

# Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima

---

Sačer, Denis

Doctoral thesis / Disertacija

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:590628>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

DENIS SAČER

**SINTEZA GRAFENOVA OKSIDA I REDUCIRANOGA  
GRAFENOVA OKSIDA TE NJIHOVA POVRŠINSKA  
MODIFIKACIJA ZA PRIMJENU U  
SUPERKONDENZATORIMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2018.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

DENIS SAČER

**SINTEZA GRAFENOVA OKSIDA I REDUCIRANOGA  
GRAFENOVA OKSIDA TE NJIHOVA POVRŠINSKA  
MODIFIKACIJA ZA PRIMJENU U  
SUPERKONDENZATORIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić-Roković

Zagreb, 2018.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Denis Sačer

**GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE  
OXIDE SYNTHESIS AND THEIR SURFACE  
MODIFICATION FOR SUPERCAPACITOR  
APPLICATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Assoc. Prof. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, 2018.

## Bibliografska stranica

- ❖ **UDK:** 544.65:621.319.4(043.3)
- ❖ **Znanstveno područje:** Tehničke znanosti
- ❖ **Znanstveno polje:** Temeljne tehničke znanosti
- ❖ **Znanstvena grana:** Materijali
- ❖ **Institucija:** Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju
  
- ❖ **Voditelj rada:** Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
- ❖ **Broj stranica:** 201
- ❖ **Broj slika:** 105
- ❖ **Broj tablica:** 42
- ❖ **Broj literaturnih referenci:** 245
- ❖ **Datum obrane:** 10.12.2018.
- ❖ **Sastav povjerenstva za obranu:**
  1. Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
  2. Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
  3. Doc. dr. sc. Sanjin Gutić, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Sarajevu, Bosna i Hercegovina
  
- ❖ Rad je pohranjen u:
  - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
  - Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;
  - Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
  - Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
  - Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 29. veljače 2016. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 19. travnja 2016.

*Zahvaljujem se znanstvenicima Instituta za fiziku, dr. sc. Marku Kralju, dr. sc. Davoru Čapeti, dr. sc. Ivi Šrut Rakić i dr. sc. Milivoju Plodincu za znanstvenu podršku u samim počecima istraživanja te AFM i Raman mjerenjima.*

*Zahvaljujem se i znanstvenicima Odjela za fiziku, Sveučilišta u Rijeci, prof. dr. sc. Mladenu Petraviću te doc. dr. sc. Ivi Šarić i dr. sc. Robertu Peteru za XPS mjerenja.*

*Zahvaljujem se dr. Stanku Kurajici za XRD mjerenja.*

*Posebno se zahvaljujem mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na svom prenesenom znanju, podršci i prijateljstvu tijekom mog boravka na Zavodu za elektrokemiju i prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na ukazanom povjerenju i prilici da ostvarim ovaj cilj. Zahvaljujem se svim kolegama Zavoda za elektrokemiju na prijateljstvu, podršci i ugodnoj atmosferi tijekom rada posebno dr. sc. Suzani Sopčić, Gabrijeli Ljubek i dr. sc. Ekatarini Kristan-Mioč.*

*Zahvaljujem se i suradnicima na bilateralnom projektu, dr. sc. Aleksandru Dekanskom i dr. sc. Vladimiru Paniću na kvalitetnim raspravama i ugodnoj suradnji te dr. Zlatku Rakočeviću s Vinče instituta za XPS mjerenja. Zahvaljujem se i dipl. ing. Milici Košević i dipl. ing. Vladimiru Jezdiću na prijateljstvu i gostoprimstvu prilikom boravka u Srbiji. Zbog Vas ću se uvijek rado vraćati.*

*Posebno se zahvaljujem dr. Sanjini Gutiću na Raman snimkama i diskusiji koja je doprinijela konačnom izgledu ove disertacije.*

*Zahvaljujem se i Magdaleni Kralj na XRD i Raman snimkama, dr. sc. Mateji Đud na FTIR snimkama te kolegi Gavrilu Šekularcu na TEM snimkama. Zahvaljujem se i studentima s kojima sam imao prilike raditi i koji su me uvijek motivirali da još više radim na sebi.*

*Veliku zahvalu dugujem svim svojim prijateljima koji su me podupirali tijekom cijelog mog života te shvaćali moju odsutnost i odricanje.*

*Na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji, koja mi je usadila beskrajnu znatiželju kroz djetinjstvo što me vodilo do ovog trenutka, posebno roditeljima i bratu Petru koji su me svaki put iznova motivirali i podupirali u svim odlukama.*

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost na financijskoj potpori provedenim istraživanjima u sklopu projekta IP-2013-11-8825 „Elektrokemijski kondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila“ te projekta „Projekt izobrazbe karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“.

## ***SAŽETAK***

Grafen je sloj ugljika debljine jednog atoma koji posjeduje delokalizirane  $\pi$  elektrone te dobru električnu provodnost što mu, uz veliku specifičnu površinu, otvara mogućnost primjene u elektrokemijskim pretvornicima i spremnicima energija. Fizikalna i kemijska svojstva grafena kao i njegove dimenzije ovise o načinu sinteze. U ovom radu grafen je sintetiziran kemijskim putem koristeći različite forme grafita kao prekursor. Prvi stupanj sinteze se odnosio na dobivanje grafenova oksida (GO) iz kojeg se redukcijom dobiva reducirani grafenov oksid (rGO). Redukcija GO predstavlja vrlo važan korak samog procesa u kojem je neophodno ukloniti niz različitih kisikovih funkcijskih skupina vezanih na grafensku strukturu. Poželjno je provesti redukciju u što većem iskorištenju te osigurati uvjete kod kojih će se spriječiti aglomeracija grafena u grafit. U ovom radu detaljno je proučavan utjecaj konačnog stupnja redukcije na kapacitivna svojstva dobivenog rGO. Također je istraživana mogućnost korištenja ekstrakta lista masline (ELM) i kositrova (II) klorida kao ekološki prihvatljivih reducensa. Strukturne i morfološke karakteristike materijala određene su korištenjem Ramanove spektroskopije, rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS), rendgenske difrakcijske analize (XRD), infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama signala (FTIR), termogravimetrijske analize (TGA) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Iz dobivenih materijala priređeni su superkondenzatori koji su testirani metodom cikličke voltometrije i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Stabilnost superkondenzatora testirana je punjenjem/praznjenjem superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa kod konstantne struje. Svi priređeni materijali pokazali su dobra kapacitivna svojstva u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

U svrhu poboljšanja kapacitivnih svojstava, GO je modificiran molekulama anilina i *o*-fenilendiamina. Detaljno su istraženi uvjeti modifikacije te su određena fizikalno-kemijska svojstva dobivenih materijala.

*Ključne riječi:* grafenov oksid, reducirani grafenov oksid, modificirani grafenov oksid, ekstrakt lista masline, superkondenzatori,  $\text{SnO}_2$ .



## ***ABSTRACT***

Graphene is a monolayer of carbon atoms which possesses delocalized  $\pi$  electrons and a good electrical conductivity. Good electrical conductivity with a large specific surface area opens up the possibility of its application in electrochemical energy storage devices. Physical and chemical properties of graphene as well as its sheet size depend on the synthesis method. In this paper, graphene was chemically synthesized using various graphite forms as precursors. In the first step graphene oxide (GO) was obtained and it was used for further synthesis of reduced graphene oxide (rGO). The reduction of graphene oxide is a crucial step in which it is necessary to remove a variety of oxygen functional groups bonded to the graphene structure. It is desirable to achieve a high degree of reduction and to ensure electron conductivity with preventing the graphene agglomeration. In this paper the influence of the degree of reduction on the capacitive properties of the obtained rGO was studied in details. Additionally, the possibility of using olive leaf extract (ELM) and tin (II) chloride as ecologically acceptable reducing agents was studied. Structural and morphological characteristics of the obtained materials were determined by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). By using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods it was shown that the all prepared materials exhibited good capacitive properties in  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution. The prepared materials were used to assemble supercapacitors that were tested by cyclic voltammetry and EIS methods. The stability of the supercapacitors was determined by charging/discharging at constant current during 1000 cycles.

In order to improve its capacitive properties, GO is modified by the two different aromatic amines: aniline and o-phenylenediamine. They can contribute to the pseudo-capacitive effects and increase the overall capacitance of the base materials. Modification conditions and physicochemical properties of the obtained materials were studied in details.

Key words: graphene oxide, reduced graphene oxide, modified graphene oxide, olive leaf extract, supercapacitors,  $\text{SnO}_2$ .

## POPIS SIMBOLA:

- $A$  – površina elektrode (kondenzatora),  $\text{cm}^2$   
 $c$  – koncentracija,  $\text{mol dm}^{-3}$   
 $C_{\text{dl}}$  – kapacitet dvosloja, F  
 $C_f$  – osjetljivost kristala kvarca (EQCN),  $\text{Hz cm}^2 \text{g}^{-1}$   
 $C_s$  – specifični kapacitet elektrode ili kondenzatora,  $\text{F g}^{-1}$   
 $d$  – udaljenost između elektroda, nm  
 $E$  – potencijal elektrode, V  
 $E_{\text{kon}}$  – konačni potencijal, V  
 $E_{\text{poč}}$  – početni potencijal, V  
 $I$  – jakost struje, mA  
 $I_d$  – specifična jakost električne struje prilikom pražnjenja,  $\text{A g}^{-1}$   
 $I_p$  – specifična jakost električne struje prilikom punjenja,  $\text{A g}^{-1}$   
 $I_s$  – specifična jakost električne struje,  $\text{mA g}^{-1}$   
 $La$  – srednja vrijednost veličine  $sp^2$  domena  
 $Lc$  – srednja vrijednost veličine kristalita  
 $m_{\text{el}}$  – masa elektrodnog aktivnog materijala, g  
 $P_s$  – specifična snaga superkondenzatora,  $\text{W g}^{-1}$   
 $Q$  – naboj izbijanja elektrode superkondenzatora, C  
 $Q_{\text{dl}}$  – naboj dvosloja, C  
 $R_{\text{ct}}$  – otpor prijenosu naboja,  $\Omega$   
 $R_{\text{el}}$  – otpor elektrolita,  $\Omega$   
 $R_{\text{ESR}}$  – ekvivalentni serijski otpor,  $\Omega$   
 $R_k$  – kontaktni otpor,  $\Omega$   
 $R_p$  – polarizacijski otpor,  $\Omega$   
 $t$  – vrijeme, s  
 $t_c$  – vrijeme punjenja superkondenzatora  
 $t_d$  – vrijeme pražnjenja superkondenzatora  
 $t_{\text{oc}}$  – vrijeme tijekom kojeg kondenzator stoji uz otvoreni struni krug  
 $U$  – napon, V  
 $w$  – maseni udio, %  
 $W_s$  – specifična energija superkondenzatora,  $\text{W h g}^{-1}$   
 $\Delta U_{\text{oc}}$  – pad napona kod otvorenog strujnog kruga  
 $\Delta U_c$  – pad napona tijekom punjenja  
 $\Delta U_d$  – pad napona tijekom pražnjenja  
 $\Delta U_{\text{ESR}}$  – pad napona zbog prisutnosti ekvivalentnog serijskog otpora  
 $\Delta f$  – promjena frekvencije kristala kvarca, Hz  
 $\Delta m$  – promjena mase, ng  
 $\gamma$  – masena koncentracija,  $\text{mg mL}^{-1}$   
 $\varepsilon$  – dielektrična permitivnost materijala,  $\text{F m}^{-1}$   
 $\kappa$  – električna provodnost,  $\text{S cm}^{-1}$   
 $v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{mV s}^{-1}$

## **POPIS KRATICA:**

AFM – mikroskopija atomskih sila

CNT – ugljikove nanocijevčice

CVD – kemijsko taloženje para

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ELM – ekstrakt lista masline

EQCN – elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

GO – grafenov oksid

N-CNT – dušikom dopirane ugljikove nanocijevčice

NMP – *N*-metil-pirolidon

N-rGO – grafen dopiran dušikom

*o*-PDA – *o*-fenilendiamin

Pani – polianilin

PoPDA – poli(*o*-fenilendiamin)

rGO – grafen (reducirani grafenov oksid)

rGO-ELM – grafenov oksid reduciran hidrotermalnim postupkom uz ekstrakt lista masline

rGO-SnH – grafenov oksid reduciran hidrotermalnim postupkom uz kositrov (II) klorid

rGO-SnM – grafenov oksid reduciran hidrotermalnim postupkom potpomognutim mikrovalovima uz kositrov klorid

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija

UV/Vis – spektroskopija ultraljubičastog i vidljivog područja zračenja

XPS – rendgenska fotoelektronska spektroskopija

XRD – rendgenska difrakcijska analiza

ZKE – zasićena kalomel elektroda

# SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	OPĆI DIO .....	4
2.1.	Grafen – dobivanje i svojstva .....	4
2.1.1.	Grafit .....	5
2.1.2.	Grafitov oksid.....	6
2.1.3.	Grafenov oksid (GO).....	7
2.1.4.	Reducirani grafenov oksid (rGO).....	8
2.2.	Superkondenzatori .....	15
2.2.1.	Elektrodni materijali za superkondenzatore .....	17
2.2.2.	Elektrodni materijali temeljeni na rGO .....	19
2.2.3.	Kompozitni materijali grafena, metalnih oksida i vodljivih polimera .....	23
2.3.	Elektrokemijske metode u karakterizaciji grafenskih elektroda.....	27
2.3.1.	Ciklička voltometrija (CV).....	27
2.3.2.	Metoda galvanostatkog punjenja/pražnjenja kondenzatora (GCD) .....	29
2.3.3.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	30
2.4.	Spektroskopske, mikroskopske i prateće metode u karakterizaciji .....	
	grafenskih materijala .....	33
2.4.1.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) .....	33
2.4.2.	Ramanova spektroskopija (Raman) .....	33
2.4.3.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	34
2.4.4.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	34
2.4.5.	Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	34
2.4.6.	Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	35
2.4.7.	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	35
2.4.8.	Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	36
2.4.9.	Metoda mjerenja električne provodnosti.....	36
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	37
3.1.	Priprema materijala.....	37
3.1.1.	Priprava grafenova oksida.....	39
3.1.2.	Klasična redukcija grafenova oksida.....	40
3.1.3.	Hidrotermalna redukcija grafenova oksida .....	41
3.1.3.1.	Hidrotermalna redukcija uz ekstrakt lista masline (ELM).....	41
3.1.3.2.	Hidrotermalna redukcija uz kositrov (II) klorid.....	43

3.1.4.	Mikrovalno potpomognuta hidrotermalna redukcija uz kositrov (II) klorid.....	44
3.1.5.	Priprava GO elektrode modificirane anilinom i <i>o</i> -fenilendiaminom .....	45
3.1.6.	Izrada superkondenzatora iz dobivenih hidrogelova.....	49
3.2.	Aparatura .....	50
3.2.1.	Elektrokemijska ispitivanja .....	50
3.2.2.	Spektroskopska ispitivanja .....	54
4.	REZULTATI.....	57
4.1.	Karakterizacija grafenovih oksida .....	57
4.1.1.	Mikroskopska karakterizacija uzoraka grafenovih oksida .....	57
4.1.2.	Spektroskopska karakterizacija uzoraka GO.....	62
4.2.	Karakterizacija rGO uzoraka .....	66
4.2.1.	Elektrokemijska karakterizacija rGO elektroda .....	66
4.2.2.	Spektroskopska karakterizacija rGO uzoraka .....	71
4.3.	Karakterizacija rGO-ELM uzoraka .....	80
4.3.1.	Elektrokemijska karakterizacija elektroda rGO-HH i rGO-ELM .....	80
4.3.2.	Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora SK-rGO-ELM i SK-rGO-HH .....	89
4.3.3.	Spektroskopska karakterizacija uzoraka rGO- ELM i rGO-HH .....	98
4.4.	Karakterizacija kompozita rGO-SnH .....	104
4.4.1.	Elektrokemijska karakterizacija rGO-SnH elektroda.....	104
4.4.2.	Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora priređenih iz rGO-SnH hidrogelova.....	111
4.4.3.	Spektroskopska karakterizacija dobivenih hidrogelova rGO-SnH .....	118
4.4.4.	Mikroskopska karakterizacija hidrogelova rGO-SnH.....	121
4.5.	Karakterizacija kompozita rGO-SnM.....	124
4.5.1.	Elektrokemijska karakterizacija elektroda rGO-SnM .....	124
4.5.2.	Mikroskopska karakterizacija rGO-SnM kompozita SEM/EDS metodom .....	126
4.5.3.	Spektroskopska karakterizacija rGO-SnM kompozita.....	129
4.6.	Karakterizacija GO elektroda modificiranih anilinom i <i>o</i> -PDA.....	134
4.6.1.	Elektrokemijska karakterizacija GO elektroda modificiranih anilinom.....	134
4.6.2.	Spektroskopska karakterizacija elektroda rGO-Pani-S i rGO-Pani-V .....	137
4.6.3.	Mikroskopska analiza uzoraka rGO-Pani-S i rGO-Pani-V .....	142
4.6.4.	Elektrokemijska karakterizacija GO elektroda modificiranih s <i>o</i> -fenilendiaminom .....	144
4.6.5.	Mikroskopska analiza elektroda GO modificiranih s <i>o</i> -PDA .....	145

4.6.6. Spektroskopska analiza elektroda GO modificiranih s <i>o</i> -PDA .....	147
5. RASPRAVA .....	150
6. ZAKLJUČAK .....	181
6. LITERATURA .....	185

Životopis

# 1. UVOD

Otkriće stabilnog dvodimenzionalnog materijala, grafena, s odličnim električnim i mehaničkim svojstvima otvorilo je novo znanstveno područje koje se bavi njegovom sintezom i primjenom. Očekuje se da će grafen poboljšati karakteristike postojećih materijala kako bi oni bili što pogodniji za primjenu u novim tehnologijama u koje spada i razvoj aktivnih materijala za superkondenzatore.

Izbor vrste grafita iz kojeg se dobiva grafen te sama metoda sinteze značajno utječu na strukturna i fizikalno-kemijska svojstva grafena. Stoga je optimiranjem parametara sinteze moguće prirediti materijal odgovarajućih svojstava za ciljane primjene. Velika pozornost u istraživanjima posvećuje se procesima sinteze grafena. Pri tome je cilj provesti navedeni postupak što jednostavnije uz što manje troškove, a da se pri tome dobije produkt zadovoljavajućih svojstava. Najčešće korištene metode su mehaničko raslojavanje grafita, sinteza grafena iz prekursora u plinovitom stanju na Ni ili Cu podlogama, epitaksijalni rast na SiC te kemijska sinteza iz otopine uz grafit kao prekursor. Od navedenih metoda jedino kemijska sinteza iz otopine nudi mogućnost sinteze dovoljno velikih količina produkta za primjenu u elektrokemijskim izvorima energije. Kemijska sinteza iz otopine koristi grafit kao prekursor pri čemu se u prvom stupnju grafit oksidira uz nastajanje grafitova oksida koji se potom raslojava u grafenov oksid (GO). Redukcijom GO nastaje grafen koji se u literaturi često navodi kao reducirani grafenov oksid (rGO). U procesu oksidacije grafita koristi se nekoliko metoda koje su dobro opisane u literaturi. [1] Sama oksidacija otvara mogućnost izolacije monosloja grafenova oksida. Naime, oksidacijom grafita nastaju kisikove funkcijske skupine koje smanjuju utjecaj van der Waalsovih sila između slojeva u grafitu čime je omogućeno njihovo raslojavanje. Nastali GO je topljiv u vodi zbog hidrofilnog karaktera velikog broja kisikovih skupina na rubovima i plohama GO. Izolirani listovi na rubovima uglavnom sadrže karbonilne i karboksilne skupine, dok na plohama sadrže hidroksilne i epoksidne skupine. [2] Kemijska redukcija GO pokazala se najuspješnijom pri korištenju reducensa poput hidrazin-hidrata ( $N_2H_4$ ) i natrijeva borhidrida ( $NaBH_4$ ). [3, 4] Međutim, navedena redukcijska sredstva su skupa i toksična zbog čega se kontinuirano pokušava provesti redukcija uz jeftinija i ekološki prihvatljivija redukcijska sredstva poput ekstrakta lista zelenog čaja ili uree. [5] Sam mehanizam redukcije nije poznat u potpunosti s obzirom na to da je u procesu potrebno ukloniti niz različitih funkcijskih skupina (karboksilne,

karbonilne, hidroksilne i epoksidne skupine) što dodatno otežava sam proces redukcije i odabir zadovoljavajućeg reducensa. [6] Iz literature je poznato da se u procesu redukcije uklanjaju kisikove funkcijske skupine na plohi GO (epoksidne i hidroksilne skupine), dok skupine na rubovima plohe pretežno zaostaju. [7] Također je poznato da je kemijskim putem gotovo nemoguće potpuno ukloniti sve kisikove funkcijske skupine. [8] Vrsta i količina kisikovih funkcijskih skupina u GO kao i djelotvornost procesa redukcije može se pratiti korištenjem rendgenske fotoelektronske spektrometrije (XPS) [9] ili infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) [10], a isto tako pogodna metoda za određivanje količine kisika u uzorku je i termogravimetrijska analiza (TGA). [11] S obzirom na to da je cilj procesa redukcije regeneracija strukture koja posjeduje  $sp^2$ -hibridizaciju, odnosno delokalizirane  $\pi$ -elektrone, neophodno je i korištenje Ramanove spektroskopije. [12, 13] Iz literature je također poznato da prilikom upotrebe  $N_2H_4$  može doći do ugradnje dušika u strukturu grafena što može utjecati na vodljivost i kapacitivna svojstva materijala. [14] Tijekom procesa redukcije, sušenja i nanošenja uzorka može doći i do aglomeracije grafenskih listova u višeslojne strukture čime je trajno smanjena površina aktivnog materijala. [15] Stoga je potrebno optimirati proces redukcije s ciljem povećanja aktivne površine te poboljšanja kapacitivnih svojstava rGO.

