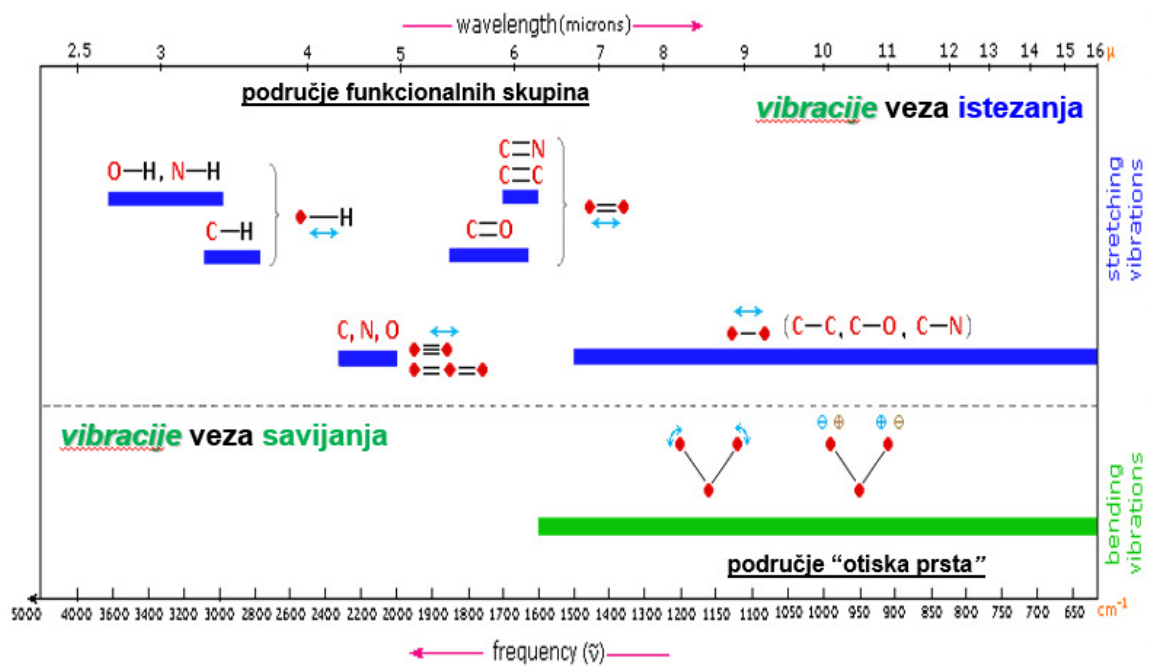
Položaj apsorpcijskih maksimuma (pika) na IR spektrogramu se dijeli s obzirom na položaj :

- a) valnih duljina (λ_{\max}) određenih vrsta veze s obzirom na porast jakosti veze;
jednostruka < dvostruka < trostruka

Tablica 2.1. Područja signala istezanja C-veza

VRSTA VEZE	PODRUČJE APSORPCIJE
C–C, C–O, C–N	1300 – 800 cm^{-1}
C=C, C=O, N=O, C=N	2000 - 900 cm^{-1}
C \equiv C, C \equiv N	2300 - 2000 cm^{-1}
C –H, O–H, N–H	3800 - 2700 cm^{-1}

- b) područje valnih duljina (λ_{\max})
- i. funkcionalnih skupina 3600-1250 cm^{-1}
 - ii. “otiska prsta”(fingerprint) 1200 – 700 cm^{-1}



Slika 2.19. Prikaz IR spektrograma [30]

Način vibracije ovisi o vrsti veze i okolini; različita okolina utječe na vibracije i njihovu energiju što se očituje kao blagi pomak maksimuma. Ukoliko u spoju s OH skupinama postoje H-H veze (npr. kod karboksilnih kiselina) maksimum se pomiče i nalazi se u području vibracija od $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Također je važan i oblik apsorpcijskog maksimuma (pika): OH skupina iz alkohola ima uski pik, dok OH skupina iz karboksilnih kiselina ima široki pik. Karbonilna skupina (C=O) ukoliko je iz ketona onda se nalazi na 1720 cm^{-1} , no ukoliko je iz karboksilne skupine, pomiče se i do 1740 cm^{-1} .

Prednosti FT-IR-tehnike:

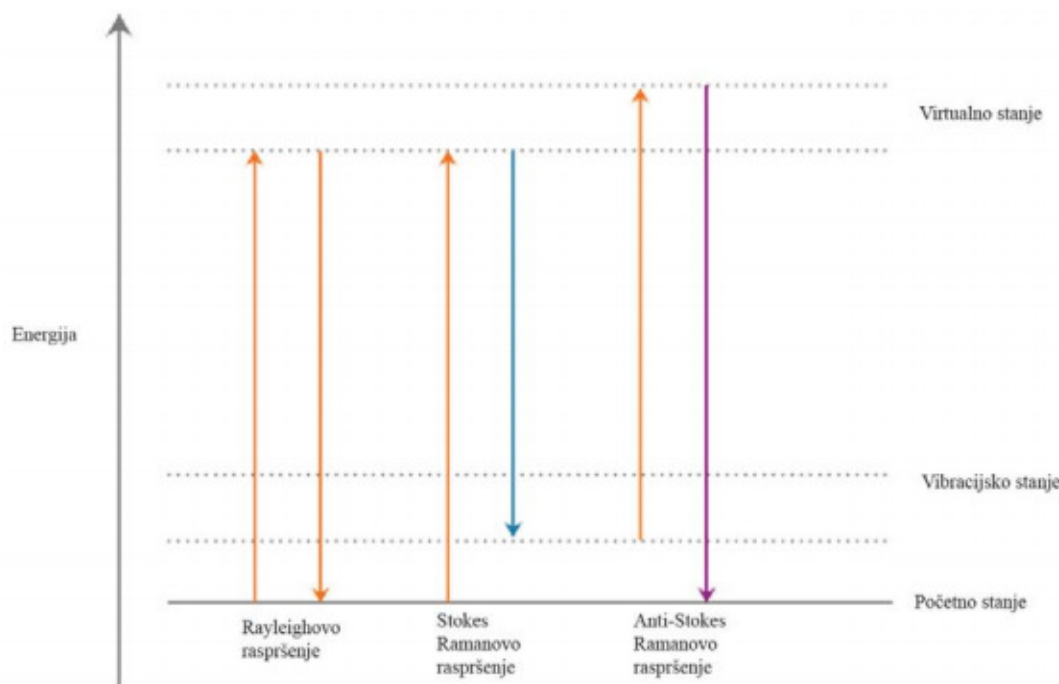
- kratkoća postupka
- visoka rezolucija
- odlični spektri
- mala količina uzorka (može se kombinirati s GC, HPLC, TGA metodama, npr. uzorak se spali na TGA, a produkti izgaranja se snimaju na IR-u)
- kompjutor pohranjuje spektre čistih uzoraka i otapala usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira s nepoznati uzorak [30]

Pripremljeni uzorci za snimanje mogu biti tekući i kruti. Tekući uzorci koriste se između dviju pločica kalijevog bromida ili neke druge soli, u obliku tankog filma. Kruti uzorci samelju se u

prah i pomiješaju s prahom kalijeveg bromida. Dobivena smjesa spreša se u pastilu, koja se stavlja u spektrometar. Prah krutih uzoraka može se pomiješati i s organskom tekućinom i koristiti kao i tekući uzorak, ali tada se, prilikom analize spektara, treba paziti na dijelove spektra koje je uzrokovala organska tekućina. Vodene otopine nikada se ne koriste jer voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi jako su topljivi u vodi. [31]

2.7.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

Ramanovo raspršenje ne koristi se često kao i infracrvena apsorpcija, uglavnom zbog problema s degradacijom uzoraka i fluorescencijom. Međutim, kako tehnologija napreduje, oprema je pojednostavljena, te su problemi znatno smanjeni. Velika prednost kod Ramanovog raspršenja jest mogućnost testiranja vodenih otopina i uzoraka unutar staklenih spremnika. [32] Kod Ramanove spektroskopije koristimo jednu frekvenciju za pobuđivanje. Ono što mjerimo kod Ramanove spektroskopije jest raspršeno zračenje. Ramanovo raspršenje, za razliku od infracrvene apsorpcije, ne zahtjeva poklapanje energije zračenja s razlikom energija između osnovnog i pobuđenog stanja. Kod Ramanovog raspršenja, svjetlost reagira s molekulom i polarizira oblak elektrona oko jezgre, te tako tvori kratkoročno stanje koje se naziva „virtualno stanje“. Virtualno stanje nije stabilno i foton se jako brzo vrati u svoje početno stanje. [33]



Slika 2.20. Dijagram Rayleighovog i Ramanovog procesa raspršenja [33]

Ramanova spektroskopija temelji se na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja uslijed njegove interakcije s vibracijskim modovima molekule. Vibracije dozvoljene u Ramanovom spektru one su pri kojima se mijenja polarizabilnost molekule. Ukoliko se uzorak ozrači monokromatskim zračenjem, zračenje se raspršuje na načine prikazane na slici 2.20. Rayleighovo raspršenje podrazumijeva elastično raspršenje zračenja pri kojem su frekvencije pobudnog i raspršenog zračenja jednake. Ramanovo raspršenje je neelastično raspršenje pri kojem se frekvencija raspršenog zračenja razlikuje od frekvencije pobudnog zračenja. Ukoliko se molekule nakon pobude u virtualno stanje vraćaju u viši vibracijski nivo osnovnog elektronskog stanja, emitirani foton manje je frekvencije od pobudnog te se pojava naziva Stokesovo raspršenje. Pri anti-Stokesovom raspršenju frekvencija emitiranog fotona veća je od frekvencije pobudnog fotona, budući se molekule pobuđene u virtualno stanje iz početnog, višeg vibracijskog nivoa, vraćaju u niži vibracijski nivo osnovnog elektronskog stanja. Proces Ramanovog raspršenja manje je vjerojatan od elastičnog Rayleighovog raspršenja jer se tek jedan od $10^6 - 10^8$ fotona neelastično raspršuje. Također, prema Boltzmannovoj raspodjeli, pri sobnoj temperaturi većina molekula u osnovnom je elektronskom stanju, dok je vrlo mali broj molekula u pobuđenom stanju odnosno višim

nivoima osnovnog stanja. Ramanov proces koji se temelji na Stokesovom neelastičnom raspršenju tako je pri sobnoj temperaturi vjerojatniji od anti-Stokesovog procesa. [34]