GO i rGO karakterizira velika specifična površina što je pogodno za primjenu ovih materijala u superkondenzatorima. Međutim, kod GO se zbog prisutnosti velikog broja raznih kisikovih skupina narušava  $sp^2$ -hibridizacija zbog čega takav materijal pokazuje nisku električnu provodnost ( $< 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ ) što ograničava upotrebu GO kao aktivnog elektrodnog materijala u superkondenzatorima. Kod rGO regeneriraju se  $sp^2$  veze te se postiže dobra električna provodnost čime je omogućena njegova primjena kod superkondenzatora. [6, 16]

Mehanizam skladištenja energije kod grafena temelji se na nabijanju elektrokemijskog dvosloja. Međutim, dodatni pseudokapacitivni efekti povezani s redoks reakcijama zaostalih kisikovih funkcijskih skupina također mogu doprinijeti povećanju specifičnih kapaciteta. Na taj se način ujedno kompenziraju negativni učinci jer zaostale kisikove funkcijske skupine smanjuju električnu provodnost rGO. Specifični kapaciteti u literaturi često dosežu vrijednosti od oko  $150 \text{ F g}^{-1}$ , a specifična površina do  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  što je mnogo manje od teoretskih vrijednosti od oko  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [17]

Modifikacije grafenova oksida anilinom i *o*-fenilendiaminom odnose se na kovalentno vezanje navedenih molekula u strukturu GO preko postojećih kisikovih funkcijskih skupina.



Postoji više načina kako ove molekule mogu reagirati s GO. U spomenutim reakcijama amino skupine anilina ili *o*-fenilendiamina predstavljaju nukleofil koji je podložan reakciji s epoksidnom skupinom prisutnom u strukturi GO.

Između anilina i GO također je moguća kiselo katalizirana reakcija dehidratacije između ketona ( $\text{-C=O}$ ) i primarnog amina ( $\text{-NH}_2$ ) pri čemu nastaje Schiffova baza, a u slučaju reakcije diketona ( $\text{O=C-C=O}$ ) i *o*-fenilendiamina nastaje aromatski pirazinski prsten. [18] Mnoge funkcijske skupine koje sadrže atom dušika podliježu reverzibilnim redoks reakcijama i doprinose ukupnoj količini uskladištenog naboja. [19] Nadalje, površinu rGO moguće je modificirati taloženjem vodljivog polimera na samu površinu rGO pri čemu pseudokapacitivna reakcija vodljivog polimera može značajno doprinijeti povećanju specifičnih kapaciteta kompozitnog aktivnog materijala. Dosadašnja istraživanja ukazuju na to da kompoziti rGO u kombinaciji s vodljivim polimerima kao što su polianilin ili polipirol karakteriziraju specifični kapaciteti reda veličine od  $400 \text{ F g}^{-1}$ . Dobivene vrijednosti veće su u odnosu na vrijednosti koje postiže sam rGO i sam vodljivi polimer, zbog čega ova vrsta materijala zaokuplja sve veću pažnju u istraživanjima aktivnih materijala kod superkondenzatora. [20]

Svrha ovog rada bila je sintetizirati elektroaktivne materijale temeljene na reduciranom grafenovu oksidu (rGO) za primjenu u superkondenzatorima. S tim ciljem u prvom koraku provedena su istraživanja vezana za pripravu i karakterizaciju grafenova oksida (GO) koji je dobiven kemijskom oksidacijom prirodnog i sintetskog grafita putem različitih metoda. Drugi dio istraživanja vezan je za redukciju GO pri povišenoj temperaturi u prisustvu hidrazin hidrata i redukciju GO hidrotermalnim postupkom u prisustvu ekstrakta lista masline (ELM) i kositrovog (II) klorida. Provedena je također i hidrotermalna sinteza potpomognuta mikrovalovima u prisustvu kositrovog (II) klorida. Dobivenim materijalima ispitana su strukturna i elektrokemijska svojstva. Nakon što su materijali detaljno okarakterizirani izabrani su neki od materijala od kojih su izrađeni superkondenzatori. Za sve priređene superkondenzatore izračunati su specifični kapaciteti, otpor samopražnjenja, ekvivalentni serijski otpor te specifična energija i snaga. Treći dio rada vezan je za modifikaciju GO s anilinom i *o*-fenilendiaminom. Dobivenim modificiranim materijalima ispitana su strukturna i elektrokemijska svojstva.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Grafen – dobivanje i svojstva

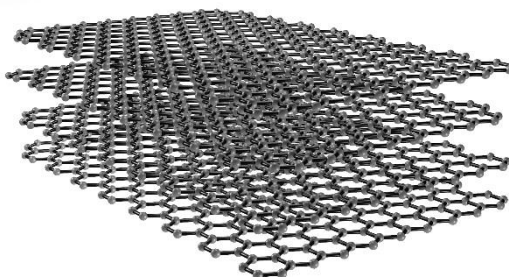
Grafen je predstavnik dvodimenzionalnih materijala u kojem su  $sp^2$ -hibridizirani atomi ugljika povezani u heksagonsku strukturu debljine jednog atoma. Kao takav, osnovna je jedinica drugih struktura ugljika poput trodimenzionalnog grafita, fulerena [21–23] i nanocijevi. [24] Rezultat takve strukture su izvanredna električna [25, 26], toplinska [27, 28], optička [29, 30] i mehanička [31, 32] svojstva, koja omogućavaju primjenu u različitim područjima tehnologije i svakidašnjim proizvodima. Međutim, njegovu široku primjenu otežavaju problemi vezani uz dobivanje čistih grafenskih slojeva bez defekata, visoke specifične površine i elektronske provodnosti i bez izražene sklonosti listova aglomeraciji. Mišljenje da dvodimenzionalne strukture nisu termodinamički stabilne prevladavalo je sve do 2004. godine kada je grupa znanstvenika iz Manchestera koristila vrlo jednostavan način izolacije grafena iz grafita uz pomoć ljepljive trake što je omogućilo izolaciju uzoraka grafenskih listova dovoljno velikih dimenzija (100  $\mu\text{m}$ ) da se odrede neka od izvanrednih svojstava tog materijala. [33–35] Metoda je poznata kao mikromehaničko cijepanje te je omogućila izolaciju sloja debljine jednog atoma iz trodimenzionalne lamelarne rešetke grafita u kojoj su grafenski listovi slabo povezani van der Waalsovima silama. Ta metoda pokazala se dobrom i za izolaciju ostalih kasnije otkrivenih dvodimenzionalnih struktura poput borovog nitrida ili dihalogenida prijelaznih metala što je dovelo do stvaranja nove generacije stabilnih materijala poznatih kao dvodimenzionalni kristali. [33]

Dosad su razvijene mnoge izravne metode sinteze grafena kao što je epitaksijalni rast [36, 37] ili sinteza uz korištenje plinovitog prekursora na podlozi katalizatora od Ni, Cu, Si [38, 39] te kemijska oksidacija [36, 40, 41] i raslojavanje grafita [42–45] s naknadnom kemijskom [42–46] ili elektrokemijskom [31–33] redukcijom. Od navedenih, kemijska metoda sinteze uz grafit kao prekursor ističe se zbog niske cijene i mogućnosti proizvodnje velikih količina grafena. [47–49] Kemijski dobiveni grafen nazvan je reducirani grafen oksid (rGO), a karakteriziraju ga zaostale funkcijske skupine kisika koje su u konačnom produktu zastupljene u većoj ili manjoj mjeri. [3, 50, 51] Nizak unutarnji otpor [18] materijala i visoka sposobnost pohrane naboja [19] privukli su veliko zanimanje u pripremi elektroda za superkondenzatore [20, 21] kako bi nadomjestili baterije u mobilnoj elektronici i u

električnim te hibridnim transportnim vozilima. [52] Važne su i druge primjene u medicini [53], savitljivim elektroničkim sklopovima [54, 55], senzoricima [56], optici [57], katalizi [58], ali i filtraciji i uklanjanju nečistoća iz vode i okoliša. [59]

### 2.1.1. Grafit

Grafit je termodinamički najstabilnija alotropska modifikacija ugljika slojevite strukture, sastavljene od slojeva grafena. Atomi ugljika pritom leže u ravnini sloja grafena te su  $sp^2$ -hibridizirani gdje tri elektrona prave tri konjugirane veze duljine 0,142 nm sa susjednim ugljikovim atomom dok je slobodan četvrti rezonirajući  $\pi$  elektron zaslužan za njegovu stabilnost, temperaturnu i elektronsku provodnost. Takvi listovi međusobno su povezani slabim van der Waalsovima silama te čine trodimenzionalnu strukturu s udaljenosti između slojeva od ~ 0,34 nm čime je omogućeno slojevima grafita da se odvajaju odnosno kliču jedan po drugom. Jake kemijske veze unutar slojeva grafena s druge strane rezultiraju dobrim mehaničkim svojstvima. Druga njegova velika prednost je niska cijena i dostupnost u velikim količinama iz prirodnih i sintetskih izvora.

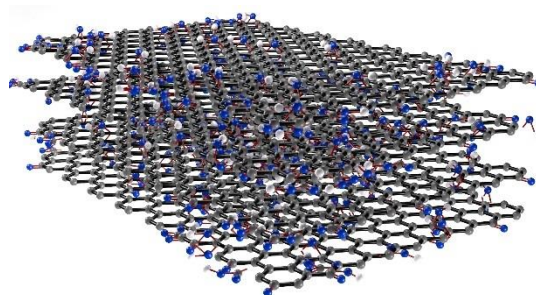


*Slika 2.1.* Shematski prikaz kristalne strukture grafita

Prirodni grafit nalazi se u rudačama u raznim oblicima pahulja, monolita i različitog stupnja kristaliničnosti. Za elektrokemijske svrhe od značaja je venski grafit najviše čistoće. [60] Sintetski grafit nastaje zagrijavanjem različitih organskih aromatskih spojeva na temperaturama iznad 2500 °C. Na ovim visokim temperaturama, grafit ostaje vezan u obliku slojeva u kristaliničnu strukturu dok se drugi hlapljivi sastojci uklanjaju. Sintetski grafit može imati čistoću od preko 99,9 % ugljika i koristi se u proizvodima gdje je potreban iznimno čist materijal, primjerice u izvorima energije ili kao aktivni materijal u baterijama. [61] Interkalacija iona poput  $Li^+$  u strukturu grafita dobro je poznata i na njoj se temelji

skladištenje naboja u anodnom materijalu Li-ionske baterije. Tijekom interkalacije ne dolazi do promjena u strukturi materijala što osigurava niz ciklusa punjenja i pražnjenja. Bitna je i njegova primjena kao punila u polimernim kompozitima, nosačima za katalizatore, adsorbensima za plinove, mazivima, itd. [62]

### 2.1.2. Grafitov oksid



*Slika 2.2.* Shematski prikaz strukture grafitovog oksida

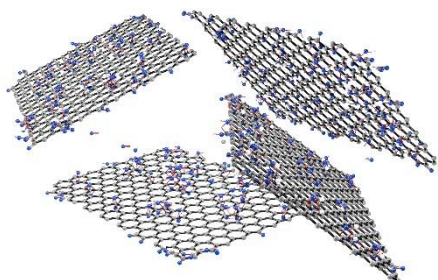
Modifikacija grafitne strukture moguća je oksidacijom jakim oksidacijskim sredstvima u prisustvu kiselina gdje dolazi do narušavanja  $sp^2$  konjugirane strukture te formiranja različitih kisikovih funkcijskih skupina te prelaska dijela ugljikovih atoma u  $sp^3$ -hibridizirani oblik. Pritom dolazi do ekspanzije strukture grafita odnosno porasta udaljenosti grafenskih slojeva s 0,34 nm u grafitu na  $> 0,7$  nm u grafitovom oksidu. Pritom se karakteristike materijala mijenjaju od nepolarnih hidrofobnih do polarnih s hidrofilnim karakterom pa je grafitov oksid moguće dispergirati u vodi. Procesom oksidacije također se mijenjaju električna svojstva grafita, s obzirom na to da dio ugljikovih atoma postaje  $sp^3$  hibridiziran, pri čemu se smanjuje njegova električna provodnost. Smanjenje električne provodnosti ovisi o stupnju oksidacije grafita. Do sad su razvijene mnoge metode dobivanja grafitovog oksida temeljene uglavnom na oksidaciji grafita u smjesi jakih kiselina s kalijevim kloratom ili permanganatom. U *tablici 2.1.* prikazane su najčešće korištene metode oksidacije grafita. Brodieva, Staudenmeierova i Hoffmanova metoda koriste  $KClO_3$  kao oksidacijsko sredstvo, dok novije razvijene Hummersova metoda i Tourova metoda koriste  $KMnO_4$ . Bitno je istaknuti da kloratne sinteze rezultiraju izdvajanjem toksičnih plinova u koje spadaju  $NO$ ,  $NO_2$  te eksplozivnog plina  $ClO_2$ . [1, 42-45]

**Tablica 2.1.** Najpopularnije metode oksidacije grafita

Naziv metode	Kemikalije korištene pri oksidaciji
<b>Brodieva metoda (1859.)</b>	HNO <sub>3</sub> , > 90 %, KClO <sub>3</sub>
<b>Staudenmeierova metoda (1898.)</b>	HNO <sub>3</sub> , > 90%, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., KClO <sub>3</sub>
<b>Hoffmanova metoda (1937.)</b>	HNO <sub>3</sub> , > 65%., H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., KClO <sub>3</sub>
<b>Hummersova metoda (1958.)</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., NaNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub>
<b>Tourova metoda (2010.)</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , konc., KMnO <sub>4</sub>

### 2.1.3. Grafenov oksid (GO)

Iz grafitovog oksida moguće je prirediti slojeve debljine od jednog do nekoliko ugljikovih atoma. Raslojavanje grafitovog oksida ultrazvučnim metodama efikasna je metoda za dobivanje jednoslojne grafenske strukture odnosno grafenova oksida (GO). Pri izlaganju ultrazvučnim valovima može doći do stvaranja dodatnih strukturnih defekata koji uzrokuju smanjenje električne provodnosti konačnog produkta.

**Slika 2.3.** Shematski prikaz slojeva GO s kisikovim funkcijama skupinama

Dosadašnja ispitivanja nisu dovela do jasnijeg razumijevanja točne strukture GO zbog poznavanja točnog rasporeda i prirode kisikovih skupina koje mogu i migrirati po površini GO. Općenito prihvaćen model GO je onaj Lerf-Klinovskog [63–65] i Dekanya [66]. Takav model karakteriziran je nestehiometrijskim atomskim sastavom uz amorfni karakter gdje je bazalna površina GO većinom prekrivena hidroksilnim i epoksidnim (1,2 eterskim) funkcijama skupinama što uzrokuje strukturne deformacije i molekulsku hrapavost lista GO

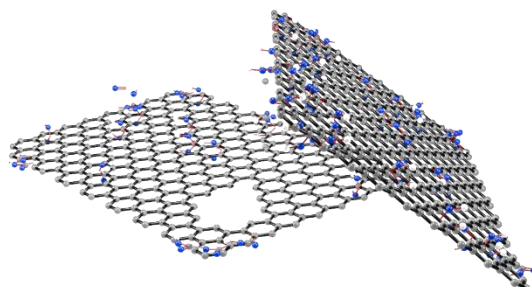
dok su na rubovima pretežito smještene karbonilne i karboksilne skupine. [67] Napredak u razumijevanju strukture ostvaren je snimanjima NMR spektara koji su doveli do zaključka da unutar strukture GO, pretežito na rubovima, postoje i peteročlani ili šesteročlani laktonski prsteni, eteri ili tercijarni alkoholi zastupljeni u manjem udjelu. [68–70]

Različite funkcijske skupine kisika prisutne u rGO i GO remete  $\pi$  konjugaciju, što daje nepovoljni elektronski učinak. [51, 71–73] Vodljivost takvih materijala značajno se smanjuje u usporedbi s čistim grafenom bez defekata. Smanjenje električne provodnosti nije poželjno u mnogim primjenama, uključujući skladištenje energije ili elektrokatalize. S druge strane, skupine kisika kao što su karbonilne, hidroksilne i karboksilne osiguravaju mjesta za kemijsku modifikaciju grafena s različitim funkcijskim molekulama što omogućuje preciznu kontrolu svojstava novih materijala. Modifikacije se postižu kovalentnim ili fizikalnim vezivanjem pogodnih molekula [74–77] kroz elektrostatske interakcije, vodikove veze ili kemijske reakcije što u slučaju da se želi provesti modifikacija grafena daje prednost GO u odnosu na rGO. [48] Veliki nedostatak rGO je njegova jaka sklonost aglomeraciji zbog van der Waalsovih sila odnosno  $\pi$ - $\pi$  interakcija [49] pa se stoga modifikacijama nastoji olakšati primjena koja se odnosi na smanjenje hidrofobnosti i aglomeracije. Modifikacije pritom omogućavaju kombinaciju odličnih svojstava grafena i svojstava raznih elektrokemijskih aktivnih molekula ili pak sintezu prekursora novih materijala poboljšanih svojstava za razne primjene.

#### 2.1.4. Reducirani grafenov oksid (rGO)

Glavna svrha redukcije je prevođenje GO u reducirani oblik rGO (*slika 2.4*) pri čemu se uklanjaju kisikove funkcijske skupine i strukturni defekti te dolazi do djelomične regeneracije  $sp^2$  domena čime se materijalu poboljšava električna provodnost. [7, 78] Procesom redukcije u dosadašnjim istraživanjima nije zabilježena potpuna eliminacija kisikovih skupina već su one u većoj ili manjoj mjeri i dalje prisutne u dobivenom produktu. Uz uklanjanje defekata, tijekom redukcije može doći i do dopiranja grafena što može utjecati na konačna svojstva produkta. Najčešće korištena redukcijska sredstva prilikom sinteze su natrij borhidrid ili hidrazin hidrat, međutim danas se sve više teži pronalasku alternativnog sintetskog puta koji zadovoljava održivost i sigurnost procesa te kvalitetu dobivenog produkta. [79]

Procesom redukcije na GO uglavnom se uspješno uklanjaju epoksidne i hidroksilne skupine u ravnini, dok se druge skupine prisutne na rubovima ili područjima s defektima te skupinama poput karboksilnih, karbonilnih i esterskih znatno slabije uklanjaju. [80]

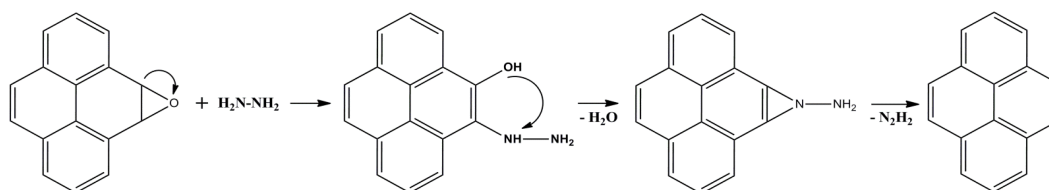


**Slika 2.4.** Shematski prikaz rGO listova nakon procesa redukcije

*Stankovich i sur.* [81] prvi su uočili odličnu električnu provodnost grafen/polistirenskih kompozita korištenjem dimetil hidrazina za redukciju GO pri 80 °C tijekom 24 sata. Daljnjim istraživanjima rasvijetljen je mehanizam redukcije hidrazinom. [7, 82–84] Utvrđena je ovisnost procesa redukcije o temperaturi te utvrđena temperaturna stabilnost pojedinih kisikovih skupina.

#### **Redukcija u prisustvu hidrazin hidrata**

Najzastupljenije kisikove skupine u materijalima na bazi grafena su hidroksilne i epoksidne što je dokazano rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom. [7, 77, 79, 83, 84] S epoksidima hidrazin stvara hidrazino-alkohole što ne rezultira uklanjanjem kisika i regeneracijom  $sp^2$  veze. Međutim daljnje stvaranje aminoaziridina uz termalnu eliminaciju diimida objašnjava stvaranje konjugiranih veza (*slika 2.5.*). [86, 87]



**Slika 2.5.** Shematski prikaz mehanizma redukcije epoksidnih skupina

Hidrazin je neučinkovit u redukciji karboksilnih skupina [80], ali je moguća je reakcija ugradnja dušika reakcijom s manjinski zastupljenim karbonilnim skupinama, koje su sadržane unutar laktona i anhidrida s kojima tvore hidrazide ili kinona/ketona/aldehida s kojima tvore

hidrazone. [6] Također se smatra da samo stvaranje hidrazona može reducirati kisik uz prisustvu epoksidne skupine (Whartonova reakcija) [88] ili Wolf-Kishnerova redukcija aldehida ili ketona uz povišenu temperaturu u lužnatom mediju što dovodi do stvaranja alkana. [6]

#### ***Redukcija u prisustvu NaBH<sub>4</sub>***

Čak i prije samog otkrića grafena, *Bourlinos i sur.* [89] su na temelju XRD analize pokazali da aglomeracijom grafena dolazi do stvaranja grafita redukcijom GO s NaBH<sub>4</sub> uz hidrokinon. Dobiveni difraktogrami su pri difrakcijskom kutu karakterističnom za GO fazu pokazali su smanjenje intenziteta dok je difrakcijski maksimum karakterističan za grafit pokazao povišenje intenziteta s porastom vremena trajanja redukcijskog procesa. *Shin i sur.* [78] pokazali su da redukcija u prisustvu NaBH<sub>4</sub> efektivno uklanja karbonilne i hidroksilne skupine te je dobivena bolja električna provodnost u odnosu na redukciju uz hidrazin, ali mu je nedostatak reakcija hidrolize s vodom.