Prednosti Ramanove spektroskopije u odnosu na IR spektroskopiju:

- a) mogućnost testiranja vodenih otopina
- b) vibracije koje su neaktivne u IR spektroskopiji, mogu se vidjeti u Ramanovoj spektroskopiji, što pomaže kod nadopunjavanja IR spektroskopije
- c) prilikom pripremanja uzoraka za ispitivanje, uzorci se ne trebaju uništavati kao kod pripreme uzoraka za IR spektroskopiju (pastile i tanki filmovi)
- d) kod ispitivanja u vidljivom području, uzorak se može ostaviti u staklenoj bočici
- e) postupak ispitivanja vremenski kraće traje [35]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Tablica 3.1. Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

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-2-pirolidon (NMP)	Sigma Aldrich	SAD
Ekstrakt lista masline (ELM)	Magdis d.o.o.	Hrvatska
Etanol	Sigma Aldrich	SAD
Na ₂ SO ₄	Kemika	Hrvatska

3.2. MIKROVALNA REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

Grafenov oksid korišten u eksperimentalnom dijelu rada pripremljen je Hummers metodom. Masena koncentracija γ , otopine grafenova oksida iznosi 3,6 mg mL⁻¹. Kao reducens koristio se ekstrakt lista masline (ELM), koji je dostupan kao dodatak prehrani u kapsulama. Prah iz dvije kapsule otopljen je u 100 mL redestilirane vode, zatim se dobivena smjesa dva puta centrifugirala po 5 minuta na 5000 okretaja po minuti (rpm), kako bi se uklonilo punilo. Korišteni uzorci sintetizirani su u mikrovalnom reaktoru Anton Paar Monowave 300 pri temperaturi od 120 °C tijekom 5 minuta. Pomiješano je 3 mL grafen oksida (GO) i 3 mL

otopine ekstrakta lista masline (ELM), te je pH smjese podešen na pH=7 (Uzorak 1) i pH=8 (Uzorak 2) uz pomoć NH₄OH. Nakon sinteze u reaktoru je dobivena crna suspenzija uzoraka rGO1 (pH=7) i rGO2 (pH=8). Uzorci su se centrifugirali na 8000 okretaja po minuti tijekom 20 min, kako bi se produkt istaložio, te su se ispirali sa redestiliranom vodom do obezbojenja vodene faze.

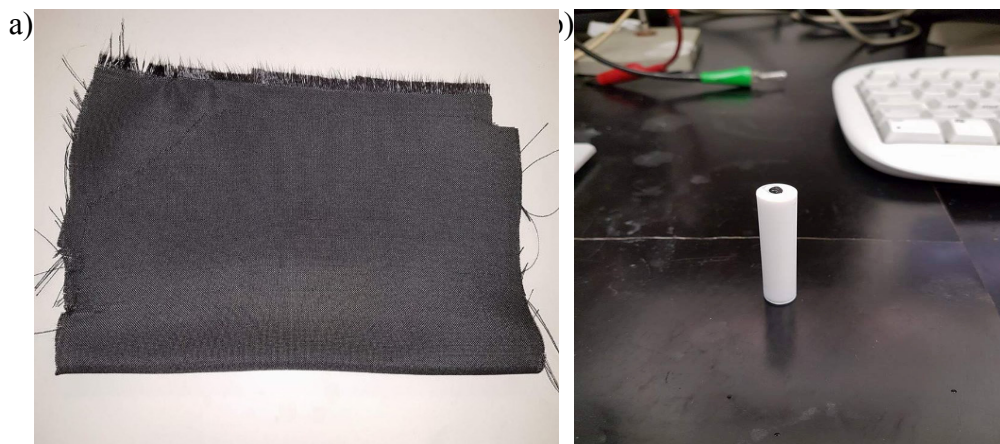


Slika 3.1. Prikaz Anton Paar Monowave 300 mikrovalnog reaktora

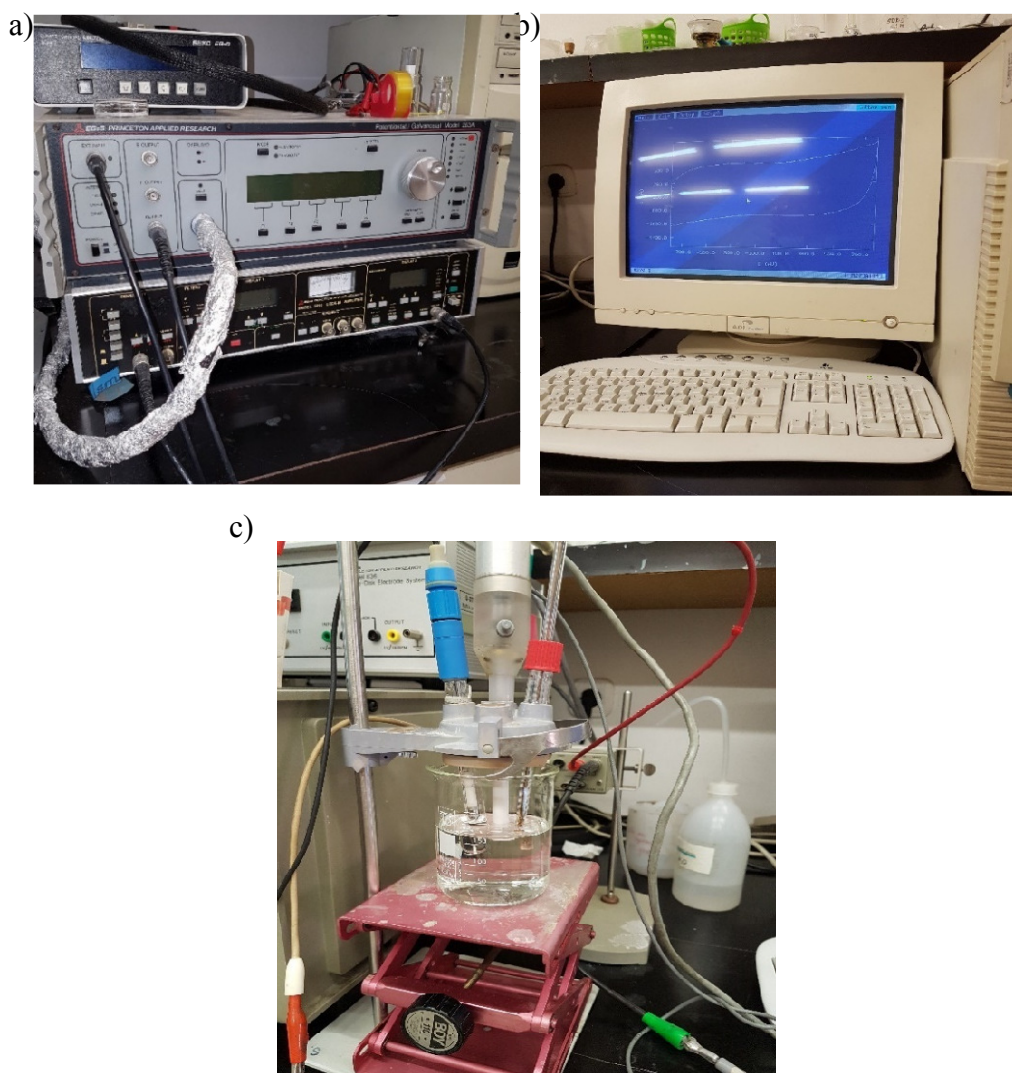
3.3. PRIPREMA ELEKTRODA I ELEKTROKEMIJSKO ISPITIANJE UZORAKA

Uzorak rGO1 pažljivo se nanosio na prethodno izrezan komadić ugljikova platna, dimenzija 0,6 x 0,6 cm. Nakon što se uzorak osušio, priređena radna elektroda je ispitivana u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije u 0,5 mol dm⁻³ otopini Na₂SO₄.

Uzorak rGO2 bio je manje viskozan od uzorka rGO1, te ga nije bilo moguće nanijeti na ugljikovo platno (Slika 3.2. a). Uzorak rGO2 nanosio se na elektrodu od staklasog ugljika (GC elektrodu) (Slika 3.2. b), koja je prethodno polirana Al₂O₃ prahom kako bi se uklonile površinske nečistoće, odmašćena je etanolom i isprana redestiliranom vodom. Tako priređena radna elektroda, nakon što se nanesen uzorak osušio u vakuum sušioniku, također je ispitivana u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije u 0,5 mol dm⁻³ otopini Na₂SO₄.