#### ***Redukcija u prisustvu amina***

Interesantna skupina spojeva za redukciju GO su spojevi koji sadrže aminske skupine. Primarni alkil amini, hidroksilamin, anilin, *o*-PDA i drugi korišteni su pri redukciji GO. *Zhou i sur.* [90] predložili su mehanizam redukcije epoksidnih skupina koji započinje otvaranjem epoksidnog prstena nukleofilnim napadom aminske skupine pretvarajući epoksid u hidroksid. Eliminacijom molekule vode omogućeno je stvaranje hidroksi aziridinskog kompleksa. Proces redukcije hidroksilne skupine započinje nukleofilnim napadom na β ugljik hidroksilne skupine gdje je na temelju prijelaza protona i eliminacije molekule vode omogućeno stvaranje nestabilnog *N*-hidroksiaziridinskog kompleksa koji raspadom prelazi u konjugiranu dvostruku vezu uz izdvajanje dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) i H<sub>2</sub>O.

Temeljem sličnog mehanizma redukcije uz korištenje *p*-fenilendiamina (*p*-PDA) omogućena je redukcija uz modifikaciju površine. Modifikacija je temeljena na fizikalnoj adsorpciji produkta nastalog oksidacijom *p*-PDA omogućenoj π – π interakcijama. Fizikalna adsorpcija produkta smanjuje utjecaj aglomeracije grafenskih listova i stabilizira disperziju dobivenog produkta. Interes za razvoj takvih metoda počiva u činjenici da redukcijom hidrazinom dolazi do aglomeracije listova grafena što smanjuje aktivnu površinu materijala čime se značajno narušavaju svojstva priređenog produkta. Tako je sa stanovišta sinteze materijala na bazi grafena za primjenu u superkondenzatorima zanimljiva ne samo redukcija GO već i



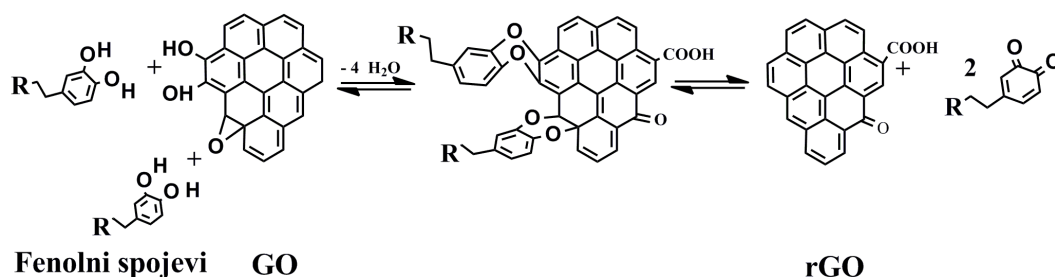
modifikacija površine GO molekulama vodljivih polimera. Redoks reakcijom između GO i monomera omogućen je rast vodljivog polimera na površini reduciranog GO. Na taj način se značajno mijenjaju svojstva površine što se može iskoristiti u razvoju senzora ili u razvoju materijala za skladištenje energije.

### **Redukcija u prisustvu spojeva s antioksidativnim djelovanjem**

Grafenov oksid moguće je reducirati koristeći prirodne spojeve i ekološki prihvatljive metode sinteze koje zamjenjuju toksična i tradicionalna redukcijska sredstva pri masovnoj proizvodnji grafena.

Dosad je razvijeno mnogo metoda koje koriste prirodne antioksidanse, vitamine, alkohole ili organske kiseline koje posjeduju reducirajuća svojstva. Jedan od poznatijih antioksidansa je i vitamin C ( $\alpha$ -askorbinska kiselina) koji s lakoćom reducira reaktivne kisikove skupine u vodenom ili organskom mediju kao što su npr. *N*-metil pirolidon (NMP) ili dimetil formamid (DMF). Pri tome dolazi do oksidacije askorbinske kiseline u dehidroaskorbinsku kiselinu koja je stabilna i nereaktivna. *Gao i sur.* [89] su uz  $\alpha$ -askorbinsku kiselinu koristili i  $\alpha$ -triptofan čija je uloga prevencija aglomeracije kao posljedice adsorpcije izazvane  $\pi$ - $\pi$  interakcijama između grafena i  $\alpha$ -triptofana. Stabilnosti suspenzije doprinose i negativno nabijene karboksilne skupine  $\alpha$ -triptofana. Produkti dobiveni na taj način posjeduju dobru električnu provodnost ( $1,41 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) u odnosu na grafenov oksid ( $5,72 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ). Mogući reakcijski mehanizam opisan je dvostupanjskim SN2 nukleofilnim napadom nakon čega slijedi jednostupanjska termalna eliminacija molekula vode.

*Zhang i sur.* [90] ispitivali su redukciju GO u rGO uz vitamin C te odredili električnu provodnost rGO od  $8 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ . Autori tvrde da raspadom dehidroaskorbinske kiseline nastaju oksalna i guluronska kiselina koja vodikovim vezama biva adsorbirana na postojeće kisikove skupine na rGO što sprječava aglomeraciju i dovodi do stabilnih vodenih disperzija rGO.

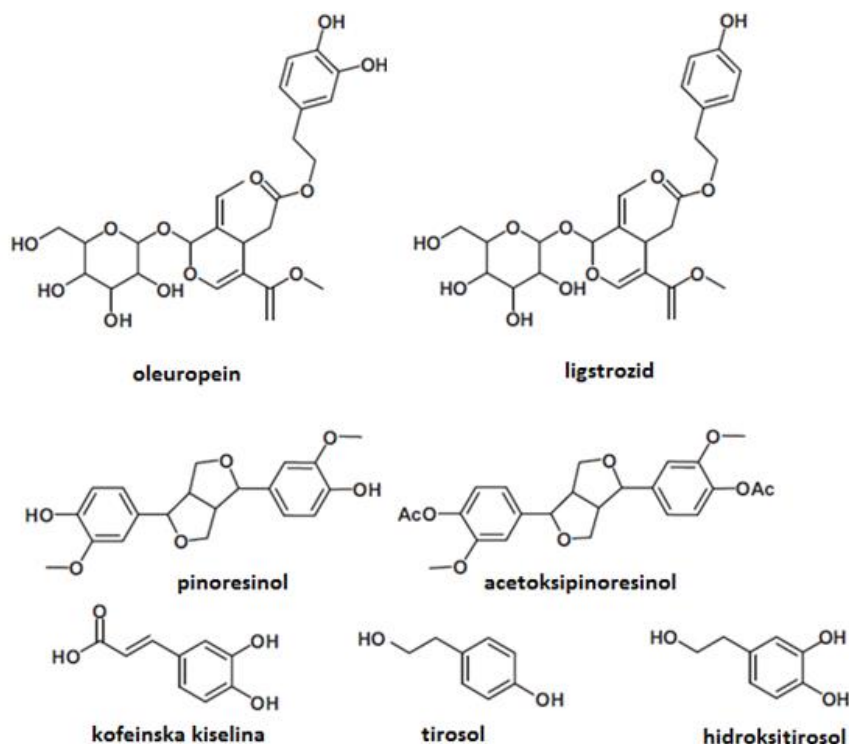


**Slika 2.6.** Shematski proces redukcije GO u prisutnosti fenolnih spojeva

Korištenjem vitamina C uz amonijak i KOH u bazičnim uvjetima *Tascon i sur.* [93] su pokazali da su redukcijska svojstva vitamina C poboljšana što skraćuje proces redukcije na 15 minuta. Dobivena je visoka električna provodnost ( $77 \text{ S cm}^{-1}$ ), visok C/O atomski omjer (12,5) uz dobru disperzijsku stabilnost u polarnim otapalima. Prisutnost baze, amonijaka, važna je za visok doseg stupnja redukcije jer se u njenom prisustvu povećava brzina deoksigenacije GO.

Ekstrakti biljaka iz zelenog čaja [94, 95], limuna [5], ruže [96], špinata [97] i drugih, također su korišteni u procesima redukcije epoksidnih, hidroksidnih i karbonilnih skupina GO. Fenolni spojevi teže prijelazu u oksidirane kinonske vrste te na temelju SN2 mehanizma reagiraju s epoksidnim skupinama, otvarajući oksiranski prsten na GO. Karbonilne i hidroksidne skupine GO također podliježu sličnom nukleofilnom napadu fenola uz eliminaciju molekula vode kao što je prikazano na *slici 2.6*.

Glavni fenolni spojevi u ekstraktu lista masline su oleuropein, kofeinska kiselina, pinoresinol, acetoksipinoresinol, ligstrozid, hidroksitirosol i tirozol [98] te su prikazani na *slici 2.7*. Najaktivniji spoj, sa snažnim antioksidacijskim djelovanjem je oleuropein [99]. Jedna od važnijih komponenti u maslinama je i jednostavan fenolni hidroksitirosol koji je derivat oleuropeina. Antioksidativna aktivnost fenolnih spojeva i njihovih derivata ovisi o količini i smještaju hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten, kao i o mjestu vezanja i međusobnom položaju hidroksilnih skupina na aromatskom prstenu. Najviši antioksidativni potencijal utvrđen je za orto-difenole. [100]



**Slika 2.7.** Kemijske strukture fenola prisutnih u ekstraktu lista masline

Prednosti korištenja fenolnih spojeva iz ekstrakta lista masline su sljedeće:

- ELM je prirodna biokompatibilna i ekološki prikladna tvar,
- ELM posjeduje reducirajuća svojstva zbog prisutnosti hidroksilnih skupina u strukturi svojih molekula te smanjuje aglomeraciju zbog adsorpcije na rGO listove,
- negativno nabijene karboksilne skupine oleuropeina koji je adsorbiran na površini rGO mogu spriječiti daljnju aglomeraciju rGO u vodenim otopinama temeljem odbojnih elektrostatskih interakcija.

### ***Ekološki prihvatljivi procesi redukcije GO***

Povećani interes za zelenim metodama sinteze u kemiji i ekološki prihvatljivog pristupa doveo je do razvoja novih naprednih procesa redukcije GO kao alternative tradicionalnim kemijskim procesima koji koriste toksične i eksplozivne tvari. Tako su razvijene hidrotermalne, solvotermalne, elektrokemijske, mikrovalne metode te redukcija ozračivanjem UV ili  $\gamma$  – zračenjem.

### ***Hidrotermalne i solvotermalne sinteze***

*Fan i sur.* [101] otkrili su da do redukcije GO dolazi pri visokim pH vrijednostima na temperaturama 50 – 90 °C. Iako je ova jednostavna metoda načelno vrlo atraktivna, nedavna istraživanja pokazala su da redukcija pri alkalnim uvjetima pokazuje određene nedostatke. Ovom metodom postiže se ograničeni stupanj redukcije, nastaje relativno nizak C/O atomski omjer i niska električna provodnost u usporedbi s uzorkom rGO dobivenim redukcijom s hidrazin hidratom. [93] Kako bi se poboljšale navedene karakteristike, solvotermalna sinteza je provedena u otapalima s visokim vrelištem kao što su dimetilformamid ili dimetilacetamid, gdje je već pri umjerenim temperaturama (125 – 160 °C) omogućena eliminacija kisikovih skupina iz GO disperzija. [102]

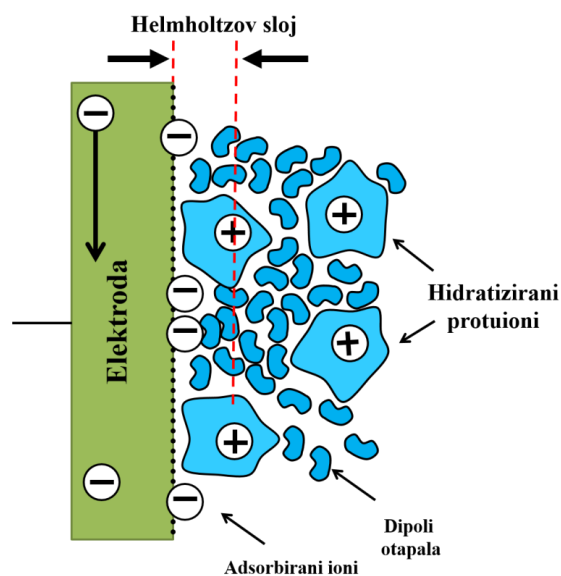
Hidrotermalnu redukciju disperzije GO moguće je voditi pri temperaturama do 180 °C. Takav proces uključuje heterolitičko cijepanje veza uz uklanjanje kisikovih skupina dehidracijom čime je smanjena kontaminacija konačnog produkta s nusproduktima prisutnim u otopini, a uz to proces je jednostavan i jeftin te primjenjiv u industriji. Mogućnost kontrole stupnja redukcije i svojstava rGO na temelju pritiska i temperature u autoklavu omogućava kontrolu udjela kisikovih funkcijskih skupina i defekata u strukturi. [103, 104]

Moguće je provesti i mikrovalno potpomognutu hidrotermalnu redukciju GO. [105] Ovaj postupak zanimljiv je u slučaju kad je neophodna brza sinteza materijala. Velike brzine reakcije posljedica su jednolikog zagrijavanja reaktora. Metodu mikrovalne sinteze prvi su uveli *Ruoff i sur.* [106] u komercijalnoj mikrovalnoj pećnici pri trajanju sinteze od 1 minute. Produkt sinteze u bazičnom elektrolitu KOH pokazao je specifične kapacitete od 191 F g<sup>-1</sup>. *Chen i sur.* [11] koristili su mješavinu dimetilacetamida i vode kao otapala pri sintezi. Električna provodnost dobivenog rGO bila je oko 10<sup>4</sup> puta viša od GO.

*Dreyer i sur.* pokazali su da je redukcija GO moguća korištenjem komercijalno dostupnih alkohola te je dobiven produkt visokog C/O omjera 30:1 i visoke elektronske provodnosti 4600 S m<sup>-1</sup>. Ovaj materijal je korišten u izradi superkondenzatora kod kojih su postignuti specifični kapaciteti do 35 F g<sup>-1</sup>. [2]

## 2.2. Superkondenzatori

Elektrokemijski kondenzatori uređaji su koji naboj skladište na međufazi elektroda/elektrolit u obliku formiranog elektrokemijskog dvosloja (*slika 2.8*). Često se nazivaju i super- ili ultrakondenzatori zbog velikih količina uskladištenog naboja odnosno značajno višeg specifičnog kapaciteta u odnosu na elektrostatske ili elektrolitske kondenzatore. [107]



**Slika 2.8.** Shematski prikaz elektrokemijskog dvosloja na međufazi elektroda/elektrolit.

U takvim uređajima dvije elektrode uronjene su u elektrolit i odvojene separatorom kako ne bi došlo do kratkog spoja (*slika 2.9*). Specifična površina ugljičnih materijala koji se najčešće koriste u izradi superkondenzatora dostiže i  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  što osigurava visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta. [108] U ovu grupu materijala spadaju aktivirani ugljik, aerogelovi ugljika, hidrogelovi, vlakna, nanocijevi i grafen. [49, 59] Navedeni materijali su značajni zbog visoke specifične površine, velike poroznosti, dobre elektrokemijske stabilnosti i dobre elektronske provodnosti. Takvi materijali koriste se u superkondenzatorima kod kojih se naboj skladišti nabijanjem elektrokemijskog dvosloja. [109–113]

Osim elektrokemijskih dvoslojnih superkondenzatora postoje i superkondenzatori kod kojih se naboj skladišti odvijanjem faradejske reakcije i takvi kondenzatori se još nazivaju pseudokondenzatori. [113–116] Kod navedenih kondenzatora se tijekom odvijanja Faradejske reakcije dobiva odziv sličan onom kod nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Navedeno

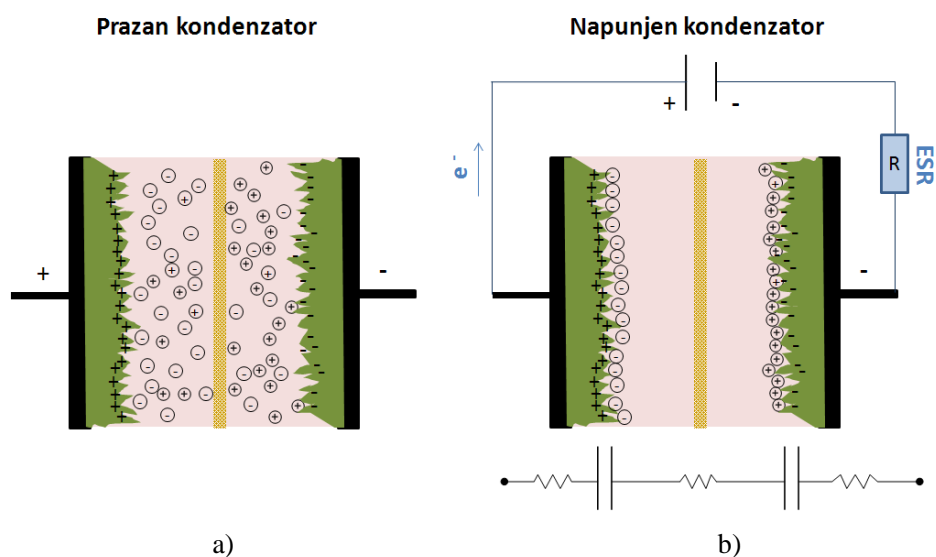
ponašanje je karakteristika nekih metalnih oksida kao što su  $\text{RuO}_2$  ili  $\text{MnO}_2$  [117] ili vodljivih polimera [118].

Dva mehanizma pohrane naboja temelje se na različitim procesima. Postoji elektrostatski, nefaradejski proces gdje se naboj (ioni elektrolita) nakupljaju u Helmholtz-Sternovom elektrokemijskom dvostrukom sloju na međufazi elektrolit/elektroda.

Kada se elektroda polarizira primijenjenim naponom, dolazi do formiranja elektrokemijskog dvosloja kao što je to prikazano na slikama 2.8 i 2.9.b kojeg karakterizira određeni kapacitet,  $C/F$ :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1.)$$

Tijekom postupka pražnjenja, ioni elektrolita se otpuštaju iz elektrokemijskog dvostrukog sloja kao što je prikazano na slici 2.9.a. Takva elektrostatska pohrana ne dovodi do strukturnih promjena u materijalu elektroda što rezultira većom stabilnošću materijala tijekom cikliranja, većim gustoćama snage, ali rezultira smanjenom gustoćom energije.



**Slika 2.9.** a) Shematski prikaz nenabijenog, i b) nabijenog superkondenzatora

Drugi proces akumuliranja naboja uzima u obzir reverzibilne faradejske reakcije. Akumulacija naboja ovdje se odvija reverzibilnom elektrokemijskom reakcijom.

Kombinacijom različitih aktivnih materijala mogu se dobiti simetrične i asimetrične izvedbe kondenzatora. Simetrični kondenzator čine dvije elektrode s istim aktivnim materijalima. Kondenzator koji se sastoji od elektroda na kojima se nalaze različiti aktivni materijali poznat

je kao asimetrični kondenzator. Kombinacija različitih materijala je bitna kako bi se postigli što viši naponi uređaja. [119, 120]

Iznos napona je bitan jer o njemu ovisi količina energije koja će biti uskladištena u superkondenzatoru, ali isto tako i snaga superkondenzatora što je vidljivo iz sljedećih jednadžbi:

$$W_S = \frac{1}{2} C_S U^2 \quad (2.2.)$$

gdje je  $C_S$  specifični kapacitet kondenzatora,  $F\ g^{-1}$ , a  $U$  je radni napon, V.

Specifična snaga,  $P_S$  je omjer energije i vremena, odnosno napona i ekvivalentnog serijskog otpora  $R_{ESR}$ :

$$P_S = \frac{U^2}{4R_{ESR}} \quad (2.3.)$$

Da bi se postigla bolja izvedba, razvijena je kombinacija elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora i pseudo-kondenzatora poznatih kao hibridni superkondenzatori kako bi se uklonili nedostaci i iskoristile prednosti elektrokemijskih dvoslojnih superkondenzatora te superkondenzatora s pseudokapacitivnim redoks reakcijama.

Kako bi se poboljšale karakteristike pseudokapacitivnih materijala oni se često priređuju kao kompoziti s ugljičnim nanocijevčicama (CNT) ili grafenom. Njihovim dodatkom očekuje se da će se postići veća poroznost, veća elektronska provodnost te bolja mehanička stabilnost što će rezultirati višim kapacitetima. [121]

### 2.2.1. Elektroдни materijali za superkondenzatore

Aktivni elektroдни materijali za superkondenzatore moraju imati dobru kemijsku stabilnost tijekom velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja, sposobnost brze i reverzibilne reakcije, dobru električnu provodnost i visoku specifičnu površinu. Poroznost materijala i veličina pora aktivne specifične površine igraju dominantnu ulogu u dobivanju dobrih kapacitivnih svojstava elektrođnog materijala. Veličina pora prema nomenklaturi Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) obično se karakterizira kao makropore (> 50 nm), mezopore (2 – 50 nm) i mikropore (< 2 nm). Elektrode za superkondenzatore izrađene su od paste aktivnog materijala (80 – 90 %), vodljivog aditiva (5 – 15 %), vezivnog sredstva (5 – 10 %) i podloge.