Slika 3.2. a) Ugljikovo platno od kojega su izrađene elektrode b) disk GC elektroda



Slika 3.3. a) Potenciostat b) Osobno računalo c) Troelektrodni sustav (elektrode su uronjene u elektrokemijsku ćeliju u kojoj se nalazi $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina Na_2SO_4)

Osnovni dijelovi aparature za elektrokemijska ispitivanja su (Slika 3.3.):

- potenciostat; EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- osobno računalo
- program za cikličku voltametriju
- elektrokemijska ćelija

Troelektrodni sustav u kojemu su provedena mjerenja sastoji se od:

- radne elektrode; GC elektrode modificirane slojem rGO ($A=0,2 \text{ cm}^2$) ili ugljikovo platno modificirano slojem rGO
- protuelektrode; Pt-lim ($A=1 \text{ cm}^2$)
- referentne elektrode; zasićena kalomel elektroda (ZKE)

3.4. HIDROTERMALNA METODA REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA

Prilikom hidrotermalne metode redukcije grafenova oksida, kao reducens korišten je ELM, koji je dostupan u kapsulama. Prethodno je iz ELM centrifugiranjem uklonjeno punilo (Slika 3.4 a). U epruveti je otopljeno 0,28 g ELM u 10 mL redestilirane vode, zatim se ta smjesa centrifugirala dva puta po 10 minuta na 4500 okretaja po minuti. Nakon centrifugiranja, u ELM otopinu dodalo se 10 mL otopine GO, čija je masena koncentracija, γ , iznosila 4 mg mL^{-1} , te se sve ukupno nadopuni redestiliranom vodom do 20 mL. pH smjese je iznosio 3. Tako pripremljena smjesa stavljena je u autoklav (Slika 3.4 b) u kojemu se u peći zagrijava 1 h na $50 \text{ }^\circ\text{C}$, te 5 h na $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon 5 h u reaktoru je dobiven hidrogel (Slika 3.4 c).



Slika 3.4. a) Centrifuga b) Autoklav c) Komadić dobivenog hidrogela

3.5. PRIPREMA ELEKTRODA I ELEKTROKEMIJSKO ISPITIVANJE UZORKA DOBIVENOG HIDROTERMALNOM SINTEZOM

Dio dobivenog rGO hidrogela (uzorak rGO3) izrazan je, stavljen u plastičnu lađicu, te osušen na 40 °C kako bi se dobio suhi uzorak. Nakon sušenja, izvagano je 5,40 mg uzorka. Suhi uzorak otopljen je u 0,5 mL N-metil-2-pirolidona, te je dobivena suspenzija stavljena u ultrazvučnu kupelj radi potpune homogenizacije. Uzet je volumen suspenzije od 5 μ L te se je nanio na GC elektrodu. GC elektroda je prethodno polirana Al_2O_3 prahom kako bi se uklonile površinske nečistoće, odmašćena je etanolom i isprana redestiliranom vodom. Tako priređena radna elektroda, nakon što se nanijeti uzorak osušio u vakuum sušioniku, također je ispitivana u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije u 0,5 mol dm^{-3} otopini Na_2SO_4 .



Slika 3.5. Suspenzija usitnjenog rGO3 uzorka koncentracije $10,8 \text{ mg mL}^{-1}$

Tablica 3.2. Uvjeti sinteze za uzorke dobivene u mikrovalnom i hidrotermalnom reaktoru

Uzorak	Metoda	pH	$m(\text{GO}) / \text{mg}$	$m(\text{ELM}) / \text{mg}$
rGO1	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	7	10,8	27,0
rGO2	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	8	10,8	27,0
rGO3	Sinteza u hidrotermalnom reaktoru	3	40,0	280,0

Tablica 3.3. Elektrode korištene tijekom elektrokemijskih ispitivanja

Elektroda	Uzorak	Masa rGO uzorka na elektrodi / mg
rGO11	rGO1	0,03/platno
rGO12	rGO1	0,08/platno
rGO13	rGO1	0,11/platno
rGO14	rGO1	0,32/platno
rGO21	rGO2	0,028/GC
rGO31	rGO3	0,054/GC

3.6. IZRADA I ISPITIVANJE SUPERKONDENZATORA

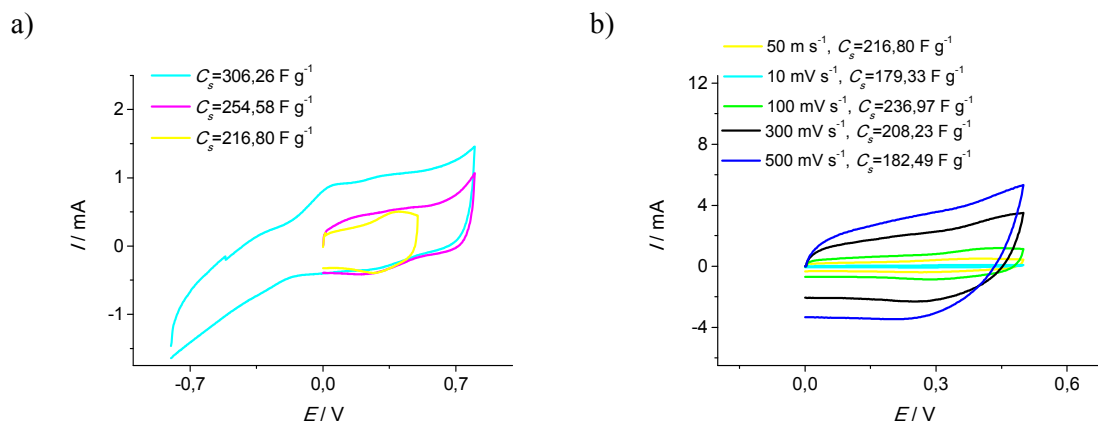
Na podlogu od staklastog ugljika nanese se približno ista količina rGO hidrogela (0,42 mg). Između dviju elektroda koje su međusobno spojene, stavljen je celulozni separator prethodno namočen u otopinu Na_2SO_4 . Kako bi kontakt bio što bolji, dvije elektrode su još dodatno pričvršćene kvačicama, te su smještene u plastičnu vrećicu sa hermetičkim zatvaračem kako bi se održavala vlažnost separatora, te kako nebi došlo do isušivanja hidrogela. Na vrećici je napravljen mali otvor kroz kojega su krajevi elektroda spojeni na potenciostat. U vrećici se nalazila i posuda s vodom koja je osiguravala vlažnu atmosferu. Tako složeni superkondenzator ispitan je metodom cikličke voltametrije u dvoelektrodnom sustavu.



Slika 3.6. Superkondenzator u vrećici sa hermetičkim zatvaračem u kojoj se nalazi i posuda s vodom koja osigurava vlažnu atmosferu i sprječava gubitak elektrolita

4. REZULTATI

4.1. ISPITIVANJE ELEKTRODA S UZORCIMA PRIREĐENIM U MIKROVALNOM REAKTORU

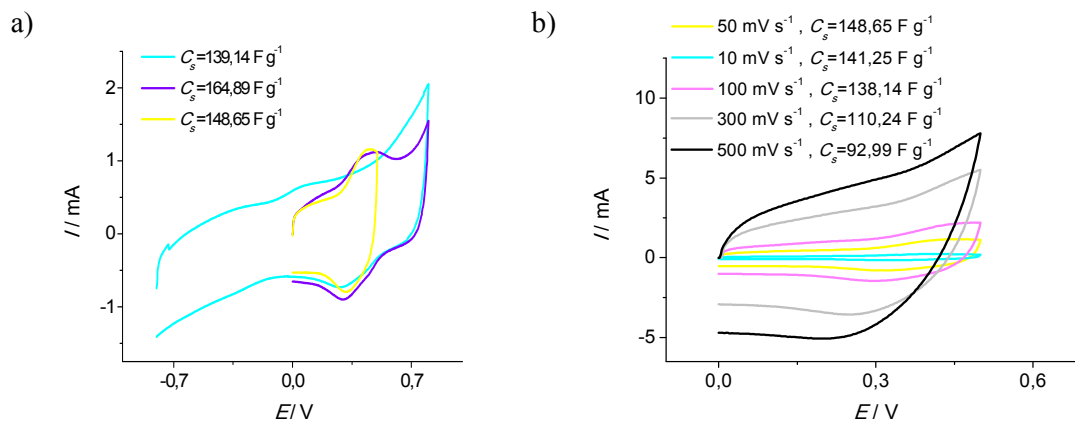


Slika 4.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO11 a) u različitim područjima potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} te uz b) razne brzine promjene potencijala

Na Slici 4.1. a) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO11 unutar različitih granica potencijala, ali pri istoj brzini promjene potencijala. Na dobivenom cikličkom voltamogramu kod ispitivanja koje je provedeno u širokom području potencijala, od -0,8 do 0,8 V vidljiv je blago izražen anodni vrh u polaznom dijelu voltamograma kod potencijala od 0,09 V, te blagi katodni vrh u povratnom dijelu voltamograma kod potencijala od 0,26 V. Izgled ostalih krivulja vrlo je sličan, no kada je ispitivanje provedeno u užem području potencijala, vrijednost struje je niža. Također, u užim područjima potencijala, vidljivo je nastajanje anodnog vrha u polaznom dijelu voltamograma kod potencijala čija je vrijednost oko 0,43 V. Maksimalni specifični kapacitet iznosi $306,26 \text{ F g}^{-1}$, dok minimalni iznosi $216,80 \text{ F g}^{-1}$.

Na Slici 4.1. b) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO11 pri različitim brzinama promjene potencijala. Brzine promjena potencijala kreću se od 10 do 500 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 do 0,5 V. Vrijednost struje lagano raste s promjenom potencijala, a struje su veće što je veća brzina promjene potencijala. Pri većim brzinama dolazi do većeg odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Vrijednost

specifičnog kapaciteta opada s porastom brzine promjene potencijala. Maksimalni dobiveni specifični kapacitet iznosi $236,97 \text{ F g}^{-1}$.

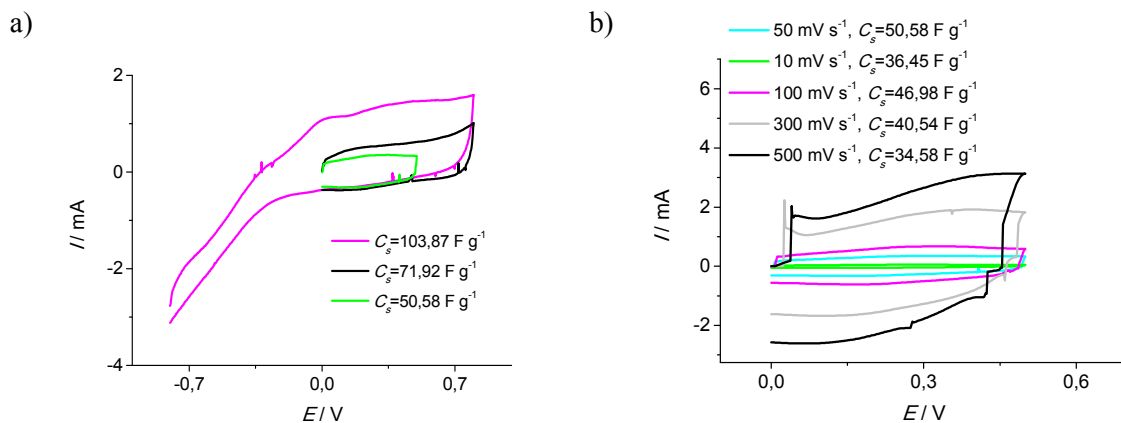


Slika 4.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO12 a) u različitim područjima potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} te uz b) razne brzine promjene potencijala

Na Slici 4.2. a) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO12 unutar različitih granica potencijala, ali pri istoj brzini promjene potencijala. Na dobivenom cikličkom voltamogramu kod ispitivanja koje je provedeno u širokom području potencijala, od -0,8 do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} vidljivo je da u polaznom dijelu voltamograma dolazi slabo izraženog porasta struje do 0,6 V, nakon čega je porast struje značajnije izražen. U povratnom dijelu voltamograma dolazi do formiranja katodnog vrha kod potencijala 0,35 V. Izgled ostalih krivulja je sličan, ali je vrijednost struje niža kada je ispitivanje provedeno u užem području potencijala. Također, u užim područjima potencijala, vidljivo je nastajanje anodnog vrha u polaznom dijelu voltamograma kod potencijala čija je vrijednost oko 0,43 V. Iz dobivenih cikličkih voltamograma određene su vrijednosti specifičnog kapaciteta za ispitanu elektrodu. Maksimalni specifični kapacitet iznosi $164,89 \text{ F g}^{-1}$, dok minimalni iznosi $139,14 \text{ F g}^{-1}$. Te su vrijednosti manje u odnosu na vrijednosti specifičnih kapaciteta zabilježene za elektrodu rGO11.

Na Slici 4.2. b) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO12 pri različitim brzinama promjene potencijala. Brzina promjena potencijala kreću se od 10 do 500 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 do 0,5 V. Iz dobivenih cikličkih

voltamograma vidljivo je da vrijednost struje lagano raste s porastom potencijala, također je vidljivo kako su struje veće što je veća brzina promjene potencijala te da pri većim brzinama dolazi do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Vrijednosti struje kod elektrode rGO11 su manje u odnosu na elektrodu rGO12. Vrijednost specifičnog kapaciteta opada s porastom brzine promjene potencijala. Maksimalni dobiveni specifični kapacitet iznosi $148,65 \text{ F g}^{-1}$.

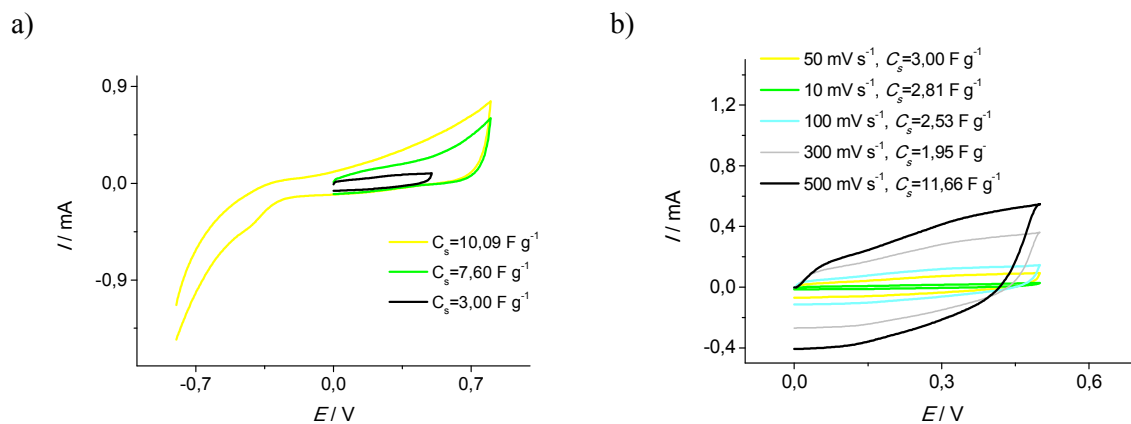


Slika 4.3. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO13 a) u različitim područjima potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} te uz b) razne brzine promjene potencijala

Na Slici 4.3. a) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO13 unutar različitih granica potencijala, ali pri istoj brzini promjene potencijala. Na dobivenom cikličkom voltamogramu kod ispitivanja koje je provedeno u širokom području potencijala, od $-0,8$ do $0,8 \text{ V}$ vidljiv je blago izražen anodni vrh u polaznom dijelu voltamograma kod potencijala od $0,09 \text{ V}$. U povratnom dijelu voltamograma nema strujnih vrhova. Kod potencijala negativnijih od 0 V izražena je katodna struja koja se kontinuirano mijenja. Izgled ostalih krivulja također je sličan, ali kada se ispitivanje provodi u užem području potencijala, vrijednost struje je niža. Maksimalni specifični kapacitet iznosi $103,87 \text{ F g}^{-1}$, dok minimalni iznosi $50,58 \text{ F g}^{-1}$.

Na Slici 4.3. b) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO13 pri različitim brzinama promjene potencijala. Brzine promjena potencijala kreću se od 10 do 500 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 do $0,5 \text{ V}$. Vidljivo je da su

vrijednosti struje kod elektroda rGO11 i rGO12 veće nego kod rGO13. Vrijednost raste s porastom brzine promjene potencijala. Maksimalni dobiveni specifični kapacitet iznosi $50,58 \text{ F g}^{-1}$, što je manja vrijednost u odnosu na maksimalne specifične kapacitete elektroda rGO11 i rGO12.



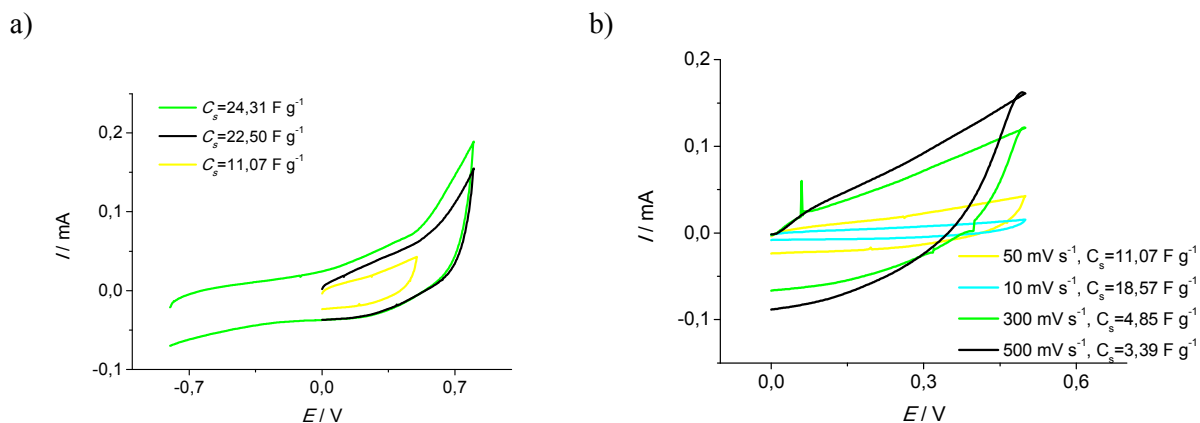
Slika 4.4. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO14 a) u različitim područjima potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} te uz b) razne brzine promjene potencijala

Na Slici 4.4. a) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO14 unutar različitih granica potencijala, ali pri istoj brzini promjene potencijala. Na dobivenom cikličkom voltamogramu kod ispitivanja koje je provedeno u širokom području potencijala, od $-0,8$ do $0,8 \text{ V}$ vidljivo je da u polaznom dijelu voltamograma dolazi do blago izraženog porasta struje, te da nisu formirani strujni vrhovi. Kod potencijala negativnijih od 0 V izražena je katodna struja koja se kontinuirano mijenja.

Izgled ostalih krivulja također je sličan, ali kada se ispitivanje provodi u užem području potencijala, vrijednost struje je niža. Maksimalni specifični kapacitet iznosi $10,09 \text{ F g}^{-1}$, dok minimalni iznosi $3,00 \text{ F g}^{-1}$.

Na Slici 4.4. b) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO14 pri različitim brzinama promjene potencijala. Brzine promjena potencijala kreću se od 10 do 500 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 do $0,5 \text{ V}$. Vidljivo je da su vrijednosti struje kod elektrode rGO14 manje u odnosu na elektrode rGO11, rGO12 i rGO13. Vrijednost struje lagano raste s promjenom potencijala bez formiranja strujnih vrhova. Pri

brzinama većim od 10 mV s^{-1} dolazi do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Maksimalni dobiveni specifični kapacitet iznosi $11,66 \text{ F g}^{-1}$, što je manja vrijednost u odnosu na maksimalne specifične kapacitete elektroda rGO11, rGO12 i rGO13.