Tri su glavne grupe materijala koje se koriste u elektrokemijskim kondenzatorima:

- ugljični materijali velike specifične površine ( $500 - 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
- metalni oksidi/hidroksidi ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  i dr.)
- vodljivi polimeri (polianilin, politiofen, polipirrol i dr.)

Aktivirani ugljik je najčešći materijal koji se koristi u superkondenzatorima zbog svoje cijene, dostupnosti, visoke specifične površine, dobre električne provodnosti, odlične kemijske i toplinske stabilnosti te dobro razvijene tehnologije proizvodnje elektroda. [122] Međutim, primijećeno je da se povećanjem površine stabilnost i električna provodnost aktiviranih ugljika smanjuju. [123, 124] U ugljičnim materijalima, kapacitet dvostrukog sloja igra dominantnu ulogu u ukupnom skladištenju naboja, ali postoji značajan doprinos pseudokapacitivnosti površinskih funkcijskih skupina. [113, 115, 125–128] Postoji mogućnost da se smanji odgovarajući pseudokapacitet korištenjem organskog elektrolita koji ne sadrži slobodne protone kao u vodenim elektrolitima. Primijećeno je da pseudokapacitivna svojstva ugljika u kombinaciji s nekim drugim pseudokapacitivnim materijalom mogu dovesti do pojave sinergijskog učinka koji rezultira izvrsnim elektrokemijskim karakteristikama.

Očekuje se da će grafen zamijeniti aktivirane ugljike u tehnologiji superkondenzatora zbog njegovih jedinstvenih svojstava kao što su visoka specifična površina i izvrsna električna provodnost. Zbog iznimno visoke specifične površine od  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [129] teoretski specifični kapacitet grafena doseže  $550 \text{ F g}^{-1}$  ( $21 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ ) [130] kada je sva površina iskorištena pri nabijanju dvosloja. [131] Također, visoka električna provodnost dovodi do niskog unutarnjeg otpora što rezultira većim brzinama punjenja/pražnjenja odnosno većim gustoćama snage takvih superkondenzatora. Međutim, eksperimentalni rezultati za različite postupke pripreme grafena pokazuju specifične kapacitete daleko ispod teoretske vrijednosti. Postoji nekoliko razloga za to. Između dvaju grafenskih listova postoje jake  $\pi$ - $\pi$  interakcije koje rezultiraju aglomeracijom grafenskih slojeva i smanjenjem specifične površine dostupne za akumulaciju iona elektrolita. Visoka vodljivost grafena opažena je u slučaju jednog sloja grafena, dok višeslojni grafit ili agregirani grafen pokazuju niže električne provodnosti zbog interakcija između više grafenskih slojeva ili pak prisustva strukturnih defekata nastalih prilikom pripreme.



## 2.2.2. Elektroodni materijali temeljeni na rGO

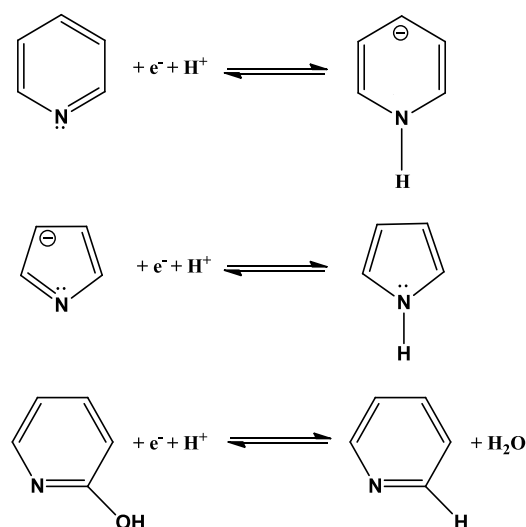
Prvi superkondenzator na bazi grafena priređen termalnom redukcijom suhog GO u atmosferi dušika pri 1050 °C priredili su *Rao i sur.* [131] te odredili specifični kapacitet u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (117 F g<sup>-1</sup>) te u elektrolitu ionske kapljevine (75 F g<sup>-1</sup>) pri brzini promjene potencijala 100 mV s<sup>-1</sup>. Dobiveni materijal ima smanjenu specifičnu površinu (925 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) u odnosu na teoretsku vrijednost. *Zhu i sur.* [132] navode da se aktivacijom GO uz KOH pri visokim temperaturama može također prirediti rGO specifičnog kapaciteta od 166 F g<sup>-1</sup>.

Međutim, u procesu redukcije nemoguće je u potpunosti ukloniti kisikove funkcijske skupine [51, 71–73, 133] stoga se preostale skupine nastoji iskoristiti u svrhu poboljšanja kapacitivnosti materijala. U slučaju kisikovih funkcijskih skupina, redoks reakcija kinon/hidrokinon smatra se najznačajnijom za doprinos pseudokapacitivnosti ugljika. [126, 134] Uz to, uslijed prisutnosti površinskih hidrofilnih skupina dušika i kisika povećava se kapacitet materijala zbog povećane hidrofilnosti. [128, 135, 136]

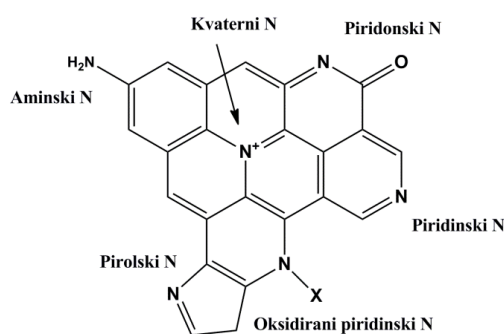
Neke istraživačke grupe ispitivale su efekte kisikovih skupina zaostalih nakon procesa redukcije na elektrokemijsko kapacitivno ponašanje materijala. [126, 137] Dokazano je da kinoidne kisikove skupine na ugljičnim materijalima doprinose ukupnom pseudokapacitetu materijala na temelju faradejskih reakcija u kiselom elektrolitu. [138] *Oh i sur.* [126] ispitivali su kapacitivno ponašanje tankih rGO filmova dobivenih termalnom redukcijom pri različitim temperaturama, u neutralnom (0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kiselom (1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i bazičnom (6 mol dm<sup>-3</sup> KOH) elektrolitu. Na temelju XPS analize, zaključeno je da su različiti udjeli zaostalih kisikovih skupina u uzorcima odgovorni za razlike u elektrokemijskom ponašanju elektroda. Tako je primijećeno da je u kiselom i bazičnom elektrolitu, ukupan kapacitet elektrode jednak sumi doprinosa elektrokemijskog dvosloja i pseudokapaciteta dok je korištenjem neutralnog elektrolita pokazan mehanizam akumulacije naboja temeljen isključivo na nabijanju elektrokemijskog dvosloja što dovodi do smanjenja kapaciteta elektroda.

*Oh i sur.* [126] proučavali su i izračunali specifični kapacitet izražen prema atomskom udjelu pojedinih funkcijskih skupina u sva tri elektrolita što je dovelo do zaključka da karbonilne skupine doprinose pseudokapacitetu u kiselom elektrolitu dok karboksilne i fenolne skupine doprinose pseudokapacitetu u bazičnom elektrolitu.

Piridinski i pirolski/piridonski (slika 2.10) dušik ugrađen u strukturu doprinosi pseudokapacitivnosti materijala redoks reakcijama ugradnje protona, što je slično redoks paru kinon/hidrokinon. [109, 137, 139]



**Slika 2.10.** Moguće pseudokapacitivne redoks reakcije piridinskih, pirolskih i piridonskih skupina zastupljenih na dušikom dopiranom grafenu



**Slika 2.11.** Prikaz strukture te glavnih funkcijskih skupina na dušikom dopiranom GO

Vrste dopanada koje se uvode u strukturu rGO materijala većinom ovise o prekursorima za sintezu i metodama sinteze. Kod dopiranja dušikom pretežito se stvaraju kvaterni dušik [72, 139], pirolski, piridinski, oksidirani piridinski ili aaminski vezani dušik [140] (slika 2.11) čime se znatno mijenja mikrostruktura materijala, električna provodnost [137, 141] kao i elektrokemijsko ponašanje. [128, 141, 142]

Lee i sur. [125] koristili su mikrovalno potpomognutu hidrotermalnu sintezu za dobivanje rGO i dopiranog dušikom, N-rGO. Povećani kapacitet u slučaju N-rGO materijala u odnosu

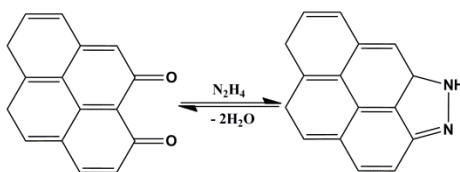
na rGO (198,1 F g<sup>-1</sup> prema 171,6 F g<sup>-1</sup>) navodi na zaključak da osim kinonskih kisikovih skupina i bazične dušikove skupine doprinose pseudokapacitetu. Taj efekt najviše dolazi do izražaja u kiselom elektrolitu radi preferirane adsorpcije protona na dušikove skupine. Zabilježeni pad kapaciteta s porastom brzine polarizacije elektrode u kiselom elektrolitu kod N-rGO uzorka u odnosu na rGO uzorak je veći što se može objasniti sporijom elektrokemijskom kinetikom pri višim brzinama polarizacije. Doprinos dušikovih skupina pseudokapacitetu zabilježenom kod N-rGO materijala u bazičnom elektrolitu je znatno niži jer je spriječena adsorpcija protona u odnosu na kiseli elektrolit.

Druge metode poput dopiranja u plazmi dušika također su korištene za pripravu dopiranih rGO materijala. [143]

Osim efekata pseudokapacitivnih redoks reakcija koje su kod mnogih autora jedino objašnjenje za porast kapaciteta kod N-dopiranih ugljika, uočeno je da promjena gustoće stanja oko Fermijevog nivoa dobivena dopiranjem dovodi do razlika u kapacitetu nabijanja dvosloja što također utječe na ukupni kapacitet materijala. [136]

*Geng i sur.* priredili su N-grafen s 2,8 % atomskog udjela dušika termalnom redukcijom uz amonijak u inertnoj atmosferi pri temperaturama od 900 °C. Dobiveni N-grafen karakterizira veća specifična površina od čistog grafena (595,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> u odnosu na 455,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Uz povećanje specifične površine također je uočen porast broja defekata odnosno viši I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> omjer u Ramanovom spektru kod N-grafena u odnosu na čisti rGO (1,12 naprema 0,87) što upućuje na povećanje strukturnih defekata posljedično zbog ugradnje dušika. Slični rezultati dobiveni su i s CNT i N-CNT [144] te je utvrđena veza između temperature, količine i vrste dušika kod N-dopiranja. [145]

*Park i sur.* [85] koristili su nuklearnu magnetsku rezonancu čvrstog stanja (SS-NMR) uz XPS da bi odredili strukturu grafena reduciranog s <sup>15</sup>N markiranim hidrazinom uz <sup>13</sup>C markirani grafen oksid te potvrdili da se dušik ugrađuje u strukturu GO u obliku pirazolskih aromatskih peteročlanih prstenova pri čemu regenerira sp<sup>2</sup> konjugirane domene u GO. Do stvaranja pirazola (*slika 2.12*) dolazi reakcijom diketona s hidrazinom. [146]



**Slika 2.12.** Shematski prikaz reakcija hidrazina i diketona

*Zhang i sur.* [147] pokazali su da se uvođenjem male količine dušika u strukturu aktiviranog grafena kapacitet dvosloja povećava s  $6 \mu\text{F cm}^{-2}$  za čisti grafen na  $22 \mu\text{F cm}^{-2}$  za dopirani grafen s atomskim udjelom dušika 2,3 %. Također su uočili pomicanje Diracove točke prema višim energijama s porastom koncentracije dušika i zaključili da porast ukupnog kapaciteta dvosloja je primarno ostvaren modifikacijom elektronske strukture grafena dušikovim atomima. Pritom je uočeno je kapacitet povezan s koncentracijom dopanata koji dovode do povećanja gustoće stanja elektrona u blizini Fermijeveg nivoa.

Kod dopiranih rGO materijala dušikom uočene su i bolje elektrokemijske karakteristike elektroda u litij-ionskim baterijama [148] i elektrokatalitička aktivnost za redukciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_2$  [130, 148, 149] te oksidaciju metanola [150, 151] u odnosu na čisti rGO.

Dvodimenzionalne elektrode od rGO moguće je pripremiti jednostavnom metodom filtracije. Pritom, otapalo ili elektrolit sprječava agregaciju listova grafena djelujući kao interkalat između slojeva. [152] Nadalje, kao antiaglomeracijsko sredstvo korištena je i ionska kapljevina tijekom procesa izmjene otapala kako bi se izbjegla agregacija u grafite. [153] Na taj način priređene su visoko porozne rGO elektrode koje su korištene za pripremu superkondenzatora u vodenim i organskim elektrolitima. [154, 155] Elektrode od rGO također se mogu pripremiti kao trodimenzionalne što rezultira električki provodnom strukturom. Priređene forme u obliku hidrogela, aerogela ili spužve zadržavaju svojstva karakteristična za grafenski list. [156] Najpopularnije metode za pripremu spomenutih formi je hidrotermalna redukcija gdje voda, pri povišenoj temperaturi i tlaku u kritičnim uvjetima, djeluje kao proton donor (elektron akceptor) te na taj način pomaže redukciju kisikovih skupina na GO. [156–158] *Xu i sur.* [159] pripravili su hidrogel iz suspenzija grafenova oksida različitih koncentracija i pokazali da je stvaranje hidrogela moguće pri koncentracijama GO višim od  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$  pri subkritičnim uvjetima pripreme ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tijekom različitog trajanja sinteze (1 – 12 sati). Proces omogućuje stvaranje hidrogela odličnih elektrokemijskih svojstava za primjenu u kondenzatorima. Specifični kapacitet priređenih superkondenzatora određen galvanostatskim ispitivanjima pri konstantnoj struji punjenja od  $1 \text{ A g}^{-1}$  iznosio je  $160 \pm 5 \text{ F g}^{-1}$ . Hidrogelovi priređeni na takav način posjeduju odlična elektrokemijska, katalitička, mehanička i termalna svojstva što omogućuje i razne primjene u elektrokatalizi [151, 160], senzoricima [158, 161], polimernim kompozitima [162, 163], tehnologijama pročišćavanja vode i lijekova. [164]

### 2.2.3. Kompozitni materijali grafena, metalnih oksida i vodljivih polimera

Osim kapaciteta dvosloja, pseudokapacitet značajno pridonosi ukupnom kapacitetu materijala na bazi grafena. Jedan od načina kontrole pseudokapacitivnosti je kontrola količine i vrste kisikovih ili dušikovih redoks aktivnih skupina tijekom procesa redukcije, aktivacijom materijala pri visokim temperaturama ili procesom dopiranja. [165] Druge metode temelje se na kemijskoj ili fizikalnoj modifikaciji s materijalima kao što su vodljivi polimeri ili metalni oksidi. [166–170] Obično pseudokapacitivni materijali pokazuju veće kapacitete i gustoće energije, ali posjeduju niže elektronske provodnosti i manje gustoće snage. [138] Također kod pseudokapacitivnih materijala dolazi do njihovih strukturnih promjena koje prate redoks reakcije različitih iona, što dovodi do degradacije redoks materijala. Pokazano je da grafen poboljšava negativne karakteristike redoks aktivnih materijala na temelju svoje visoke vodljivosti, velike specifične površine te fizikalne i kemijske stabilnosti.

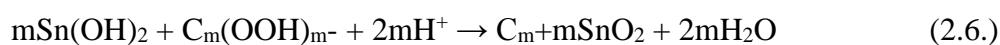
#### *Kompoziti grafen/metalni oksid*

Metalni oksidi poput oksida rutenija, mangana, kobalta, nikla ili iridija obično se koriste kao aktivni elektrodni materijali i imaju gotovo idealan kapacitivni odziv cikličkog voltamograma. Slaba točka većine ovih materijala je visoka cijena i pogodni su samo za vodene elektrolite što ograničava nominalni napon ispod 1,6 V. Pozitivna svojstva ovih materijala su visoki kapaciteti koji su dobiveni uslijed odvijanja faradejskih reakcija što rezultira povećanom gustoćom energije u superkondenzatoru.

SnO<sub>2</sub> nanočestice u elektrokemijskim kondenzatorima također mogu doprinijeti ukupnom kapacitetu doprinosom elektrokemijske redoks reakcije:



Kao prekursor za sintezu SnO<sub>2</sub> čestica najčešće se koristi SnCl<sub>2</sub>. Liu i sur. [171] objasnili su mehanizam nastajanja SnO<sub>2</sub> nanočestica na grafenskim listovima u hidrotermalnim uvjetima putem sljedećih reakcija:



U prvom koraku odvija se hidroliza  $\text{Sn}^{2+}$  iona što rezultira stvaranjem kositrova(II) hidroksida -  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Djelovanjem mikrovalnog zračenja pri  $200\text{ }^\circ\text{C}$  na  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  dolazi do oksidacije hidroksida kisikovim skupinama na površini GO u  $\text{SnO}_2$  te simultane redukcije GO. Slični produkti se dobivaju i u hidrotermalnom procesu.

*Li i sur.* [172] razvili su metodu sinteze rGO/ $\text{SnO}_2$  nanokompozita korištenjem kositrova(II) klorid dihidrata -  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kao redukcijskog sredstva pri  $60\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 6 sati uz prisutnost klorovodične kiseline i uree. Grafenski slojevi su ovdje korišteni kao predložak za depozicije poluvodičkih nanočestica što je pokazalo poboljšane kapacitivne karakteristike kompozita rGO/ $\text{SnO}_2$  ( $43,4\text{ F g}^{-1}$ ) u odnosu na GO ( $0,62\text{ F g}^{-1}$ ) i rGO ( $20,7\text{ F g}^{-1}$ ) u  $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$  pri brzini polarizacije  $1\text{ V s}^{-1}$ . *Lim i sur.* [173] razvili su solvotermalnu metodu temeljenu na oksidacijsko-redukcijskoj reakciji GO i  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  koja rezultira formiranjem rGO/ $\text{SnO}_2$  nanokompozita sa prosječnom veličinom  $\text{SnO}_2$  čestica od 10 nm. Dobiveni kompozit rGO/ $\text{SnO}_2$  ( $363,3\text{ F g}^{-1}$ ) pokazao je značajno poboljšane kapacitivne karakteristike u odnosu na grafen ( $68,4\text{ F g}^{-1}$ ) sintetiziran bez redukcijskog sredstva pri  $180\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 24 sata. *Velmurugan i sur.* [174] pokazali su da specifični kapacitet kompozita rGO/ $\text{SnO}_2$  predstavlja zbroj doprinosa kapacitivnih i pseudokapacitivnih komponenti ukupnom kapacitetu. U slučaju čistog  $\text{SnO}_2$  dobivena je vrijednost specifičnog kapaciteta od  $50\text{ F g}^{-1}$  dok je kapacitet od  $100\text{ F g}^{-1}$  postignut kod rGO/ $\text{SnO}_2$  kompozita pri brzini promjene potencijala  $\nu = 50\text{ mV s}^{-1}$ . Pri niskim brzinama polarizacije dobivene su znatno više vrijednosti kapaciteta od  $470\text{ F g}^{-1}$  i  $818\text{ F g}^{-1}$  za iste elektrode dok je održavanje kapaciteta bilo 95,1 % tijekom 1000 ciklusa punjenja/praznjenja. *Li i sur.*[175] pripremili su dvodimenzionalne nanopločice  $\text{SnO}_2$  na rGO listovima hidrotermalnom reakcijom pri  $180\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 10 sati sinteze. Kompozit rGO/ $\text{SnO}_2$  pokazao je veću specifičnu površinu u odnosu na same nanopločice. U kompozitu njihova uloga bila je spriječiti aglomeraciju dok je uloga grafena povećati elektronsku provodnost kompozita. Specifični kapacitet određen za kompozit rGO/ $\text{SnO}_2$  ( $275\text{ F g}^{-1}$ ) viši je od samih  $\text{SnO}_2$  nanopločica ( $155\text{ F g}^{-1}$ ) u otopini  $0,5\text{ mol dm}^{-3}\text{ Na}_2\text{SO}_4$  pri  $\nu = 5\text{ mV s}^{-1}$ . Pri brzini polarizacije od  $50\text{ mV s}^{-1}$  specifični kapaciteti za kompozit rGO/ $\text{SnO}_2$  i čisti  $\text{SnO}_2$  iznosili su  $210\text{ F g}^{-1}$  i  $95\text{ F g}^{-1}$ .

**Kompoziti grafen/vodljivi polimer**

Vodljivim polimerima pridaje se velika pozornost zbog njihovih zanimljivih svojstava s mnogim potencijalnim primjenama. [176–181] Oni obično mogu uskladištiti velike količine naboja, karakteriziraju ih jednostavne redoks reakcije i visoka površina što ih čini obećavajućim kandidatima za izradu aktivnih elektrodnih materijala za galvanske članke i superkondenzatore. [20, 182, 183] Međutim, njihova široka uporaba ograničena je njihovim nepovoljnim karakteristikama poput loše kemijske stabilnosti pri visokim anodnim potencijalima, strukturne nestabilnosti zbog izmjene protuiona s molekulama otapala i nelinearnim odzivom tijekom pražnjenja. [184] Kako bi se poboljšala svojstva ovih materijala često se priređuju kompoziti vodljivog polimera sa strukturno stabilnim materijalom velike površine kao što je grafen ili druge vrste pseudokapacitivnih materijala kao što su oksidi prijelaznog metala. [184–188]

Jedan od načina pripreme kompozita grafen/vodljivi polimer je modifikacija grafena kovalentnim ili fizikalnim vezama. Ova metoda je pogodna za pripremu naprednih materijala i kompozita s prilagođenim površinama i poboljšanim svojstvima za specifične primjene uključujući kondenzatore [189, 190], senzore [191, 192], baterije [183, 193], fleksibilnu elektroniku [55, 194] i solarne ćelije [32, 57]. Pažljiv odabir funkcionalnih molekula omogućuje modifikaciju i preciznu kontrolu svojstava osnovnog materijala.