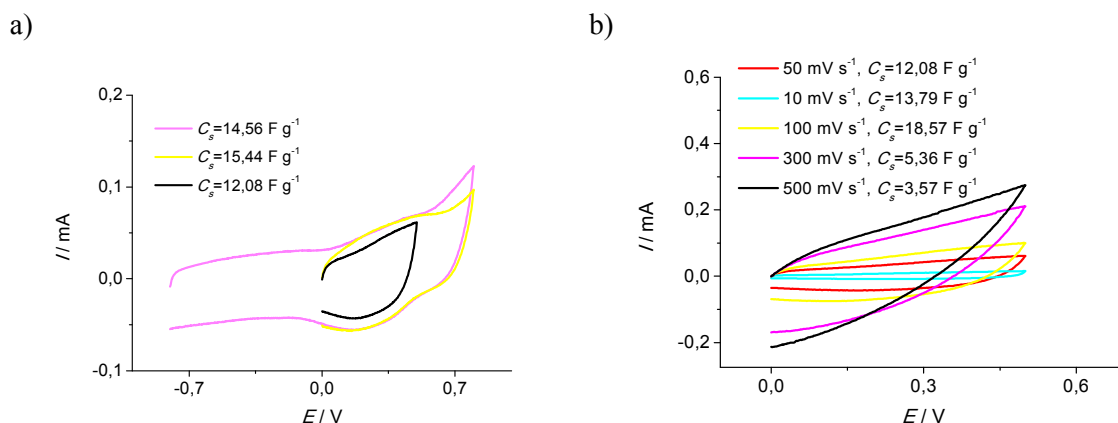


Slika 4.5. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO21 a) u različitim područjima potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} te uz b) razne brzine promjene potencijala

Na Slici 4.5. a) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO21 unutar različitih granica potencijala, ali pri istoj brzini promjene potencijala. Na dobivenom cikličkom voltamogramu kod ispitivanja koje je provedeno u širokom području potencijala, od $-0,8$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} vidljivo je da u polaznom dijelu voltamograma dolazi do laganog porasta struje. Nema formiranja strujnih vrhova niti u polaznom niti u povratnom dijelu voltamograma. Izgled ostalih krivulja je sličan, ali je vrijednost struje niža kada je ispitivanje provedeno u užem području potencijala. Maksimalni specifični kapacitet iznosi $24,31 \text{ F g}^{-1}$, dok minimalni iznosi $11,07 \text{ F g}^{-1}$.

Na Slici 4.5. b) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO21 pri različitim brzinama promjene potencijala. Brzine promjena potencijala kreću se od 10 do 500 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 do $0,5 \text{ V}$. Vrijednost struje raste s porastom brzine promjene potencijala, ali isto tako s porastom brzine dolazi do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Vrijednost specifičnog kapaciteta opada s porastom brzine promjene potencijala. Maksimalni dobiveni specifični kapacitet iznosi $18,57 \text{ F g}^{-1}$.

4.2. ISPITIVANJE ELEKTRODE S UZORKOM PRIREDENIM U HIDROTERMALNOM REAKTORU

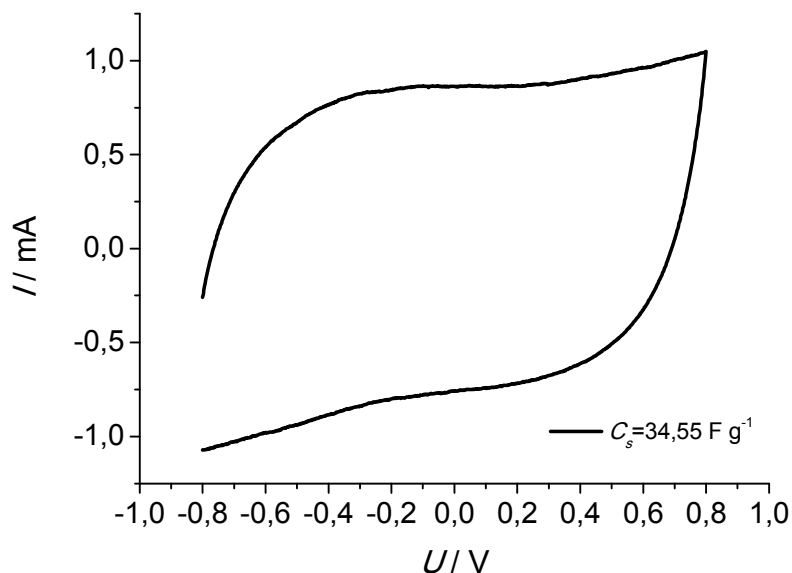


Slika 4.6. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO31 a) u različitim područjima potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s⁻¹ te uz b) razne brzine promjene potencijala

Na Slici 4.6. a) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO31 unutar različitih granica potencijala, ali pri istoj brzini promjene potencijala. Na dobivenom cikličkom voltamogramu kod ispitivanja koje je provedeno u širokom području potencijala, od -0,8 do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s⁻¹ vidljivo je da u polaznom dijelu voltamograma dolazi formiranja slabo izraženog strujnog vrha kod 0,35 V, dok kod 0,5 V počinje nešto nagliji porast struje. Izgled ostalih krivulja je sličan, ali je vrijednost struje niža kada je ispitivanje provedeno u užem području potencijala. Maksimalni specifični kapacitet iznosi 15,44 F g⁻¹, dok minimalni iznosi 12,08 F g⁻¹.

Na Slici 4.6. b) su prikazani rezultati provedenog ispitivanja cikličkom voltametrijom za elektrodu rGO31 pri različitim brzinama promjene potencijala. Brzine promjena potencijala kreću se od 10 do 500 mV s⁻¹ u granicama potencijala od 0 do 0,5 V. Iz dobivenog cikličkog voltamograma vidljivo je da vrijednost struje lagano raste s promjenom potencijala pri brzinama do 100 mV s⁻¹, a pri brzinama od 300 i 500 mV s⁻¹ porast struje je značajnije izražen. Vrijednost specifičnog kapaciteta opada s porastom brzine promjene potencijala, a maksimalni dobiveni specifični kapacitet iznosi 18,57 F g⁻¹.

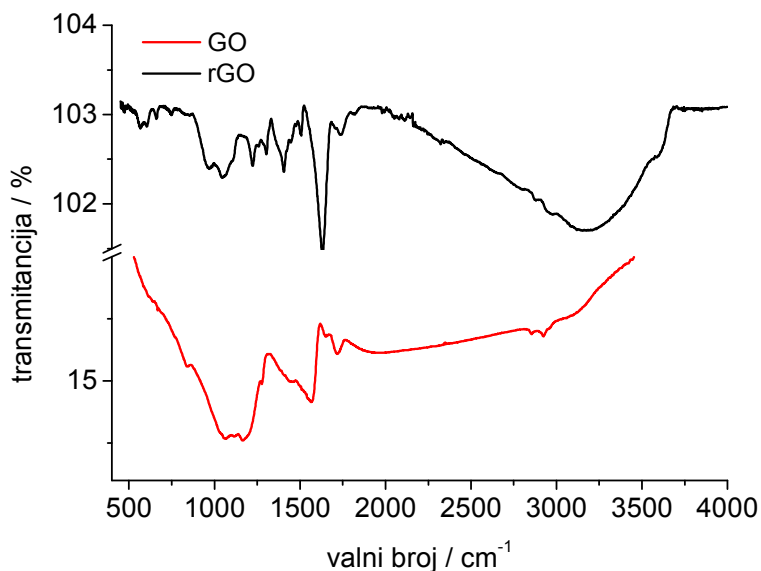
4.3. ISPITIVANJE SUPERKONDENZATORA S AKTIVNIM MATERIJALOM PRIREĐENIM U HIDROTERMALNOM REAKTORU



Slika 4.7. Ciklički voltamogram zabilježen za superkondenzator u širokom području potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Slika 4.7. prikazuje ciklički voltamogram pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} u granicama napona od -0,8 do 0,8 V za superkondenzator. Nakon provedbe mjerenja, iz dobivenog cikličkog voltamograma vidi se da je struja pretežno konstantna u širokom području napona. Izračunata je vrijednost specifičnog kapaciteta koji iznosi $34,55 \text{ F g}^{-1}$.

4.4. KARAKTERIZIRACIJA rGO UZORKA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

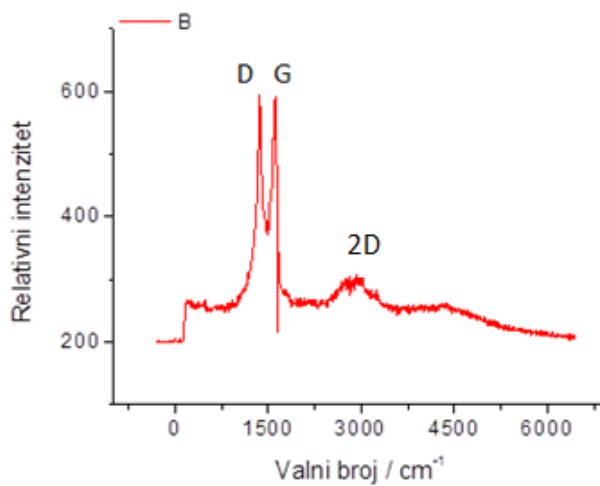


Slika 4.8. FT-IR spektar za uzorke GO i rGO

Slika 4.8. prikazuje FTIR spektar za uzorak rGO i uzorak GO. Kod spektra GO uočava se karakteristična vrpca na 1050 cm^{-1} koja odgovara vibracijama C-O veze, dok na 1627 cm^{-1} odgovara vibracijama C=C grupa u blizini kisikovih funkcionalnih skupina, odnosno nesimetričnim vibracijama. Karakteristična vrpca na 1724 cm^{-1} odgovara vibraciji karbonilne grupe (C=O). Također su izražene i vrpce na 1418 cm^{-1} i na 1213 cm^{-1} .

Osim FTIR spektra GO, na slici 4.8. prikazan je spektar rGO uzorka. Vrpca koja se na spektru GO nalazila na 1627 cm^{-1} se smanjuje, ali se javlja vrpca kod $1560\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$. Vrpca koja je kod GO bila na oko 1395 cm^{-1} , javlja se kod većih valnih brojeva i nešto je manja u odnosu na vrpce na 1040 cm^{-1} , ako se uspoređi s istim odnosom kod spektra uzorka GO. Iz spektra je vidljivo da se pojavljuje nova vrpca kod 1182 cm^{-1} .

4.5. KARAKTERIZACIJA rGO UZORKA RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM



Slika 4.9. Ramanov spektar za uzorak aerogela

Tipični Ramanov spektar grafena sastoji se od tri karakteristične vrpce, D, G i 2D. Maksimum D vrpce, nalazi se na oko 1350 cm⁻¹, maksimum G vrpce nalazi se na oko 1580 cm⁻¹, a maksimum 2D vrpce nalazi se na oko 2700 cm⁻¹, što je vidljivo na slici 4.9.

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je provesti redukciju grafenova oksida uz prisustvo ekstrakta lista masline (ELM) kao reducensa. Pri tome su korištene dvije različite metode, mikrovalna i hidrotermalna sinteza.

U plodovima maslina, ponajviše u vegetacijskoj vodi masline nalaze se razne fenolne tvari koje su netoksični i ekološki prihvatljivi reducensi. [17,2] Tijekom kratkih razdoblja procesa proizvodnje maslinovog ulja, nastaju velike količine otpadnih voda koje sadrže značajan udio fenolnih spojeva. Fenolni spojevi imaju negativan utjecaj na vegetaciju i mikroorganizme, a javljaju se i problemi sa remedijacijom. [36]

Gledajući sa ekološkog stajališta, velike su prednosti korištenja ovih spojeva kao reducensa u odnosu na korištenje poznatijih reducensa, poput metalnih hidrida ili hidrazin-hidrata.

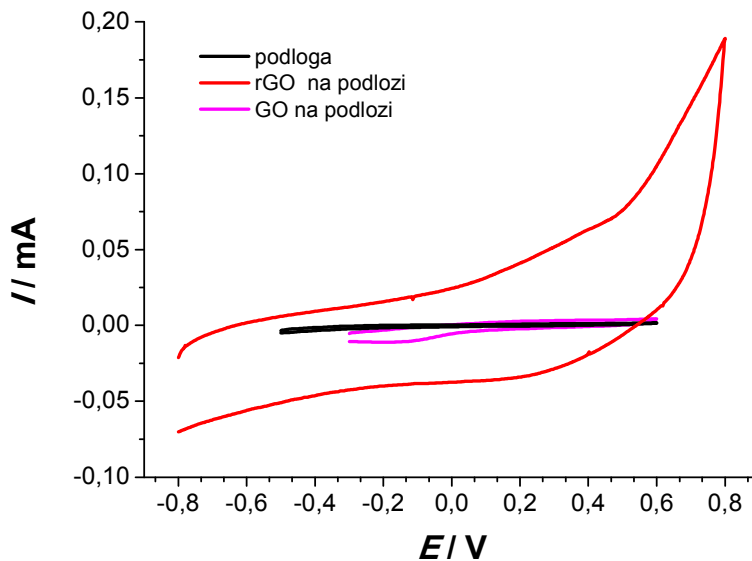
Redukcija grafenovog oksida (GO) često se provodi u vodenoj otopini kod povišene temperature od otprilike 90°C uz korištenje reducensa, najčešće NaBH₄ ili hidrazin-hidrata, tijekom perioda od jednog sata do jednog dana. Redukcija u mikrovalnom reaktoru je pogodna jer osigurava jednoliko zagrijavanje uzorka pa stoga proces traje znatno kraće vrijeme. Iz navednog razloga reakcija redukcije u ovom radu je provedena tijekom pet minuta, što je šezdeset puta kraći period u odnosu na vrijeme trajanja klasičnog procesa provedenog u laboratoriju. [20]

pH vrijednost otopine koja je iznosila 4 prije redukcije povećana je na vrijednost 7 ili 8 jer se u prethodnim istraživanjima pokazalo da je redukcija olakšana kod povećane pH vrijednosti. [20,37]

Da je doista došlo do redukcije GO u rGO može se uočiti po promjeni boje iz smeđe u crnu, te po tome što rGO nije topiv u vodi pa se izdvaja u obliku fino suspendiranih čestica. Također, redukcija GO može se potvrditi i XPS spektroskopijom, no u ovome radu ona nije korištena. [29]

GO pokazuje visoke otpore zato što se oksidacijom grafena gubi kontinuitet unutar sp² hibridizacije, točnije, sp² domene se smanjuju. Dokaz da je u našem slučaju došlo do povećanja sp² domena je da grafenska struktura provodi električnu struju, odnosno da dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja, što je potvrđeno metodom cikličke voltametrije.

Na slici 5.1. vidljivo je kako su struje podloge po iznosu slične strujama GO, dok su struje rGO mnogo veće.

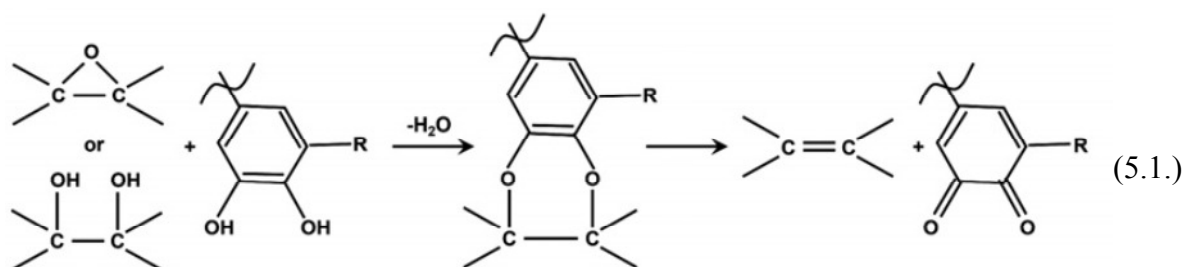


Slika 5.1. Ciklički voltamogram zabilježen za GO i rGO na podlozi, te za čistu podlogu u 0,5 mol dm⁻³ otopini Na₂SO₄

Korištenjem FT-IR i Ramanove spektroskopije dobivaju se informacije o strukturi materijala. Na slici 4.8. vidljivo je kako se na spektru rGO smanjila vrpca koja se na spektru GO nalazila na 1627 cm⁻¹, ali je također i vidljiv nastanak novih karakterističnih vrpca nakon redukcije. Dobiveni rezultat nam ukazuje da je nakon procesa redukcije došlo do promjene u strukturi GO međutim kisikove funkcionalne skupine nisu uklonjene u potpunosti. Ovakvo ponašanje je u skladu s do sad provedenim istraživanjima. [38]

Kako bi se nadopunila FT-IR spektroskopija, također je korištena i metoda Ramanove spektroskopije. Iz Ramanovih spektara (slika 4.9.) vrlo lako se uočavaju tri karakteristične vrpce za grafen, D, G i 2D. G vrpca povezana je sa istezanjem veza parova sp² ugljika povezanih u dvodimenzionalnu strukturu, dok se D vrpca pojavljuje kod kemijski dobivenog grafena, a odnosi se na defekte u grafenskoj strukturi. Prisustvo D vrpce ukazuje da nije došlo do potpunog uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina. Oblik i intenzitet 2D vrpce ovise o broju grafenskih slojeva, te se iz tog razloga koristi kako bi se razlikovao jedan sloj od više slojeva grafena. 2D vrpca se promatra u Ramanovim spektrima grafena, grafita i oksigeniranog grafena. S obzirom da 2D vrpca nije značajno izražena može se zaključiti da je dobiveni rGO najvjerojatnije višeslojne strukture [38,39]

Mehanizam redukcije fenolnim spojevima u literaturi se najčešće objašnjava prema slijedećem mehanizmu [40] :



Rezonancijski efekt čini hidroksilne veze katehina kiselijima, tako da lakše otpuštaju dva protona. Listovi GO sadrže dvije reaktivne skupine, epoksidnu i hidroksidnu skupina. Obje vrste podložne su nukleofilnom napadu negativno nabijenog kisika katehina. Reakcija je praćena procesom dehidracije i prelazom elektrona s katehina na GO. Katehini se pri tome oksidiraju u benzokinon. (reakcija 5.1.)

Uzorak rGO1 je nanesen na podlogu od ugljikova platna, a rGO2 na podlogu od staklastog ugljika kako bi se ispitala njihova kapacitivna svojstva. Uzorak rGO1 je nanesen u različitim količinama od 0,03 mg do 0,32 mg i pri tome su formirane elektrode rGO11-rGO14, a 0,028 mg uzorka rGO2 je korišteno kako bi se dobila elektroda rGO21.