Tako su sintetizirani kompozitni materijali rGO/vodljivi polimer koji nastaju kovalentnim vezanjem kroz reakcije između amina i karboksilne kiseline na GO. Postoji nekoliko različitih pristupa pripremi takvih elektroda. Prvo, polimeri na bazi aromatskih amina mogu se formirati bilo njihovom *in situ* polimerizacijom u prisutnosti grafena ili GO [187, 195–197] ili anodnom oksidacijom *o*-PDA na GO ili rGO modificiranim elektrodama. [187, 195]

Drugi je pristup korištenje različitih kisikovih funkcijskih skupina GO za kemijsku vezu *o*-PDA monomera preko njegovog aromatskog amina i njegove naknadne polimerizacije. Aromatski amini lako reagiraju sa funkcijskim skupinama GO koji proizvode različite funkcijske vrste. [198–200] *o*-PDA monomer je osobito zanimljiv za izvođenje ovih reakcija, jer ako se jednaaminska skupina koristi za stvaranje amidnih veza s GO, preostali amin može sačuvati produženu aromatsku konjugaciju koja je važan uvjet za njegovu oksidaciju, a zatim polimerizaciju. Međutim, zbog ograničenja površinske lokaliziranosti ovog postupka, očekivana duljina polimernog lanca je kraća u usporedbi s polimerom dobivenim izravnom anodnom oksidacijom monomera u otopini.

Nadalje, postoji mogućnost da redoks aktivne skupine na površini GO sudjeluju izravno u

redoks reakciji s *o*-PDA rezultirajući rGO i PoPDA formiranom na elektrodi. [199, 201, 202] Ovaj bi sintezni put bio povoljan sa stajališta primjene u superkondenzatorima jer se rGO, koji pruža visoku akumulaciju površinskog naboja s elektrokemijskim dvoslojem i PoPDA, koji doprinosi njegovom dodatno pseudokapacitivnom naboju, formiraju *in situ* u jednostavnom procesu u jednom koraku. [187]

U literaturi je nekoliko pokušaja sinteze GO/PoPDA kompozitnog materijala namijenjenog različitim primjenama poput superkondenzatora ili senzora. [192, 203, 204] *Chen i sur.* [203] izvijestili su o pripremi i karakteristikama superkondenzatora *N*-dopiranog grafena koristeći *o*-PDA kao dvostruki dušični prekursor. Dobiveno je dobro elektrokemijsko ponašanje materijala s visokim specifičnom kapacitetom i stabilnošću tijekom cikliranja.



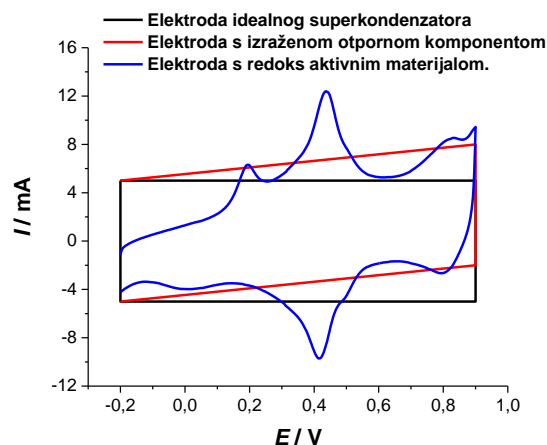
## 2.3. Elektrokemijske metode u karakterizaciji grafenskih elektroda

### 2.3.1. Ciklička voltometrija (CV)

Materijale temeljene na rGO karakteriziraju visoke kapacitivne struje koje se lako registriraju cikličkom voltametrijom gdje u idealnom slučaju kapacitet nije u funkciji potencijala. Ako je u sustavu prisutna otporna komponenta ona dovodi do odstupanja odziva od idealnog ponašanja te se identificira kao ovisnost kapaciteta o potencijalu.

Ciklička voltometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se na radnu elektrodu djeluje konstantnom promjenom potencijala elektrode od početnog potencijala ( $E_{poč}$ ) do konačnog potencijala ( $E_{kon}$ ) te zatim do  $E_{poč}$ . Kao odgovor sustava, dolazi do protoka struje kroz elektrodu koji se registrira kao struja-potencijal krivulja. Kao rezultat pobude, moguće je proučavati faradejske reakcije, kapacitivne procese ili adsorpcijsko/desorpcijskih fenomene, kinetiku te difuziju. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati spore, ali i vrlo brze elektrodne reakcije poput nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Područje potencijala polarizacije elektrode ograničeno je naponom razlaganja otopine elektrolita.

Prema brzini prijelaza naboja razlikuju se tri vrste procesa koji se odvijaju na elektrodi. Reverzibilni procesi karakterizirani su bržim prijenosom naboja od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačbom pa struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode. Ireverzibilni procesi karakterizirani su prijelazom naboja koji je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. Kvazireverzibilni procesi pokazuju kod malih brzina promjena potencijala reverzibilno ponašanje dok porastom brzine pokazuju značajno odstupanje od reverzibilnog ponašanja.



**Slika 2.13.** Ciklički voltamogram elektrode idealnog superkondenzatora, elektrode superkondenzatora s izraženom otpornom komponentom i elektrode superkondenzatora s redoks aktivnim materijalom

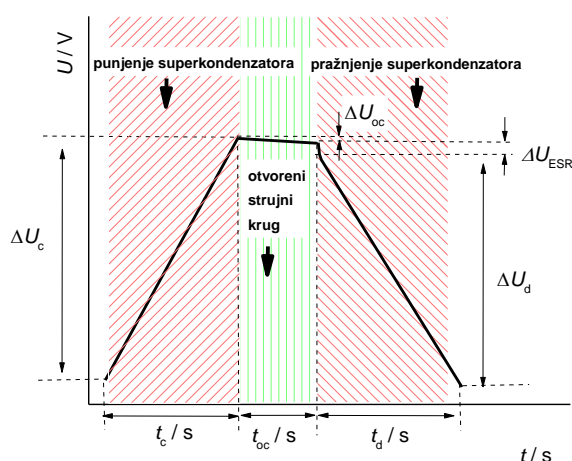
Iz cikličkog voltamograma poput prikazanog na slici 2.13 moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta elektrode prema izrazu 2.7:

$$C_s = \frac{\int_{E_{poč}}^{E_{kon}} I(E) dE}{2mv(E_{kon} - E_{poč})} \quad (2.7.)$$

Gdje je  $C_s$  specifični kapacitet,  $F g^{-1}$ ,  $I$  je struja, A,  $E_{poč}$  je početni potencijal, V,  $E_{kon}$  je konačni potencijal, V,  $v$  je brzina promjene potencijala,  $V s^{-1}$ ,  $m_{el}$  je masa aktivnog materijala elektrode, g.

### 2.3.2. Metoda galvanostatkog punjenja/pražnjenja kondenzatora (GCD)

Da bi se odredile osnovne značajke kondenzatora, kapacitet i unutarnji otpor pod realnim radnim uvjetima, uređaj se puni i prazni konstantnom strujom od  $E_{\text{poč}}$  do  $E_{\text{kon}}$  tijekom tisuću ili više ciklusa te se kao rezultat mjerenja dobiva graf ovisnosti napona o vremenu kao što je prikazano na slici 2.14.



**Slika 2.14.** Shematski prikaz odziva dobivenog metodom kronopotencimetrije i fizikalnih veličina koje karakteriziraju dobiveni odziv ( $U_R$  – nominalni napon,  $t_c$  – vrijeme punjenja,  $t_d$  – vrijeme pražnjenja,  $t_{oc}$  – vrijeme tijekom kojeg kondenzator stoji na otvorenom krugu,  $U_c$  – porast napona tijekom punjenja,  $U_D$  – pad napona tijekom pražnjenja,  $U_{oc}$  – pad napona kod otvorenog kruga,  $U_{ESR}$  – pad napona uslijed prisustva ekvivalentnog serijskog otpor i  $t_c$  – vrijeme punjenja)

Ciklus ispitivanja se sastoji od faze punjenja superkondenzatora konstantnom strujom do nominalnog napona  $U_R$  i faze pražnjenja konstantnom strujom do vrijednosti napona  $U = 0$  V. Struja punjenja/pražnjenja superkondenzatora u radu određivana je iz prosjeka struja dobivenih metodom cikličke voltametrije prije ispitivanja u području napona do 1,2 V.

Kapacitet, odnosno mjera količine pohranjenog električnog naboja pri određenom naponu određena je izrazom:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \quad (2.8.)$$

gdje je  $I$  konstantna struja pražnjenja, a  $U_1$  i  $U_2$  su naponi na kondenzatoru u trenucima  $t_1$  i  $t_2$ .

Metoda mjerenja definirana je dijelovima norme HRN EN 62576. Uređaj se prazni te se pri izračunu kapaciteta koriste vrijednosti napona između 90 % i 70 % nominalnog napona uređaja,  $U_R$ . Tada vrijedi  $U_1 = 0,9 U_R$  i  $U_2 = 0,7 U_R$  pa *jednadžba 2.1* prelazi u:

$$C = \frac{I(t_2 - t_1)}{0,9 U_R - 0,7 U_R} \quad (2.9.)$$

Za energetske superkondenzatore zbog nelinearnosti krivulje pražnjenja koristi se metoda konverzije energije, po kojoj se kapacitet izračunava prema sljedećem izrazu:

$$C = \frac{2 W}{(0,9 U_R)^2 - (0,7 U_R)^2} \quad (2.10)$$

gdje je  $W$  izmjerena energija pražnjenja između napona  $U_1 = 0,9 U_R$  i  $U_2 = 0,7 U_R$ . Obzirom da određivanje energije  $W$  zahtjeva numeričku integraciju, krivulja pražnjenja kondenzatora se aproksimira pravcem.

Unutarnji otpor, odnosno ekvivalentni serijski otpor kondenzatora sastoji se od otpora strujnih kabela, podloge, kontakata i otpora elektrolita što ograničava maksimalnu struju punjenja/pražnjenja, a time i snagu.

Unutarnji otpor kondenzatora izračunava se prema izrazu:

$$R = \frac{\Delta U_d}{I_d} \quad (2.11)$$

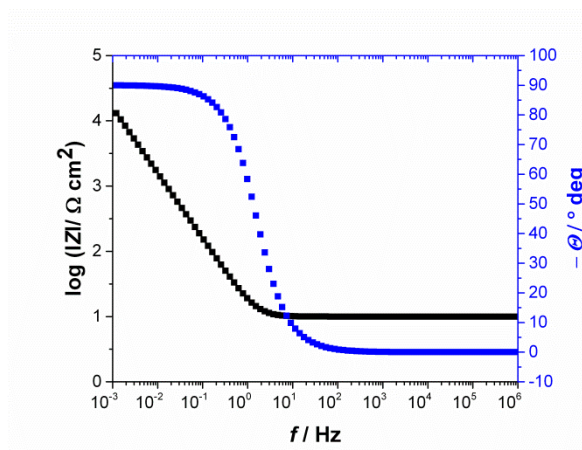
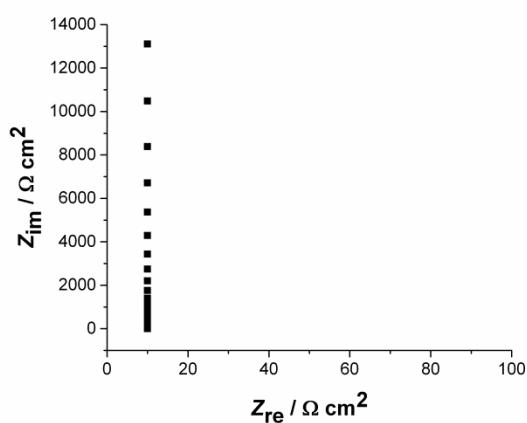
gdje je  $\Delta U_d$  propad napona u trenutku početka pražnjenja.

### 2.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

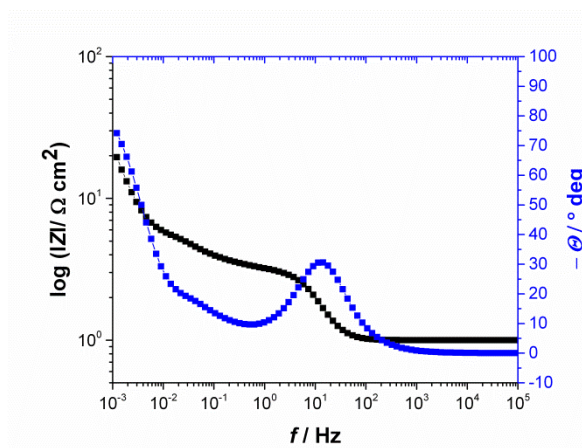
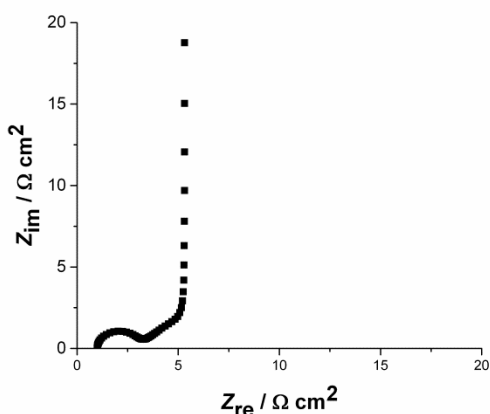
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda u kojoj se impedancija elektrokemijskog sustava proučava kao funkcija frekvencije primijenjenog izmjeničnog naponskog signala. Tehnika EIS se često primjenjuje za procjenu stanja superkondenzatora nakon izvjesnog broja ciklusa izbijanja/nabijanja što simulira upotrebu ovih uređaja. Pokazano je da se postupkom izbijanja/nabijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit ukupan kapacitet komercijalnih superkondenzatora minimalno smanjuje, dok je istodobno porast  $R_{ESR}$  zanemariv što omogućuje dug „životni vijek“ uređaja.

Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije superkondenzatora najčešće se prikazuju u Nyquistovom dijagramu ovisnosti realne ( $Z_{re}$ ) o imaginarnoj komponenti impedancije ( $Z_{im}$ ) pri određenoj frekvenciji i Bodeovom dijagramu ovisnosti logaritma ukupne impedancije,  $\log|Z|$  i faznog kuta,  $\Theta / ^\circ$  o logaritmu frekvencije,  $\log f$ .

Pri visokim frekvencijama impedancija kondenzatora uvjetovana je isključivo otporom elektrolita (omski otpor),  $R_{el}$ , i fazni kut,  $\Theta$  teži 0. Pri nižim frekvencijama, impedancija kondenzatora je uvjetovana zbrojem  $R_{el}$  i polarizacijskog otpora  $R_p$  ( $R_{el} + R_p$ ) što se lako iščitava iz prikaza te se  $\Theta$  povećava, kao i imaginarna komponenta impedancije (slika 2.15). Pri srednjim vrijednostima frekvencija krivulja je linearnog oblika, s nagibom pravca -1 te dominira impedancija kapacitivnog elementa.



a)



b)

**Slika 2.15.** Nyquistov i Bodeov dijagram za jednostavne elektrokemijske sustave; a) idealni kondenzator (C krug), b) paralelni spoj otpornika s dodatnim otporom prijenosu naboja (RCT krug).

Kod idealnog superkondenzatora impedancija sadrži samo imaginarnu komponentu i smanjuje se s porastom frekvencije (*slika 2.15. b*). Do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja može doći zbog nehomogenosti, odnosno hrapavosti površine, raspodjele brzine elektrokemijske reakcije ili razlike u debljini i sastavu prevlake po površini što predstavlja Warburgov difuzijski element koji ukazuje na to da elektrokemijsko ponašanje ovisi o difuziji prijenosnika naboja (*slika 2.15. b*). Difuzija se može odvijati ili kroz kompletno homogeni materijal, čija se fizikalna svojstva prostorno ne mijenjaju ili kroz materijal koji na mikroskopskom nivou nije jednolik, nego sadrži velik broj površinskih defekata. Warburgova impedancija ovisi o frekvenciji i pri visokim frekvencijama ima malu vrijednost jer difundirajuća vrsta (reaktant ili produkt) ima mali difuzijski put, dok se pri niskim frekvencijama Warburgova impedancija povećava jer se povećavaju duljina putova (putanje) i smetnje kretanju difundirajućih iona. [205]

Impedancija superkondenzatora  $Z_{SK}(\omega i)$  određena je impedancijama svake elektrode  $Z_{1,2}(\omega i)$  i unutarnjim otporom,  $R_{ESR}$ .  $R_{ESR}$  je ukupan otpor elektrolita, elektrodnog materijala, kontakata, kabela i separatora. Impedancija superkondenzatora određena je jednadžbom:

$$Z_{SK}(\omega i) = Z_1(\omega i) + Z_2(\omega i) + R_{ESR} \quad (2.12)$$

odnosno za superkondenzatore:

$$Z_{SK}(\omega i) = \frac{1}{\omega i} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) + R_{ESR} \quad (2.13)$$

gdje su  $C_1$  i  $C_2$  vrijednosti kapaciteta pojedine elektrode.

Polukrugovi zabilježeni za GO elektrode obično u Nyquistovom prikazu ukazuju na visoke otpore prijenosu naboja koji nastaju zbog slabe električne provodnosti odnosno visokog otpora prijelazu naboja,  $R_{ct}$  na granici faza elektroda/elektrolit i ekvivalentnog serijskog otpora,  $R_{ESR}$ . U slučaju grafita, EIS metodom nije zabilježen polukrug pri visokim frekvencijama što ukazuje da je otpor prijenosu naboja u grafitu neznatan zbog relativno visoke elektronske provodnosti. U odnosu na grafen, otpor prijenosu naboja na granici u rGO je niži zbog narušene kristalne strukture tijekom procesa oksidacije grafita i naknadne redukcije radi ugradnje strukturnih defekata. Uz to, Warburgovo područje zabilježeno za grafit obuhvaća veće područje frekvencija u odnosu na grafen što je vezano za povećanu površinu grafena. [206]

## 2.4. Spektroskopske, mikroskopske i prateće metode u karakterizaciji grafenskih materijala

Spektroskopske tehnike od najvećeg interesa korištene za analizu GO i rGO materijala su rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS), Ramanova spektroskopija te infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).

Zbog nanometarskih dimenzija čestica koriste se i mikroskopija atomskih sila (AFM), transmisijska elektronska spektroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) te rendgenska difrakcijska analiza (XRD) radi mogućnosti određivanja morfologije, broja slojeva te strukture GO i rGO kompozita. Toplinske karakteristike GO i rGO ispituju se korištenjem termogravimetrijske analize (TGA).

### 2.4.1. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Fotoelektronska spektroskopija omogućuje kvantitativno praćenje procesa redukcije te određivanje C/O ili C/N omjera u GO i rGO kao i određivanje koncentracije pojedinog elementa i funkcijskih skupina. Smanjenje doprinosa u fotoelektronskom spektru u području energija vezanja 286 – 290 eV karakteristično za različite kisik-ugljik veze karakteristika je procesa redukcije. Metodom je također omogućeno praćenje procesa dopiranja ili modifikacije površine grafenskih materijala.

### 2.4.2. Ramanova spektroskopija (Raman)

Ramanova spektroskopija važna je metoda za karakterizaciju GO i rGO materijala. U Ramanovom spektru grafenskih materijala pojavljuje se nekoliko karakterističnih vrpca. Intenzitet D vrpce u području Ramanovog pomaka 1320 – 1350  $\text{cm}^{-1}$  vezan je za defekte u strukturi te je proporcionalan količini  $\text{sp}^3$  ugljika. G vrpca u području 1570 – 1585  $\text{cm}^{-1}$  vezana je za  $\text{sp}^2$  domene dok je 2D ili G' vrpca u području 2640 – 2680  $\text{cm}^{-1}$  Ramanovog spektra vezana za broj slojeva u grafenu. Porastom broja slojeva dolazi do pomaka 2D vrpce prema nižim valnim brojevima. Na temelju  $I_D/I_G$  omjera ovisnog o  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  udjelu C atoma i defektima prisutnim u strukturi kao i na temelju veličine  $\text{sp}^2$  domena moguće je ukazati na kvalitetu materijala. Proces redukcije moguće je pratiti povišenjem ( $I_D/I_G$ ) omjera D i G vrpca kao i broj slojeva prisutnih u rGO uzorku na temelju širenja intenziteta 2D vrpce. Na temelju

opće jednadžbe za određivanje lateralne veličine kristalita [207], moguće je odrediti veličine domena na GO ili rGO sloju prema jednadžbi:

$$L_a(\text{nm}) = 2,4 * 10^{-10} * \lambda_t^4 \left( \frac{I_G}{I_D} \right) \quad (2.14)$$

### 2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala spektrofotometrijska je metoda za brzu kvalitativnu i strukturnu karakterizaciju kemijske prirode i molekulske građe GO i rGO materijala na temelju međudjelovanja infracrvenog zračenja i funkcijskih skupina vezanih na grafenski list. Apsorpcija određene valne duljine odgovara pojedinoj vibracijskoj energiji karakteristične kemijske veze ili vibracijske skupine. Signal dobiven na spektrogramu obrađuje se matematičkim postupkom Fourierove transformacije koji pretvara IR spektar u spektar u funkciji frekvencijske domene. Metoda se koristi uglavnom za detekciju nesimetričnih vibracija, odnosno dipolnih oscilacija na površini uzoraka.

### 2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronska mikroskopija bitna je metoda za karakterizaciju mikrostrukture, morfologije, veličine i raspodjele veličina slojeva, poroznosti, homogenosti, oštećenja i strukturnih defekata na GO i rGO materijalima. Pravilnim ozračivanjem površine uzorka snopom elektrona fokusiranim magnetskim lećama omogućena je emisija elektrona povratnog raspršenja i sekundarnih elektrona koji se detektiraju sa detektorom te omogućuju analizu morfologije uzoraka i kemijskog sastava površine.

### 2.4.5. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

TEM mikroskopija omogućuje uvid u atomsku strukturu GO i rGO materijala. Tehnika omogućuje razlučivanje individualnih atoma, strukturnih defekata i broja slojeva grafena te je najkorištenija metoda mikroskopije u proučavanju materijala temeljenih na grafenu.



## 2.4.6. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopija atomskih sila ključna je metoda za strukturnu analizu GO i rGO materijala kao i dimenzija čestica, raspodjele veličine čestica i slično. Mjerenjem interakcije površine uzorka i igle mikroskopa kojom se pretražuje površina moguće je precizno odrediti broj slojeva, dimenzije i raspodjelu veličina listova grafena. GO materijali pokazuju visinu lista od 0,8 – 1,2 nm dok rGO materijali pokazuju visinu lista rGO 0,3 – 0,5 nm.

## 2.4.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

XRD analiza omogućuje određivanje razmaka između slojeva u grafitu, GO i rGO materijalima. Na temelju povećanje razmaka među slojevima grafita pri oksidaciji i smanjenja razmaka između slojeva u procesu redukcije kisikovih skupina na GO moguće je zaključiti o dosegu oksidacije ili redukcije kao i veličini kristalita te utjecaju aglomeracije. Karakteristični difrakcijski pikovi za grafit registriraju se pri kutu difrakcije  $2\theta = 26^\circ$ . Procesom oksidacije grafita dolazi do povećanja razmaka između slojeva grafita što se manifestira u pomaku difrakcijskog pika prema kutu  $2\theta = 11^\circ$ . Proces redukcije kisikovih skupina moguće je pratiti pomakom difrakcijskog maksimuma prema višim kutevima difrakcije  $2\theta$  čemu je uzrok ponovno slaganje u grafitnu strukturu. Na temelju Braggovog zakona (*jednadžba 2.15*) i kuta difrakcije moguće je odrediti udaljenost između listova grafena u višeslojnom grafenu.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.15)$$

gdje je  $d$  udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi,  $\theta$  je kut pri kojem je zabilježen maksimum difrakcije,  $n$  indeks plohe u kristalu na kojem se dešava difrakcija i  $\lambda$  valna duljina korištenog zračenja koja u slučaju  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) linije iznosi 0,15406 nm.

Iz difraktograma je također moguće odrediti veličinu kristalita (*jednadžba 2.16*) koja je obrnuto proporcionalna širini difrakcijskog maksimuma na polovici visine prema Debye-Scherrerovoj jednadžbi:

$$L_c = \frac{K\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (2.16)$$

gdje je  $L_c$  – veličina kristalita,  $B$  – širina na polovici visine maksimuma,  $K$  – Scherrerova konstanta  $K = 0,9$ , i  $\lambda$  – valna duljina korištenog zračenja koja u slučaju  $\lambda$  CuK $\alpha$  linije iznosi 0,15406 nm.

### 2.4.8. Termogravimetrijska analiza (TGA)

TGA je često korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti GO i rGO materijala koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena (izotermna termogravimetrija) ili temperature (dinamička termogravimetrija). Metoda omogućuje određivanje količine prisutnog kisika u GO i rGO materijalima na temelju praćenja gubitka mase uzorka pri povišenim temperaturama. Često se TGA uređaj kombinira s masenim, plinskim ili infracrvenim spektrofotometrom što omogućuje identifikaciju produkata razgradnje.

### 2.4.9. Metoda mjerenja električne provodnosti

Električna provodnost je veličina koja izražava sposobnost materijala da provodi električnu struju i često se mjeri u svrhu određivanja uspješnosti procesa redukcije GO. GO pokazuje niske električne provodnosti tipične za izolatore. Redukcijom dolazi do regeneracije  $sp^2$  provodnih domena čime se materijalu poboljšava električna provodnost za nekoliko redova veličine, obično na granici poluvodiča i dobrog vodiča ( $\kappa = 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ ). Mjerenje se provodi na tankim homogenim uzorcima ommetrom uz sondu s četiri zlatna kugličasta vrha čime se sprječava prodiranje u uzorak i utjecaj kontakta na ukupni otpor kod uzoraka koji pokazuju niske otpore. Pritom kroz vanjska dva vrha sonde prolazi struja, a pad napona se bilježi između dva unutarnja vrha. Na temelju izmjerene debljine listova i izmjerenog otpora može se izračunati električna otpornost uzoraka,  $\rho$ , prema *jednadžbi 2.17*:

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \quad (2.17.)$$

gdje je  $d$  – debljina sloja,  $R$  – izmjereni otpor, i  $\kappa$  – električna provodnost, koja je recipročna vrijednost električne otpornosti prema *jednadžbi 2.18*:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.18.)$$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema materijala

Korištene kemikalije za sinteze i ispitivanja prikazane su u *tablici 3.1.*

**Tablica 3.1.** Popis kemikalija i proizvođača.

<b>Kemikalije</b>	<b>Proizvođač</b>
Grafit (pahulje)	Sigma Aldrich
Sumporna kiselina (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , w = 98 %)	Sigma Aldrich
Dušična kiselina (HNO <sub>3</sub> , w = 65 %)	Lachner
Deionizirana voda (H <sub>2</sub> O)	Priređena u laboratoriju
Kalijev permanganat (KMnO <sub>4</sub> )	Kemig d.o.o.
Kalijev klorat (KClO <sub>3</sub> )	Lachner
Klorovodična kiselina (HCl, w = 37 %)	Sigma-Aldrich
Grafenov oksid (GO)	priređen po Hoffmanovoj metodi [208]
Hidrazin hidrat (60 % otopina)	Sigma Aldrich
Amonijak (w = 30 %)	Kemika
Natrijev hidroksid (NaOH)	Lachner
Aceton (w = 99,8 %)	Lachner
Etanol (w = 96 %)	Alkaloid Skopje
Etanol, apsolutni	Merck
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Kefo d.o.o.
Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	Merck
<i>o</i> -fenilen diamin	Acros Organics
Natrijev sulfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Lachner

Otopine su pripremljene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i deionizirane vode.

Priredene otopine za kemijsku modifikaciju GO molekulama anilina i *o*-fenilendiamina:

- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  anilina u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  *o*-fenilen diamina u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  anilina u deioniziranoj vodi uz dodatak metanola u udjelu od 10 %,
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  *o*-fenilen diamina u deioniziranoj vodi uz dodatak metanola u udjelu od 10 %,
- otopina GO za nanošenje rotacijskom tehnikom pripremljena je miješanjem 1 mL GO ( $\gamma = 4 \text{ mg mL}^{-1}$ ) i 4,20 mL etanola.

Priredene otopine osnovnih elektrolita za elektrokemijska ispitivanja:

- $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,
- $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

### 3.1.1. Priprava grafenova oksida

Različiti uzorci grafenova oksida priređeni su kemijskom oksidacijom različitih vrsta grafita putem Hoffmanove i Hummersove metode. *Tablice 2.1 i 3.1* prikazuju korištene kemikalije pri sintezi Hoffmanovom metodom kojom je priređen grafenov oksid iz prirodnog (G-1) i sintetskog grafita (G-2). Hummersovom metodom priređen je grafenov oksid oksidacijom prirodnog grafita (G-1).

#### ***Hoffmanova metoda priprave grafitova oksida***

Hoffmanovom metodom priređeni su uzorci grafenova oksida iz prirodnog grafita (GO-S) i sintetskog grafita (GOs-S).

Dušična kiselina, 9 mL (65 %) i sumporna kiselina 17,5 mL (95 – 98 %) pomiješane su u reakcijskoj tikvici uz korištenje magnetskog miješala te stavljene u ledenu kupelj. Smjesa kiselina zatim je ohlađena do temperature između 0 – 5 °C nakon čega je dodan 1 g grafita. Nakon homogenizacije u reakcijsku tikvicu je tijekom pola sata dodano 11 g  $\text{KClO}_4$  u nekoliko obroka da bi se izbjeglo naglo zagrijavanje smjese. Nakon kompletnog otapanja  $\text{KClO}_4$ , reakcijska tikvica je zatvorena pri čemu je spojena na odvod s otopinom NaOH (1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ) kako bi se izbjeglo izlaženje toksičnih  $\text{ClO}_2$  i  $\text{NO}_x$  plinova u okoliš. Plinovi su neutralizirani u otopini NaOH. Nakon 96 satnog miješanja, reakcijska smjesa je premještena u 1 L deionizirane vode te je nakon taloženja i filtracije izoliran grafitov oksid. Grafitov oksid zatim je dispergirani te ispiran nekoliko puta koristeći HCl (w = 5 %) te deioniziranu vodu uz pomoć centrifuge do neutralne pH vrijednosti supernatanta.

Grafenov oksid dobiven je daljnjom ultrazvučnom obradom grafitovog oksida u deioniziranoj vodi u ultrazvučnoj (37 kHz) kupelji tijekom 2 sata. Dobivena disperzija centrifugirana je 3 puta pri 4500 o/min tijekom 10 minuta da bi se uklonio zaostali grafitov oksid ili neoksidirani grafit. Disperzija grafenova oksida podvrgnuta je dijalizi uz korištenje Spectra/Por porozne membrane uronjene u čašu s 1 L deionizirane vode. Voda je mijenjana tijekom 14 dana s ciljem uklanjanja onečišćenog dijalizata.

### ***Hummersova metoda priprave grafitova oksida***

Korišteni grafenov oksid (GO-H) u eksperimentalnom radu bio je pripremljen Hummersovom metodom. U reakcijsku tikvicu dodano je 69 mL otopine sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ohlađene na  $0\text{ }^\circ\text{C}$  te je dodano 3 g grafita i 1,5 g praha natrijeva nitrata ( $\text{NaNO}_3$ ) do potpunog otapanja uz miješanje magnetskom miješalicom. U smjesu je zatim dodavano 9 g kalijeva permanganata ( $\text{KMnO}_4$ ) tijekom 15 minuta kako nebi došlo do porasta temperature reakcijske smjese. Smjesa je zatim zagrijana do  $35\text{ }^\circ\text{C}$  i miješana 30 minuta, nakon čega je dodano 138 mL vode pri čemu temperatura naraste do  $98\text{ }^\circ\text{C}$ . Dodatno je provođeno zagrijavanje kako bi se postignuta temperatura održala 15 minuta. Reakcijska smjesa je zatim postepeno ohlađena u vodenoj kupelji do sobne temperature. U reakcijsku tikvicu je zatim dodatno 420 mL vode i 3 mL 30% otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nakon hlađenja smjese, centrifugiranjem je izoliran grafitov oksid koji je prvo ispiran s HCl (5 %) te zatim deioniziranom vodom nekoliko puta do neutralne pH vrijednosti.

Grafenov oksid dobiven je daljnjom ultrazvučnom obradom suspenzije grafitovog oksida u hladnoj ultrazvučnoj (37 kHz) kupelji tijekom 2 sata. Dobivena disperzija centrifugirana je 3 puta pri 4500 o/min tijekom 10 minuta da bi se uklonio zaostali grafitov oksid. Disperzija grafenova oksida podvrgnuta je dijalizi tijekom 14 dana korištenjem Spectra/Por porozne membrane uronjene u čašu s 1 L deionizirane vode.

### **3.1.2. Klasična redukcija grafenova oksida**

U reaktor je dodano 100 mL disperzije GO ( $\gamma = 1\text{ mg mL}^{-1}$ ) koji je sintetiziran po Hoffmanovoj metodi te je pH vrijednost dodatkom  $\text{NH}_4\text{OH}$  podešena na 10. Reaktor je uronjen u uljnu kupelj te je pri temperaturi od  $85\text{ }^\circ\text{C}$  dodano 1,18 mL 60 % otopine hidrazina uz miješanje na magnetskoj miješalici. Redukcija se odvijala tijekom 1, 5 i 12 sati. Nakon redukcije grafenova oksida (GO-S) u reducirani grafenov oksid (rGO) provedena je filtracija koristeći Whatman® 0,2  $\mu\text{m}$  nitrocelulozne filterske papire te je produkt ispran etanolom te deioniziranom vodom do neutralne pH vrijednosti. Tako priređeni slojevi sušeni su na sobnoj temperaturi tijekom 24 sata te zatim odlijepljeni s nitroceluloznog filtera kako bi se izmjerila debljina i električna provodnost dobivenog materijala. Dio produkta je izoliran s filterskog papira te osušen pri sniženom tlaku na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  za daljnje analize.

### 3.1.3. Hidrotermalna redukcija grafenova oksida

#### 3.1.3.1. *Hidrotermalna redukcija uz ekstrakt lista masline (ELM)*

##### **Hidrotermalna redukcija (rGO-ELM-3)**

Odvaga od 0,28 g ELM otopljena je u 10 mL vode i zatim centrifugirana 2 puta po 10 minuta na 9000 o/min kako bi se izdvojilo punilo. Nakon što je punilo odvojeno centrifugiranjem, 10 mL otopine ELM pomiješano je sa 10 mL otopine GO ( $\gamma = 4 \text{ mg mL}^{-1}$ ) kako bi maseni omjer ELM:GO iznosio 7:1. Tako pripremljena reakcijska smjesa tretirana je otopinom NaOH sve do  $\text{pH} = 3$  te je stavljena u autoklav (40 mL). Reakcija je vođena tijekom 1 sata na temperaturi od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  nakon čega je sustav grijan tijekom 5 sati na temperaturi od  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Autoklav je zatim izvađen iz laboratorijske peći te je ohlađen na sobnu temperaturu tijekom noći. Hidrogelovi formirani u autoklavu pažljivo su premješteni u čašu ispunjenu deioniziranom vodom kako bi se isprale nečistoće zaostale nakon redukcije. Dio uzorka osušen je u vakuum sušioniku za spektroskopska mjerenja, dio uzorka osušen je u liofilizatoru za mikroskopska snimanja a dio hidrogela koji je nakon ispiranja premješten u otopinu osnovnog elektrolita ( $0,5 \text{ mol dm}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) korišten je u pripravi superkondenzatora.

##### **Hidrotermalna redukcija (rGO-ELM-7)**

Uzorak **rGO-ELM-7** uzorak priređen je na isti način kao i **rGO-ELM-3** uzorak samo je pH vrijednost reakcijske smijese namještena na 7.

##### **Hidrotermalna redukcija (rGO-ELM-10)**

Uzorak **rGO-ELM-10** uzorak priređen je na isti način kao i **rGO-ELM-3** uzorak samo je pH vrijednost reakcijske smijese namještena na 10.

##### **Hidrotermalna redukcija uz hidrazin**

Uzorak rGO-HH pripremljen je hidrotermalnom sintezom uz hidrazin hidrat kao reducens. Disperzija GO (20 mL) koncentracije  $\gamma = 2 \text{ mg mL}^{-1}$  stavljena je u autoklav (40 mL) te je dodano 0,236 mL 60 % otopine hidrazin hidrata. Koristeći NaOH, pH vrijednost reakcijske smijese namještena je na 10. Reakcija je vođena tijekom 1 sata na temperaturi od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  nakon čega je sustav zagrijan i ostavljen tijekom 5 sati na temperaturi od  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon sinteze autoklav je ohlađen na sobnu temperaturu preko noći.

Formirani hidrogelovi u autoklavu zatim su pažljivo premješteni u čašu ispunjenu deioniziranom vodom da bi se isprale nečistoće i organski fragmenti zaostali nakon koraka redukcije. Dio uzorka osušen je za spektroskopska mjerenja, dok je dio hidrogela nakon ispiranja premješten u otopinu osnovnog elektrolita ( $0,5 \text{ mol dm}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ).

#### **Hidrotermalna redukcija bez dodatka ELM (rGO-ELM0-3)**

Disperzija GO (20 mL) koncentracije  $\gamma = 2 \text{ mg mL}^{-1}$  stavljena je u autoklav (40 mL) te je pH suspenzije namješten na 3 koristeći  $0,01 \text{ mol dm}^{-1} \text{ NaOH}$  te je autoklav zabrtvljen i premješten u laboratorijski sušionik. Reakcija je vođena tijekom 1 sata na temperaturi od  $50^\circ\text{C}$  nakon čega je sustav zagrijan i ostavljen tijekom 5 sati na temperaturi od  $120^\circ\text{C}$ . Nakon sinteze autoklav je ohlađen na sobnu temperaturu.

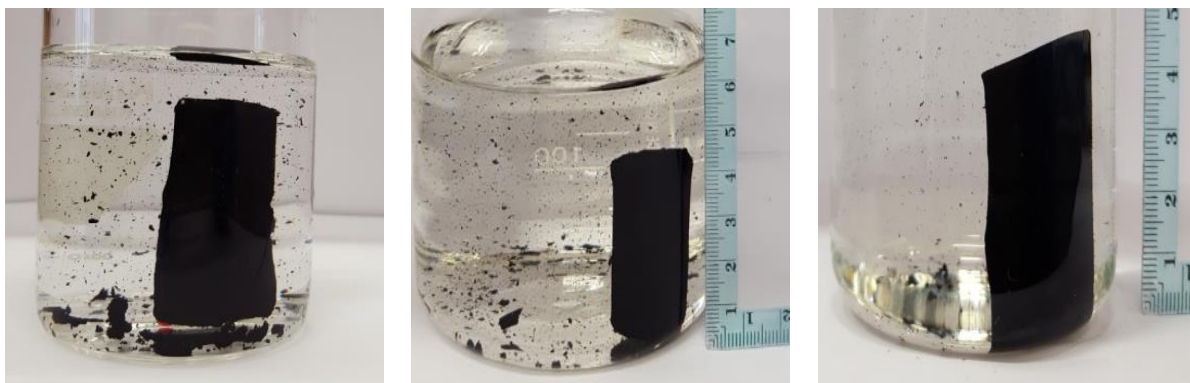
Formirani hidrogelovi u autoklavu zatim su pažljivo premješteni u čašu ispunjenu deioniziranom vodom da bi se isprale nečistoće i organski fragmenti zaostali nakon koraka redukcije. Dio uzorka osušen je za spektroskopska mjerenja, dok je dio hidrogela nakon ispiranja premješten u otopinu osnovnog elektrolita ( $0,5 \text{ mol dm}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ).

#### **Hidrotermalna redukcija bez dodatka ELM (rGO-ELM0-7)**

Uzorak rGO-ELM0-7 priređen je na isti način kao i uzorak rGO-ELM0-3 samo je pH reakcijske smjese namješten na 7.

#### **Hidrotermalna redukcija bez dodatka ELM (rGO-ELM0-10)**

Uzorak rGO-ELM0-10 priređen je na isti način kao i uzorak rGO-ELM0-3 samo je pH reakcijske smjese namješten na 10.



**Slika 3.1.** Fotografija uzoraka hidrogela dobivenih nakon hidrotermalne sinteze rGO-ELM-3, rGO-ELM-7 i rGO-ELM-10.



### 3.1.3.2. Hidrotermalna redukcija uz kositrov (II) klorid

U ovom djelu provedena je hidrotermalna i mikrovalno potpomognuta hidrotermalna sinteza bazirana na oksidoredukcijskoj reakciji GO i  $\text{Sn}^{2+}$ . S ciljem usporavanja hidrolize  $\text{Sn}^{2+}$  iona prilikom sinteze kao otapalo za  $\text{SnCl}_2$  korišten je apsolutni etanol dok je GO otopljen u vodi.

**Tablica 3.2.** Kemikalije korištene za sintezu kompozitnih materijala grafen/ $\text{SnO}_2$ .

Naziv uzorka	$V_{\text{GO}} / \text{mL}$ ( $\gamma = 4 \text{ mg mL}^{-1}$ )	Otopina $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$
<b>rGO-SnH1</b>	10 mL	5,64 mg $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ /10 mL apsolutni etanol
<b>rGO-SnH2</b>	10 mL	1,13 mg $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ /10 mL apsolutni etanol
<b>rGO-SnH3</b>	10 mL	1,13 mg $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ /3 mL HCl/apsolutni etanol uz dodatak 0,113 mg hidroksipropil metil celuloze
<b>rGO-SnH4</b>	10 mL	10 mL apsolutni etanol

**Kompozit rGO-SnH1** dobiven je hidrotermalnom sintezom pri 180 °C tijekom 5 sati uz 50 % napunjenosti reaktora (40 mL). Volumen od 10 mL suspenzije GO masene koncentracije 4 mg  $\text{mL}^{-1}$  koja je prethodno podvrgnuta sonifikaciji tijekom 5 minuta pomiješan je s 10 mL 25 mmol otopine  $\text{SnCl}_2$  (5,64 mg  $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ /10 mL aps.etanola) te podvrgnut sonifikaciji tijekom 5 minuta. Homogenizirana smjesa premještena je u autoklav te zagrijana u laboratorijski sušionik na 180 °C. Nakon procesa, autoklav je ostavljen na hlađenju preko noći. Dobiveni hidrogelovi pažljivo su premješteni radi ispiranja u čašu s deioniziranom vodom koja je mijenjana tijekom tjedan dana.