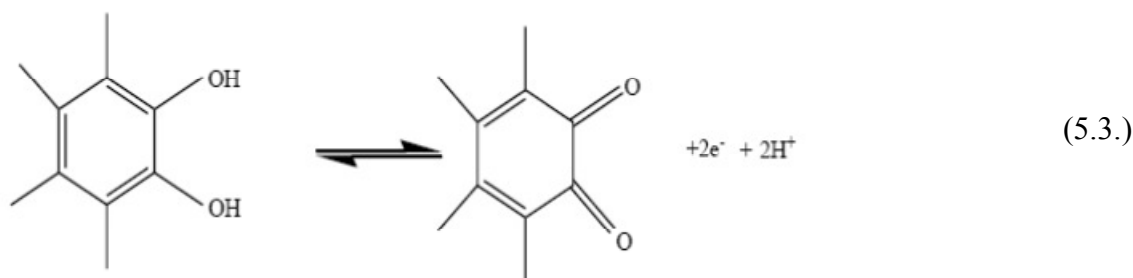
Iz cikličkom voltamograma su za sve elektrode izračunate vrijednosti specifičnih kapaciteta prema relaciji (5.2.):

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I dE}{2vm(E_1-E_2)} \quad (5.2.)$$

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

Za sve elektrode (slika 4.1-slika 4.5.) je dobiveno kapacitivno ponašanje koje odstupa od idealnog kao što je to prikazano na slici 2.11. Odstupanje od idealnosti može se javiti zbog

toga što rGO nije u potpunosti reduciran, ali isto tako zbog otpora na kontaktu rGO/podloga. Porast struje u području pozitivnih potencijala može se objasniti oksidacijom ugljika dok se formiranje strujnih vrhova može povezati s redoks reakcijom zaostalih kisikovih skupina na grafenu ili s redoks reakcijom fenolnih spojeva iz ELM zaostalih u strukturi grafena. U oba slučaja redoks reakcija je posljedica transformacije kateholne strukture u *o*-kinoidnu (jednadžba 5.3.) [41]



Iz zabilježenih vrijednosti specifičnih kapaciteta može se zaključiti da kapacitet značajno varira ovisno o količini nanesenog uzorka pa su tako vrijednost C_s u slučaju kad se masa rGO1 povećala s 0,03 mg na 0,32 mg smanjio s $306,26 \text{ F g}^{-1}$ na $10,09 \text{ F g}^{-1}$ tijekom ispitivanja u širem području potencijala, dok se u tijekom ispitivanja u užem području potencijala smanjio s $216,80 \text{ F g}^{-1}$ na $3,00 \text{ F g}^{-1}$ (slika 4.1.-slika 4.4.). To se može objasniti činjenicom da u slučaju kad je na istu površinu nanescena veća količina rGO elektrolit je slabije dostupan te nije moguće u potpunosti iskoristiti nanesceni rGO uzorak. Vrijednost C_s također ovisi o granicama u kojima je provedeno ispitivanje što je posljedica nepotpuno reverzibilnosti sustava.

Prethodni rezultati su pokazali da vrijednost specifičnog kapaciteta ovisi o debljini sloja koji se ispituje. Stoga, ako se uzme u obzir masa uzorka rGO2 i površina staklasog ugljika taj odnos bi odgovarao odnosu mase i površine kod rGO14 elektrode pa se te dvije elektrode mogu usporediti (Tablica 5.1.). Međutim, stvarna površina ugljikovog platna je znatno veća pa se može pretpostaviti da je znatno manja masa po površini nanescena na ugljikovo platno što dodatno utječe na porast specifičnih kapaciteta. S obzirom da je dobivena veća vrijednost specifičnog kapaciteta kod rGO21 elektrode nego kod rGO14 proizlazi da sam rGO2 uzorak posjeduje bolja kapacitivna svojstva u odnosu na rGO1 te da je redukcija provedena uspješnije kod veće pH vrijednosti što je u skladu s dosadašnjim rezultatima [20]. U slučaju uzorka rGO1 ugljikovo platno se pokazalo kao pogodna podloga za nanošenje aktivnog

materijala koji se može koristiti u superkondenzatorima. Nadalje, on također posjeduje veliku električnu provodnost, jeftin je i savitljiv što također spada u pozitivne karakteristike koje se mogu iskoristiti u izradi superkondenzatora. Suspenziju s uzorkom rGO2 zbog različite viskoznosti nije bilo moguće nanijeti na ugljikovo platno stoga je uzorak nanesen isključivo na podlogu od staklastog ugljika.

Tablica 5.1. Specifični kapaciteti uzoraka, C_s , dobivenih različitim metodama sinteze koji su nanieseni na elektrodu od staklastog ugljika ($A=0,07 \text{ cm}^2$) ili ugljikovo platno ($*A=0,72 \text{ cm}^2$)

Uzorak	Elektroda	Metoda	pH	Masa/g (Površina/ cm^2) uzorka	Masa/površina	** C_s , F g^{-1}
rGO1	rGO11	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	7	0,03 (0,72)	0,04	216,80
rGO1	rGO12	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	7	0,08 (0,72)	0,11	148,65
rGO1	rGO13	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	7	0,11 (0,72)	0,15	50,58
rGO1	rGO14	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	7	0,32 (0,72)	0,44	3,00
rGO2	rGO21	Sinteza u mikrovalnom reaktoru	8	0,028 (0,07)	0,40	24,31
rGO3	rGO31	Sinteza u hidrotermalnom reaktoru	3	0,054 (0,07)	0,77	14,56

*realna površina je znatno veća s obzirom da se navedena površina odnosi na geometrijsku površinu ugljikovog platna koje pokazuje visok stupanj poroznosti

** C_s vrijednosti su dobivene iz cikličkih voltamograma kada brzine promjene potencijala od 50 V s^{-1} te pri polarizaciji elektrode u području potencijala od 0 V do 0,5 V

Iz dobivenih rezultata se također uočava da vrijednost specifičnog kapaciteta pada s povećanjem brzine promjene potencijala. Naime, kod većih brzina materijal se ne uspijeva u potpunosti iskoristiti, a kao posljedica toga smanjene su vrijednosti specifičnog kapaciteta s porastom brzine (slika 4.1.-slika 4.6.).

Postupci hidrotermalne i solvotermalne sinteze uključuju heterogene reakcije u prisutnosti vode ili nekog drugog otapala pri visokom tlaku i temperaturi u zatvorenom sustavu. Pri tim

uvjetima dolazi do otapanja i reakcije među spojevima koji su netopljivi pri uobičajenim postupcima sinteze ili pri istima ne reagiraju. Nerijetko pri tim uvjetima nastaju različiti materijali u odnosu na uobičajene sintetske postupke. Opisani postupci koriste se vrlo uspješno pri sintezi anorganskih materijala te u postupcima priređivanja monokristalnih uzoraka iz kojih se priređuju optički elementi. Hidrotermalno i solvotermalni postupci primjenjuju se posljednjih nekoliko godina u sintezi kompleksnih spojeva i organskih materijala. [42]

Jednostavna manipulacija svojstvima otapala u hidrotermalnoj/solvotermalnoj sintezi, pruža ovoj tehnici priliku da ima kontrolu nad topivosti, reaktivnosti i selektivnosti, što je gotovo nemoguće kod konvencionalnih metoda. Korištenje hidrotermalne sinteze ima brojne prednosti, kao što su nepropuštanje reakcijskih produkata u okolinu zbog odvijanja reakcije u zatvorenom sustavu, te mogućnost dimenzijske i morfološke kontrole nanočestica. [43]

Uzorak rGO3 priređen je hidrotermalnom sintezom pri čemu je dobiven hidrogel (slika 3.3.). Sinteza je provedena pri pH vrijednosti 3, niže u odnosu na pH vrijednosti kod ostalih sinteza. Hidrogelovi priređeni u kiselim uvjetima imaju više makroskopskih praznina jer se tijekom reakcije razvija CO_2 , a također imaju i veću električnu provodnost jer karboksilne skupine ne disociraju pa su manje odbojne sile među grafenskim listovima, te je olakšano njihovo međusobno povezivanje. Zbog boljeg kontakta među grafenskim listovima bolja su i mehanička svojstva hidrogela. Iz navedenih razloga izabrani su kiseli uvjeti sinteze. Međutim stupanj redukcije grafena u kiselim uvjetima je manji. [4]

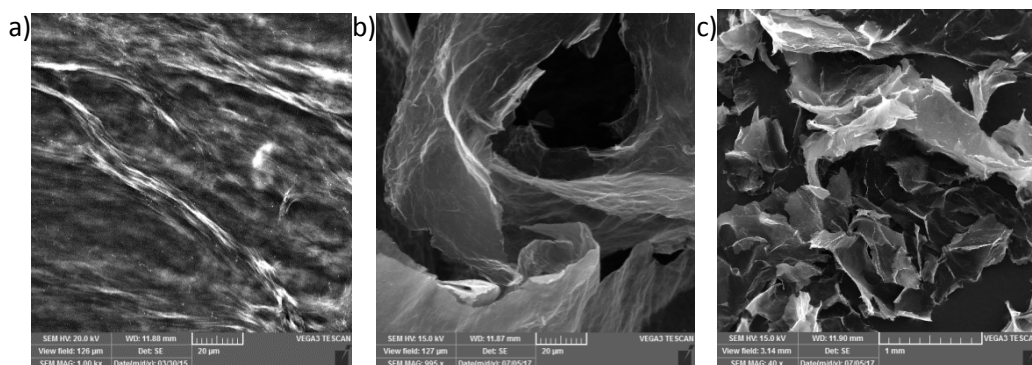
Iz tablice 5.1. je vidljivo kako je kapacitet uzorka rGO2 veći u odnosu na uzorak rGO3. Uzme li se u obzir da su vrijednosti C_s veće kad je nanosena manja količina uzorka, odnosno kod tanjih slojeva, može se reći da nema veće razlike u vrijednostima C_s . Usporedbom cikličkih voltamograma na slici 4.5 i 4.6. može se zaključiti da oba uzorka, odnosno elektrode priređene od navedenih uzoraka imaju sličan odziv, s time da je kod uzorka rGO3 nešto više izražen strujni vrh kod 350 mV.