**Kompozit rGO-SnH2** priređen je na isti način kao i kompozit **rGO-SnH1** samo što je 1,13 mg  $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  otopljeno u 10 mL apsolutnog etanola.

**Kompozit rGO-SnH3** priređen je na isti način kao i kompozit **rGO-SnH2** osim što je dodano 0,113 mg hidroksipropil metil celuloze u otopinu  $\text{SnCl}_2$ .

**Uzorak rGO-SnH4** priređen je na način kao i kompozit **rGO-SnH1** osim što u reakcijsku smjesu nije dodan  $\text{SnCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  već je pomiješano 10 mL GO-H ( $\gamma = 4 \text{ mg mL}^{-1}$ ) i 10 mL apsolutnog etanola.

### 3.1.4. Mikrovalno potpomognuta hidrotermalna redukcija uz kositrov (II) klorid

Korištene su dvije različite otopine za sintezu kompozitnog materijala grafen/SnO<sub>2</sub> u Anton Paar Monowave 300 mikrovalnom reaktoru pri 60 °C tijekom 5 minuta.

**Tablica 3.3.** Korištene kemikalije za sintezu kompozitnih materijala grafen/SnO<sub>2</sub>.

Naziv uzorka	GO	Otopina SnCl <sub>2</sub>
<b>rGO-SnM1</b>	10,8 mg GO/3mL H <sub>2</sub> O	5,64 mg SnCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O/3 mL H <sub>2</sub> O
<b>rGO-SnM2</b>	10,8 mg GO/3mL H <sub>2</sub> O	5,64 mg SnCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O/3 mL apsolutni etanol

Kompozit rGO-SnM1 priređen je na način da je vodena otopina SnCl<sub>2</sub> direktno pomiješana s otopinom GO (*tablica 3.3*). Reakcijska smjesa podvrgnuta je homogenizaciji u ultrazvučnoj kupelji tijekom 10 minuta prije reakcije. Nakon toga smjesa je zagrijana na temperaturu od 60 °C tijekom 5 minuta u mikrovalnom reaktora. Kompozit rGO-SnM2 priređen je na isti način kao i kompozit rGO-SnM1 samo je SnCl<sub>2</sub> otopljen u apsolutnom etanolu te dodan u otopinu GO (*tablica 3.3*). Nakon sinteze dobiveni kompozitni materijali isprani su deioniziranom vodom do neutralne pH vrijednosti te izolirani korištenjem centrifuge. Uzorci su za daljnje analize sušeni na 40 °C tijekom 24 sata.

### 3.1.5. Priprava GO elektrode modificirane anilinom i *o*-fenilendiaminom

Tijekom izvedbe eksperimenta korištene su sljedeće otopine:

- otopina GO masene koncentracije  $0,7 \text{ mg mL}^{-1}$  u etanolu ( $w_{\text{etanol}} = 80 \%$ ),
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  anilina u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  anilina u smjesi voda/metanol ( $w_{\text{metanol}} = 10 \%$ ),
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  *o*-fenilendiamina u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,
- otopina  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  *o*-fenilendiamina u smjesi voda/metanol ( $w_{\text{metanol}} = 10 \%$ )

Zlatne elektrode kvarc kristalne nanovage (EQCN) temeljito su isprane acetonom, etanolom i deioniziranom vodom te zatim elektrokemijski očišćene tijekom 20 ciklusa polarizacije pri brzini od  $100 \text{ mV s}^{-1}$  u granicama potencijala  $-0,3 - 1,3 \text{ V}$  (prema zasićenoj kalomel elektrodi - ZKE) u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  do uspostave stabilnog cikličkog voltamograma. Suspenzija GO u smjesi etanol/voda priređena je ultrazvučnom obradom tijekom 5 minuta. Volumen od  $500 \mu\text{L}$  priređene disperzije nanošen je rotacijskom tehnikom na Au elektrodu kako bi se pripravila modificirana Au/GO elektroda. Nakon što je elektroda priređena, podvrgnuta je sušenju na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku tijekom 10 minuta.

Za određivanje mase nanesenog GO, korištena je elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga Stanford Research Systems, model QCM200 s QCM25 5MHz kristalnim oscilatorom pri osjetljivosti od 200 Hz.

Masa deponiranog sloja GO proračunata je iz razlike frekvencije čiste EQCN-Au elektrode i Au-GO elektrode prema Sauerbreyevoj jednadžbi. Frekvencijska promjena iznosila je približno 1700 Hz za sve modificirane elektrode što odgovara promjeni mase od približno 80  $\mu\text{g}$ .

Tako priređene Au/GO elektrode uronjene su u 25 mL  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine anilina ili *o*-PDA pri sobnoj temperaturi tijekom 24 sata. U oba slučaja korištena su dva različita otapala  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  ili smjesa voda/metanol ( $w_{\text{metanol}} = 10 \%$ ). Nakon 24 sata inkubacije, elektrode su temeljito isprane vodom i metanolom te ostavljene tijekom 2 sata u 25 mL metanola radi uklanjanja i otapanja slabo vezanih monomera ili drugih niskomolekularnih produkata nastalih tijekom uranjanja. Nakon 24 satnog sušenja elektroda na zraku elektrode su testirane metodom cikličke voltametrije tijekom 2 uzastopna ciklusa u granicama potencijala  $-0,2 - 0,6$

V te 100 uzastopnih ciklusa u granicama potencijala od - 0,2 do 0,8 V u osnovnom elektrolitu, 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini polarizacije od 50 mV s<sup>-1</sup>. Elektroda priređena modifikacijom anilinom u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> označena je kao rGO-Pani-S, dok je elektroda modificirana u smjesi voda/metanol ( $w_{\text{metanol}} = 10\%$ ) označena je kao rGO-Pani-V. Elektroda modificirana *o*-fenilendiaminom u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> označena je kao rGO-PoPDA-S, dok je elektroda modificirana u smjesi voda/metanol ( $w_{\text{metanol}} = 10\%$ ) označena je kao rGO-PoPDA-V.

Struje dobivene metodom cikličke voltametrije u svim uzorcima prikazane su kao specifične struje,  $I_s / \text{A g}^{-1}$  prema masi GO nanesenog na Au elektrodu koja je u svim slučajevima bila približno jednaka i iznosila 80 μg.

**Tablica 3.4.** Popis priređenih uzoraka.

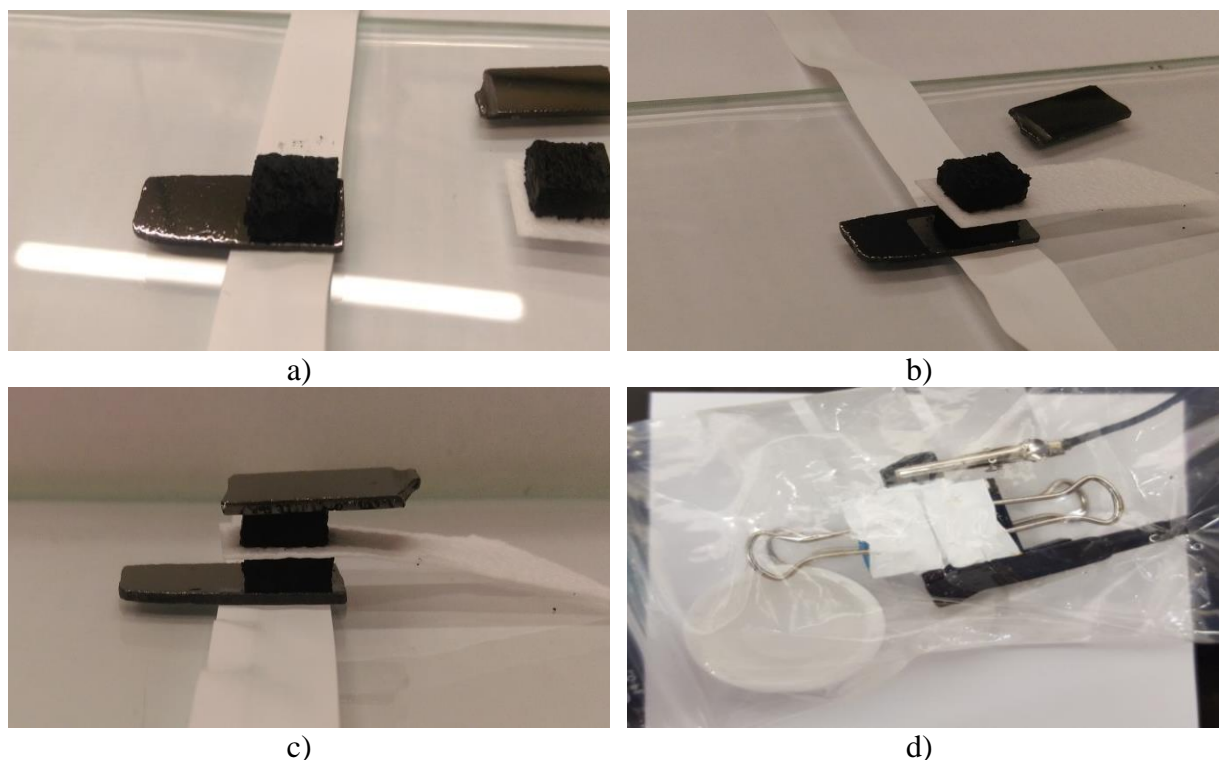
<b>Oznaka uzorka</b>	<b>Metoda pripreme</b>
GO-S	GO dobiven Hoffmanovom metodom iz prirodnog grafita
GOs-S	GO dobiven Hoffmanovom metodom iz sintetskog grafita
GO-H	GO dobiven Hummersovom metodom iz prirodnog grafita
rGO-1	rGO dobiven redukcijom uz hidrazinom tijekom 1 sata pri pH=10
rGO-5	rGO dobiven redukcijom uz hidrazinom tijekom 5 sati pri pH=10
rGO-12	rGO dobiven redukcijom uz hidrazinom tijekom 12 sati pri pH=10
rGO-ELM-3	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije uz ekstrakt lista masline pri pH=3
rGO-ELM-7	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije uz ekstrakt lista masline pri pH=7
rGO-ELM-10	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije uz ekstrakt lista masline pri pH=10
rGO-ELM0-3	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije pri pH=3
rGO-ELM0-7	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije pri pH=7
rGO-ELM0-10	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije pri pH=10
rGO-HH	rGO dobiven hidrotermalnim postupkom redukcije uz hidrazin hidrat pri pH=10
rGO-SnH1	Kompozit rGO dobiven hidrotermalnom redukcijom uz otopinu $25 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ SnCl}_2$
rGO-SnH2	Kompozit rGO dobiven hidrotermalnom redukcijom uz otopinu $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ SnCl}_2$
rGO-SnH3	Kompozit rGO dobiven hidrotermalnom redukcijom uz otopinu $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ SnCl}_2$ uz dodatak hidroksipropil metil celuloze
rGO-SnH4	Kompozit rGO dobiven hidrotermalnom redukcijom uz etanol
rGO-SnM1	Kompozit rGO dobiven mikrovalno potpomognutom hidrotermalnom redukcijom uz $\text{SnCl}_2$
rGO-SnM2	Kompozit rGO dobiven mikrovalno potpomognutom hidrotermalnom redukcijom uz $\text{SnCl}_2$
rGO-Pani-S	GO modificiran anilinom u kiselom sulfatnom mediju
rGO-Pani-V	GO modificiran anilinom u vodenom mediju pri neutralnom pH
rGO-PoPDA-S	GO modificiran <i>o</i> -fenilendiaminom u kiselom sulfatnom mediju
rGO-PoPDA-V	GO modificiran <i>o</i> -fenilendiaminom u vodenom mediju pri neutralnom pH

Tablica 3.5. Popis priređenih elektroda.

Oznaka elektrode	Uzorak nanesen na elektrodu
GO-S	GO dobiven Hoffmanovom metodom iz prirodnog grafita
GOs-S	GO dobiven Hoffmanovom metodom iz sintetskog grafita
GO-H	GO dobiven Hummersovom metodom iz prirodnog grafita
rGO-1	rGO dobiven redukcijom uz hidrazinom tijekom 1 sati pri pH=10
rGO-5	rGO dobiven redukcijom uz hidrazinom tijekom 5 sati pri pH=10
rGO-12	rGO dobiven redukcijom uz hidrazinom tijekom 12 sati pri pH=10
rGO-ELM-3.1 rGO-ELM-3.2 rGO-ELM-3.3	rGO-ELM-3, mase uzorka rGO-ELM-3 nanesenog na podlogu iznose redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg
rGO-ELM-7.1 rGO-ELM-7.2 rGO-ELM-7.3	rGO-ELM-7, mase uzorka rGO-ELM-7 nanesenog na podlogu iznose redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg
rGO-ELM-10.1 rGO-ELM-10.2 rGO-ELM-10.3	rGO-ELM-10, mase uzorka rGO-ELM-10 nanesenog na podlogu iznose redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg
rGO-HH.1 rGO-HH.2 rGO-HH.3	rGO-HH, masa uzorka rGO-HH nanesenog na podlogu iznosi redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg rGO-HH uzorka redom
rGO-SnH1.1 rGO-SnH1.2 rGO-SnH1.3	Kompozit rGO-SnH1, mase uzorka rGO-SnH1 nanesenog na podlogu iznose redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg
rGO-SnH2.1 rGO-SnH2.2 rGO-SnH2.3	Kompozit rGO-SnH2, mase uzorka rGO-SnH2 nanesenog na podlogu iznose redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg
rGO-SnH3.1 rGO-SnH3.2 rGO-SnH3.3	Kompozit rGO-SnH3, mase uzorka rGO-SnH3 nanesenog na podlogu iznose redom: 0,01 mg, 0,04 mg, 0,1 mg
rGO-SnM1	Kompozit, rGO-SnM1, masa uzorka rGO-SnM1 nanesenog na podlogu iznosi 0,15 mg
rGO-SnM2	Kompozit, rGO-SnM2, masa uzorka rGO-SnM2 nanesenog na podlogu iznosi 0,15 mg
rGO-Pani-S	rGO-Pani-S, masa uzorka GO nanesenog na podlogu iznosi 0,08 mg
rGO-Pani-V	rGO-Pani-V, masa uzorka GO nanesenog na podlogu iznosi 0,08 mg
rGO-PoPDA-S	rGO-PoPDA-S, uzorka GO nanesenog na podlogu iznosi 0,08 mg
rGO-PoPDA-V	rGO-PoPDA-V, uzorka GO nanesenog na podlogu iznosi 0,08 mg

### 3.1.6. Izrada superkondenzatora iz dobivenih hidrogelova

Dobiveni hidrogelovi nakon sinteze su držani nekoliko dana u čaši s deioniziranom vodom koja je izmijenjena više puta tijekom jednog dana radi ispiranja niskomolekularnih organskih ostataka i kiselina te soli iz hidrogelova. Uzorci su zatim premješteni u čašu s osnovnim elektrolitom ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) gdje su držani tijekom jednog dana. Nakon višestrukih izmjena elektrolita u čaši, dobiveni hidrogelovi su rezani na kvadratne dijelove dimenzija  $0,8 \times 0,8 \text{ cm}^2$  (slika 3.2.a) te smješteni na podlogu. Između elektroda smješten je separator od staklenih vlakana (GF filter papir, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG) natopljen otopinom osnovnog elektrolita,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (slike 3.2.b i 3.2.c). Tako pripremljen superkondenzator dodatno je stegnut kvačicama kako bi se osigurao bolji kontakt aktivnog materijala i podloge te je zatvoren u plastičnu vrećicu s hermetičkim zatvaračem kako bi se spriječilo sušenje separatora. Krajevi elektroda su kroz otvor na vrećici spojeni na potenciostat i podvrgnuti ispitivanju (slika 3.2.d). Mase korištenih hidrogelova određene su nakon ispitivanja superkondenzatora na način da je hidrogel odvojen od podloge, ispran pet puta vodom pri čemu je korištena centrifuga, osušen u vakuum sušioniku tijekom 24 sata mu je nakon toga određena masa. Mase hidrogelova korištene u pripravi superkondenzatora u prosjeku su iznosile  $\sim 1 \text{ mg cm}^{-2}$ .



Slika 3.2. Različiti koraci kod sastavljanja superkondenzatora.

**Tablica 3.6.** Popis priređenih superkondenzatora, mase hidrogelova korištenih u superkondenzatoru, i struja pražnjenja za svaki pojedinačni superkondenzator.

Naziv superkondenzatora	Naziv uzorka	Podloga	Masa (hidrogela) <i>m</i> / mg	Struja pražnjenja <i>I</i> / mA
SK-rGO-HH	rGO-HH	Ni	0,48	1,2
SK-rGO-ELM-3	rGO-ELM-3	Ni	0,70	1,5
SK-rGO-ELM-7	rGO-ELM-7	Ni	0,47	1,2
SK-rGO-ELM-10	rGO-ELM-10	Ni	0,72	2,0
SK-rGO-HH	rGO-HH	GC	0,75	1,8
SK-rGO-ELM-10	rGO-ELM-10	GC	0,54	1,3
SK-rGO-SnH1	rGO-SnH1	GC	1,01	0,5
SK-rGO-SnH2	rGO-SnH2	GC	0,29	0,7
SK-rGO-SnH3	rGO-SnH3	GC	0,99	1,2
SK-rGO-SnH4	rGO-SnH4	GC	0,34	0,75

## 3.2. Aparatura

### 3.2.1. Elektrokemijska ispitivanja

*Ispitivanja elektrokemijskih karakteristika sintetiziranih materijala provedena su metodom cikličke voltmetrije na podlozi od staklastog ugljika (GC).*

Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav koji se sastoji od:

- radna elektroda: elektroda od staklastog ugljika ( $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ) modificirana sintetiziranim uzorcima,
- protuelektroda: Pt list ( $A = 0,25 \text{ cm}^2$ ),
- referentna elektroda:  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2| 4,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ .

Elektrokemijska ćelija spojena je na aparaturu koja sadržava:

- potenciostata: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A,
- detektor frekvencija: EG&G Princeton Applied Research, model 5210,
- računalo s programom za voltometrijska mjerenja (model 270) i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (model 398).



Ciklička voltametrija u elektrolitu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) provodila se pri slijedećim uvjetima:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,8 \text{ V}$ ,
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$ ,
- različite brzine promjene potencijala u rasponu od  $50 \text{ mV s}^{-1} - 500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) provedena su u istom troelektrodnom sustavu uz  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  kod 5 frekvencija po dekadi u području frekvencija  $10 \text{ mHz} - 100 \text{ kHz}$ . Promjenjivi strujni (AC) sinusoidni signal napona je iznosio  $\pm 5 \text{ mV}$  dok je potencijal pri kojem je provođeno mjerenje iznosio  $0 \text{ V}$ .

***Ispitivanje elektrokemijskih karakteristika GO elektrode modificirane anilinom i o-fenilendiaminom***

Ispitivanje svojstava pripremljenih elektroda provodilo se metodama cikličke voltametrije u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav koji se sastoji od:

- radne elektrode: GO nanosen rotacijskom tehnikom na zlatom prevučenu elektrodu od kristala kvarca ( $A = 1,22 \text{ cm}^2$ ) koja omogućava rad elektrokemijske kvarc-kristalne mikrovage,
- protuelektrode: Pt pločica ( $A = 1 \text{ cm}^2$ ),
- referentna elektroda:  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2| 4,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ .

Korišteni su elektroliti  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Troelektrodni sustav tijekom ispitivanja spojen je na prethodno spomenuti potenciostat.

Troelektrodni sustav spojen je na prethodno spomenuti potenciostat uz elektrokemijsku kvarc-kristalnu mikrovagu Stanford Research Systems, model QCM200 s QCM25 5MHz kristalnim oscilatorom pri osjetljivosti od  $200 \text{ Hz}$ .

Ciklička voltametrija u elektrolitu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) provodila se pri slijedećim uvjetima:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,2 \text{ V}$ ,
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$ ,
- različite brzine promjene potencijala u rasponu od  $50 \text{ mV s}^{-1} - 500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ciklička voltometrija u elektrolitu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) provodila se pri sljedećim uvjetima:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,4 \text{ V}$ ,
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$ ,
- različite brzine promjene potencijala u rasponu od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  –  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) provedena su u istom troelektrodnom sustavu u oba osnovna elektrolita,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  kod 5 frekvencija po dekadi u području frekvencija od  $10 \text{ mHz}$  do  $100 \text{ kHz}$ . Promjenjivi strujni (AC) sinusoidni signal napona je iznosio  $\pm 5 \text{ mV}$  dok je potencijal pri kojem je provođeno mjerenje iznosio  $0 \text{ V}$  i  $0,45 \text{ V}$ .

### ***Ispitivanja superkondenzatora***

Za ispitivanje superkondenzatora, metodom cikličke voltetrije korišteni su sljedeći uvjeti:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $-1 \text{ V}$ ,
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 1,2 \text{ V}$ ,
- brzina promjene potencijala:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Za ispitivanje superkondenzatora metodom kronopotenciometrije korišteni su sljedeći uvjeti:

- struja je odabrana prema vrijednosti strujnog odziva pri cikličkoj voltetriji uz brzinu promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  što je prikazano u *tablici 3.7*,
- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = 0 \text{ V}$ ,
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 1,2 \text{ V}$ .

Ispitivanje superkondenzatora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno je pri:

- potencijal:  $E = 0 \text{ V}$ ,
- područje frekvencija:  $10^{-2} - 10^5 \text{ Hz}$ .