Vrijednosti C_s dobivene ispitivanjem elektrode rGO31 (tablica 5.1.) veće su u odnosu na vrijednosti dobivene ispitivanjem elektrode rGO14. Usporedbom slika 4.4. i 4.6., može se zaključiti da pri većim brzinama promjene potencijala rGO14 pokazuje oštriju promjenu struje kod 0,5 V, što ukazuje na veću reverzibilnost odziva. To je posljedica činjenice da je sloj nanosen na veliku površinu, te je aktivni materijal lakše dostupan. Kod nižih brzina promjene potencijala te razlike nisu izražene. Međutim, bez obzira na to nisu dobivene veće

vrijednosti C_s kod elektrode rGO14 jer je uzorak rGO3 zbog početne spužvaste strukture zadržao veliku specifičnu površinu, te su kao rezultat toga dobiveni veći specifični kapaciteti.

U slučaju kada je hidrogel direktno korišten u izradi superkondenzatora dobiveni su duplo veći kapaciteti u odnosu na one kad je rGO3 uzorak sušen i dispergiran u NMP-u ($34,55 \text{ F g}^{-1}$ i $18,04 \text{ F g}^{-1}$), stoga se može zaključiti da se direktnim korištenjem hidrogela postižu veći kapaciteti od onih dobivenih s uzorcima koji su sušeni. Naime, pri sušenju hidrogela tj. tijekom prevođenja u aerogel, može doći do aglomeracije listova grafena i smanjenja specifične površine, a naknadnim otapanjem uzorka u N-metil-2-pirolidonu (NMP), može doći do nepotpunog razdvajanja listova rGO. Ako se uzme u obzir da se u dvoelektrodnom sustavu očekuju duplo manji kapaciteti u odnosu na troelektrodni sustav, može se zaključiti da bi se u slučaju ispitivanja hidrogela u troelektrodnom sustavu specifični kapaciteti dodatno povećali. Prednosti korištenja hidrogela su jednostavna izolacija hidrogela iz reakcijske smjese te njegova direktna primjena u superkondenzatoru bez dodatnih koraka sušenja i dispergiranja u organskim otapalima.

Da je struktura hidrogela doista porozna, vidljivo je iz rezultata dobivenih korištenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa.



Slika 5.2. SEM snimka rGO uzorka dobivenog a) klasičnom sintezom [5] i b), c) rGO uzorka dobivenog hidrotermalnim postupkom kod dva različita povećanja

6. ZAKLJUČAK

- Hidrotermalna i mikrovalna redukcija GO uz korištenje ekstrakta lista masline kao reducensa provedena je uspješno. U slučaju mikrovalne redukcije rGO je dobiven u obliku suspendiranih čestica dok je u slučaju hidrotermalne sinteze dobiven hidrogel.
- Uspješnost redukcije GO u rGO potvrđena je korištenjem metode FT-IR spektroskopije i metodom cikličke voltametrije
- FT-IR spektri su pokazali da je došlo do promjena u strukturi GO tijekom redukcije, te da je u nastaloj strukturi rGO zadržana određena količina kisikovih funkcionalnih skupina, Ramanovom spektroskopijom potvrđeno je da su zaostali defekti unutar rGO strukture
- Elektrokemijska ispitivanja su pokazala da priređene elektrode pokazuju dobro kapacitivno ponašanje uz određeno odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja
- Porastom mase uzorka, tj. debljine sloja rGO koji se nanosi na elektrodu, smanjuje se vrijednost specifičnog kapaciteta
- Vrijednost specifičnog kapaciteta pada s povećanjem brzine promjene potencijala
- Vrijednosti specifičnih kapaciteta su manje ukoliko se uzorak suši, tj. najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta postižu se direktnim korištenjem hidrogela
- Najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta postiže uzorak rGO1, koji je nanesen na elektrodu rGO11 gdje su dobivene vrijednosti od $306,26 \text{ F g}^{-1}$
- Hidrogel dobiven u ovom radu uspješno je upotrijebljen u izradi superkondenzatora, a iz odziva cikličke voltametrije može se zaključiti kako su njegova kapacitivna svojstva dobra. Dobiven je specifični kapacitet od $34,55 \text{ F g}^{-1}$. Prednosti korištenja hidrogela su jednostavna izolacija hidrogela iz reakcijske smjese te njegova direktna primjena u superkondenzatoru bez dodatnih koraka sušenja i dispergiranja u organskim otapalima.

7. LITERATURA

- [1] C. K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews* 43 (2013) 291-312
- [2] X. Fan, W. Peng, Y. Li, W. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation, *Advanced Materials* 20 (2008) 4490-4493
- [3] Korištenje interneta: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:190:274515>
- [4] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: from reaction products to hydrogel properties, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 1756–1768
- [5] N. Stankir, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
- [6] K. S. Novoselov, Graphene: Materials in the Flatland u *Les prix Nobel: The Nobel Prizes 2010* (ur. Karl Grandin), Stockholm, 2011. str. 106-131.
- [7] Korištenje interneta: http://eskola.hfd.hr/clanci/Grafenska_zemlja_cudesa_M_Kralj.pdf
- [8] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210–3228)
- [9] Korištenje interneta: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044>
- [10] Korištenje interneta: http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/category_index/12962/
- [11] S. Pei, H.M. Cheng, *Carbon* 50 (2012), 3214-3222
- [12] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2) (2007) 117-166
- [13] Korištenje interneta:
http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/7511/11/11_chapter%202.pdf
- [14] N. Stankir, Sinteza grafena hidrotermalnim postupkom i njegova primjena u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, 2017
- [15] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process, *ACS Nano* 4(7) (2010) 4324-4330
- [16] S. Wan, H. Bi, L. Sun, Graphene and carbon-based nanomaterials as highly efficient adsorbents for oils and organic solvents, *Nanotechnology Reviews* 5 (2015) 4-19
- [17] A. Barberić, Poifenoli u sortnim maslinovim uljima iz Istre, Diplomski rad, Zagreb, 2006.
- [18] T. Vidulin, Utjecaj godine uzgoja na sastav polifenola djevičanskog maslinovog ulja iz Istre, Završni rad, PBF, 2016.

- [19] S. Marić, Ukupna antioksidativna aktinost u listovima četiri autohtona kultivara maslina, Diplomski rad, Osijek, 2013.
- [20] M. Vrdoljak, Kapacitivna svojstva grafena dobivenog upotrebom ekološki prihvatljivog reducensa, Diplomski rad, FKIT, 2016.
- [21] Korištenje interneta: <https://www.hindawi.com/journals/ecam/2013/284150/fig1/>
- [22] Korištenje interneta:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/h4291?lang=en®ion=HR>
- [23] J. Lončar, Superkondenzatori, Seminarski rad, FER, 2013.
- [24] Korištenje interneta: <https://www.graphenea.com/pages/graphene-supercapacitors#.VcRBnLUp6S>
- [25] Korištenje interneta:
https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Izvori_energije3.pdf
- [26] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Zagreb, 2010., str. 391.
- [27] I. Spajić, Kemijska i elektrokemijska modifikacija grafen oksida, Završni radi, FKIT, Zagreb, 2015., str. 16.
- [28] M. Kraljić Roković, Voltametrijske i potenciometrijske tehnike, prezentacija, FKIT
- [29] I. Krošl, I. Peran, G. Radić, Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama, FKIT, Zagreb, 2016., str. 23.-25.
- [30] Z. Hrnjak-Murgić, Karakterizacija materijala, FKIT, nastavni materijali
- [31] Z. Hrnjak-Murgić, Karakterizacija materijala, FKIT, interna skripta
- [32] E. Smith, G. Dent, Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., str.1.
- [33] M. Cindrić, Ramanova spektroskopija u zaštiti od krivotvorenja, Diplomski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2016.
- [34] M. Ratkaj, Primjena spektroskopije površinski pojačanog Ramanovog raspršenja u istraživanju farmaceutski aktivnih tvari, Doktorski rad, Zagreb, 2013.
- [35] Korištenje interneta:
https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman%3A_Interpretation

- [36] 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(4) (2014) 215-225
- [37] C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, J. F. Sánchez-Royo, M. Gómez Gómez, Influence of the pH on the synthesis of the reduce graphene oxide under hydrothermal conditions, *Nanoscale*, 4 (2012) 3977-3982.
- [33] M. Cindrić, Ramanova spektroskopija u zaštiti od krivotvorenja, Diplomski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2016.
- [38] S. Stankovich,, D. A. Dikin, R. D. Piner,, K. A. Kohlhaas ,A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu,S. Binh, T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565
- [39] Z. Ni, Y. Wang, T. You, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Research* 1 (2008) 273-291
- [40] O. Akhavan, M. Kalae, Z.S. Alavi, S.M.A. Ghiasi, A. Esfandiar, Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 315-325
- [41] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, CRC Press, Boca Raton 2010, 38-47
- [42] D. Cinčić, D.K. Bučar, E. Meštrović, Hidrotermalna i solvotermalna sinteza koordinacijskih polimera, Zagreb, 2003., poster
- [43] S.P. Sasikala, P. Poulin, C. Aymonier, *Advances in Subcritical Hydro-/Solvothermal Processing of Graphene Materials*, Weinheim, *Advanced Materaterials* 29(22) (2017) 1-32

8. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Nicole Mesaroš



Osnovna škola: Osnovna škola Vladimir Gortan, Rijeka (2001.-2009.)

Glazbena škola: Osnovna glazbena škola Ivana Matetića Ronjgova, Rijeka (2004.-2010.)

Srednja škola: Prva sušačka hrvatska gimnazija u Rijeci (2009.-2013.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2013.-danas)

Strani jezici: aktivno poznavanje engleskog jezika i talijanskog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu, Origin

Radno iskustvo:

- Demonstrature na Zavodu za analitičku kemiju iz kolegija Kemijska analiza materijala i Analitička kemija II
- Odrađena stručna praksa u PLIVA HRVATSKA d.o.o., TAPI, R&D Kemija

Natjecanja:

- Osvojeno 9. mjesto na županijskom natjecanju učenika srednjih škola iz geografije
- Ulazak u finale Plivinog Case Study Competitiona u organizaciji udruge eSTUDENT