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) provedena na priređenim kondenzatorima u osnovnom elektrolitu,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  kod 5 frekvencija po dekadi u

području frekvencija od 10 mHz do 100 kHz. Promjenjivi strujni (AC) sinusoidni signal napona je iznosio  $\pm 5\text{mV}$  dok je potencijal pri kojem je provođeno mjerenje iznosio 0 V.

U *tablici 3.7* prikazani su nazivi sastavljenih kondenzatora.

**Tablica 3.7.** Oznake superkondenzatora, korištene podloge i struja pražnjenja za svaki pojedinačni superkondenzator.

<b>Naziv superkondenzatora</b>	<b>Podloga</b>	<b><math>I_s / \text{A g}^{-1}</math></b>
<b>SK-rGO-HH-Ni</b>	Ni	2,5
<b>SK-rGO-ELM-3</b>	Ni	2,15
<b>SK-rGO-ELM-7</b>	Ni	2,55
<b>SK-rGO-ELM-10</b>	Ni	2,77
<b>SK-rGO-HH-GC</b>	GC	2,4
<b>SK-rGO-ELM-10-GC</b>	GC	2,4
<b>SK-rGO-SnH1</b>	GC	0,5
<b>SK-rGO-SnH2</b>	GC	2,4
<b>SK-rGO-SnH3</b>	GC	1,2
<b>SK-rGO-SnH4</b>	GC	2,2

### 3.2.2. Spektroskopska ispitivanja

#### ***Ramanova spektroskopija (Raman)***

Mjerenja Raman spektara uzoraka rGO-1, rGO-5 i rGO-12 izvođena su sustavom za Ramanovu spektroskopiju na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu. Ramanovi modovi pobuđeni su HeNe plinskim laserom na valnoj duljini 532 nm, te snimljeni na DXR Ramanskom mikroskopu (Thermo Scientific, USA) opremljenim optičkim mikroskopom Olympus i CCD (eng. *charge coupled device*) detektorom. Za fokusiranje lasera korišten je objektiv sa uvećanjem od 10×. Raspršena svjetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od 900 linija mm<sup>-1</sup>. Snaga lasera na uzorku održavana je na 2 mW.

Mjerenja Raman spektara ostalih praškastih uzoraka izvođena su sustavom za Ramanovu spektroskopiju Laboratorija za molekulska fiziku, na Institutu Ruđer Bošković. Za pobudu Ramanovih modova korišten je argonski laser Coherent INNOVA 400 na valnoj duljini 514,5 nm. Ramanski sustav (Jobin Yvon T64000) radio je u mikro-Raman modu.

#### ***Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)***

XPS–metodom analizirana je površina GO i rGO uzoraka koristeći SPECS XPS instrument Zavoda za fiziku, Sveučilišta u Rijeci. Sustav je opremljen s Phoibos MCD 100 analizatorom elektrona i monokromatskim izvorom Al K<sub>α</sub> X-zraka energije zračenja 1486,74 eV. Prosječna vrijednost tlaka unutar UHV vakuumske komore tijekom mjerenja iznosila je 10<sup>-7</sup> Pa. Mjerenje je obavljeno u intervalu energija od 0 – 600 eV. Korištena energija u eksperimentima iznosila je 10 eV korištenu uz rezoluciju od 0,8 eV. Fotoemisijski spektri simulirani su koristeći nekoliko setova pomiješanih Gauss-Lorentzovih funkcija s Shirleyevom korekcijom pozadine.

#### ***Spektroskopija ultraljubičastog i vidljivog spektra (UV/Vis)***

UV/Vis spektri snimljeni su koristeći optički spektrometar AvaSpec-ULS2048L uz izvor zračenja Model D 1000 CE, Analytical Instrument Systems Inc., USA.

#### ***Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala (FTIR)***

FTIR spektri snimljeni su koristeći PerkinElmer UATR Two spektrometar u području od 650 do 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.3. Mikroskopske i prateće metode karakterizacije

#### ***Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)***

Morfologija GO i rGO uzoraka ispitivana je pretražnim elektronskim mikroskopom JEOL JSM-7000F pri naponu ubrzanja od 5 kV, kod različitih povećanja.

#### ***Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)***

Morfologija kompozita rGO-SnM1 i rGO-SnM2 analizirana je transmisijskim elektronskim mikroskopom JEOL, ARM 200 CF na Kemijskom institutu u Ljubljani.

#### ***Mikroskopija atomskih sila (AFM)***

Mikroskopija atomskih sila uzoraka GOs-S, GO-S, GO-H provedena je na Flex AFM (Nanosurf) uređaju u tapkajućem i kontaktnom režimu rada. Za tapkajući režim odstupanje zadane amplitude šiljka (AppNano, ACLA-10) iznosilo je 65 % s konstantom sile od  $58 \text{ N m}^{-1}$  i frekvencijom 190 kHz. U kontaktnom režimu rada, zadana vrijednost sile bila je 25 nN, a korišteni šiljak (Nanosensors, PPP-CONTR-10) s konstantom sile od 0,02 do  $0,77 \text{ N m}^{-1}$ . Oba korištena šiljka imaju radijusom zakrivljenosti manji od 10 nm. Analiza podataka AFM mjerenja provedena je u WSxM softveru. Mjerenja su provedena na Institutu za fiziku, Zagreb. [208]

#### ***Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)***

Rendgenska difrakcijska analiza praškastih uzoraka GO i rGO provedena je na uređaju PANalytical Aeris pri 7,5 mA i 40 kV uz  $\text{CuK}\alpha$  monokromatsko zračenje. Uzorci su snimani na sobnoj temperaturi  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  s difrakcijskim kutom  $2\theta$  od  $5 - 55 \text{ }^\circ$  sa pomacima od  $0,008 \text{ }^\circ$  u sekundi.

### ***Termogravimetrijska analiza (TGA)***

Krivulja gubitka mase za uzorke rGO zabilježena je u rasponu temperature od 25 – 700 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C u minuti u inertnoj atmosferi (N<sub>2</sub>). Uzorci rGO-SnH1, rGO-SnH2 i rGO-SnH3 ispitani su zagrijavanjem u zraku radi određivanja udjela SnO<sub>2</sub> u kompozitu nakon izgaranja rGO.

### ***Ispitivanje električne provodnosti uzoraka metodom četiri kontakta***

Uzorci za ispitivanje električne provodnosti priređeni su filtracijom produkata nakon redukcije grafenova oksida koristeći Whatman® nitrocelulozne filtere. Uzorci iz hidrogelova pripremljeni su na način da je dio rGO hidrogela rastresen u ultrazvučnoj kupelji tijekom 10 minuta radi dobivanja homogenog lista te su uzorci sušeni u eksikatoru s SiO<sub>2</sub> adsorbensom vlage tijekom tjedan dana. Tako pripremljeni slojevi ispitani su pomoću sonde s četiri vrha i uređaja Keysight 34461A pri sobnoj temperaturi. Za određivanje debljine sloja korišten je digitalni mikrometar INSIZE 3109-25B.

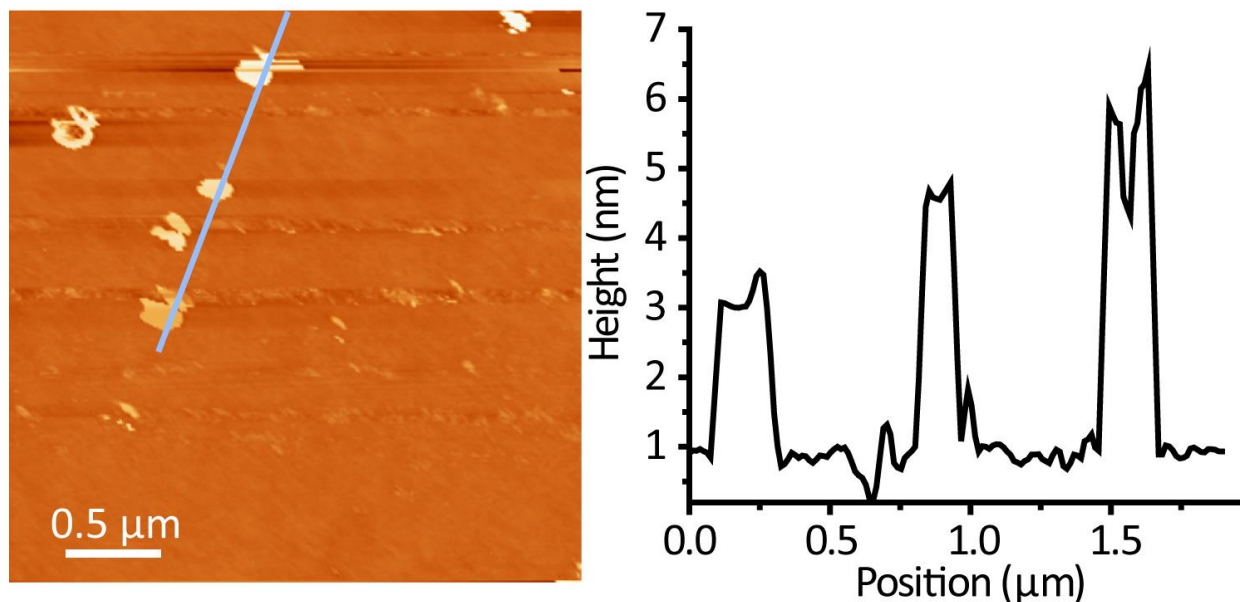
## 4. REZULTATI

### 4.1. Karakterizacija grafenovih oksida

Uzorci grafenovih oksida priređeni su iz dvije vrste grafita, prirodnog (G-1) i sintetskog (G-2). Grafenov oksid (GO) iz sintetskog grafita dobiven je po Hoffmanovoj metodi dok je grafenov oksid iz prirodnog grafita dobiven putem Hoffmanove i Hummersove metode. Uzorci su strukturno i morfološki ispitani mikroskopijom atomskih sila (AFM–metoda) skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM–metoda) rendgenskom fotoelektronskom mikroskopijom (XPS–metoda), Ramanovom spektroskopijom i metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD–metoda).

#### 4.1.1. Mikroskopska karakterizacija uzoraka grafenovih oksida

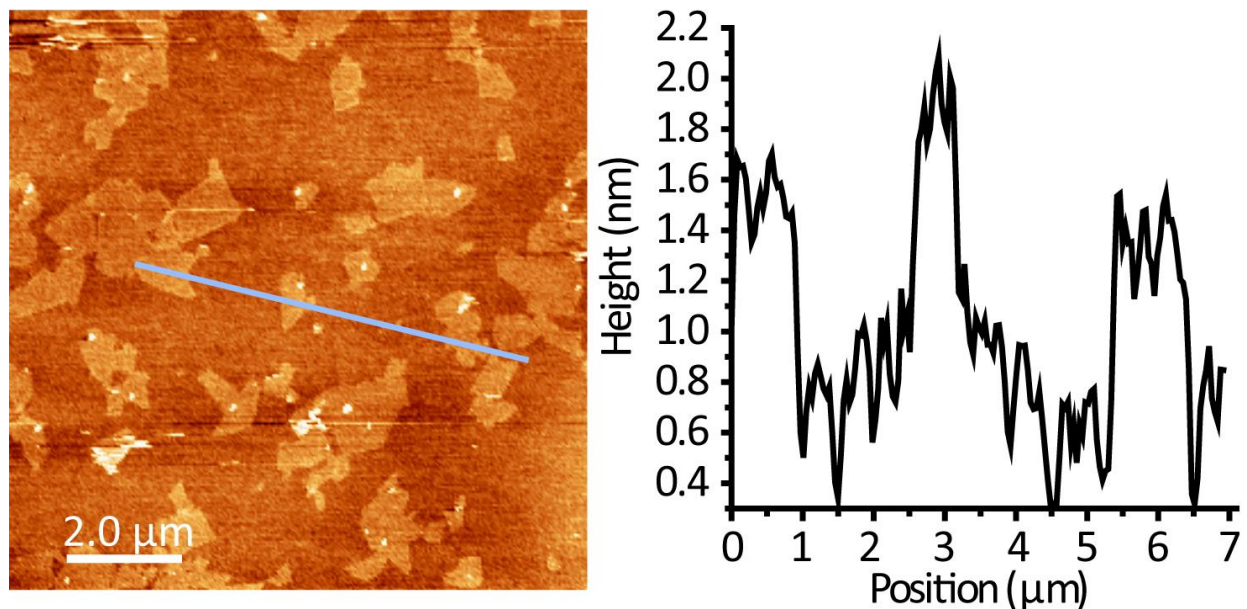
Mikroskopijom atomskih sila okarakterizirani su listovi dobivenih GO kako bi se odredile visina i dimenzije listova GO.



*Slika 4.1.* AFM mikrofotografija GOs-S uzorka.

Na slici 4.1 prikazana je AFM mikrofotografija GOs-S uzorka gdje veličina čestica GO iznosi između 100-300 nm što je očekivano s obzirom na manju veličinu kristalita koja je

zastupljena kod uzorka G-2 i sam proces pripreve takvog grafita. [61] Vidljive su čestice nepravilnog oblika s izraženim rubovima koji su detektirani u kontaktnom načinu rada mikroskopa. Određena debljina GO u ovom slučaju kreće se od 3 – 7 nm što bi odgovaralo višeslojnom GO sastavljenom od otprilike 3 – 5 slojeva.

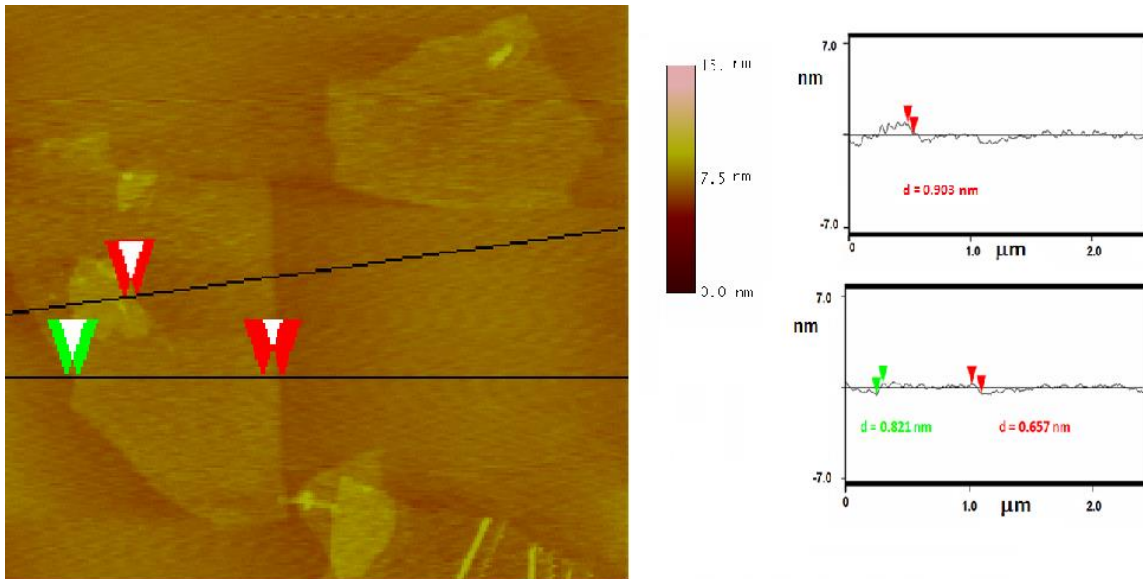


**Slika 4.2.** AFM mikrofotografija GO-S uzorka.

Na *slici 4.2* prikazana je AFM mikrofotografija uzorka GO-S gdje su prikazani GO slojevi različitih dimenzija koje se kreću od 0,5 – 2 μm što je u skladu s literaturom s obzirom da su prilikom sinteze korištene pahulje prirodnog grafita. Utvrđena visina slojeva GO u ovom slučaju iznosi oko 1 nm što je karakteristično za monosloj GO.

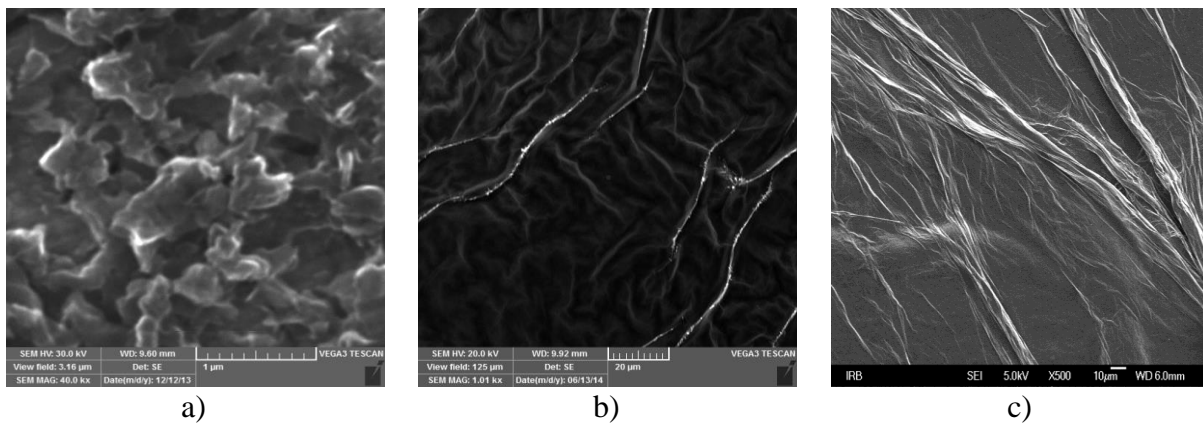
Na *slici 4.3* prikazana je AFM mikrofotografija uzorka GO-H gdje su prikazani GO slojevi dimenzija koje se kreću od 0,5 – 2 μm kao što je to i primijećeno kod GO-S uzorka. U ovom slučaju utvrđena je najmanja visina slojeva GO te iznosi oko 0,66 – 0,82 nm što je karakteristika jednog sloja GO što se slaže s vrijednostima zabilježenim u literaturi. Vidljivi su i prisutni ostaci drugog sloja na promatranom listu malo veće visine od 0,9 nm te nabori ili mjesta preklapanja dvaju slojeva što ukazuje na savitljivost slojeva.





**Slika 4.3.** AFM mikrofotografija GO-H uzorka.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom okarakterizirani su dobiveni uzorci GO priređeni nakapavanjem disperzije GO na Pt lim. Na slici 4.4 prikazane su morfologije slojeva GO gdje se u slučaju GOs-S vide nepravilne slijepljene čestice veličine do  $2 \mu\text{m}$  koje predstavljaju aglomerate GO (slika 4.5. a). Morfologija površine GO-H i GO-S uzorka (slike 4.5 b i 4.5 c) ukazuje na slojevitost strukturu s karakterističnim naborima koji upućuju na savitljivost listova GO ili mjesta preklapanja jednog ili više listova.

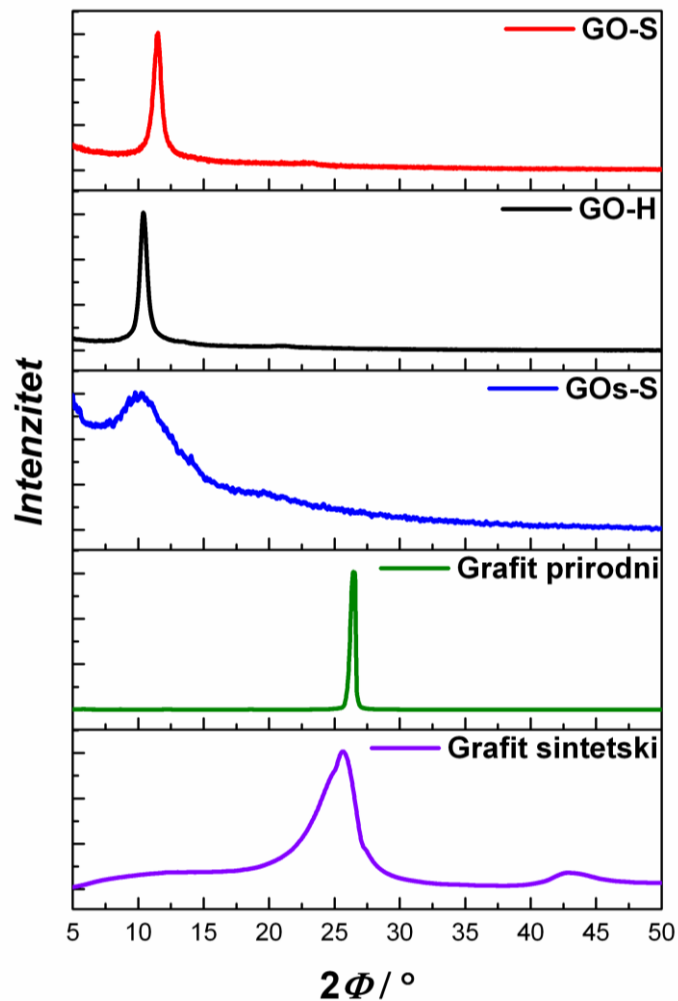


**Slika 4.4.** SEM mikrofotografije uzorka: a) GOs-S, b) GO-S, c) GO-H.

### ***Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka GO***

Rendgenskom difrakcijskom analizom ispitan je utjecaj oksidacije na raslojavanje grafitne strukture. Difraktogrami zabilježeni za uzorke grafita i GO prikazani su na *slici 4.5*. Iz difraktograma zabilježenog za G-1 zabilježen je difrakcijski maksimum pri karakterističnom kutu i karakterističnog izgleda za prirodni grafit dok je za G-2 zabilježen mnogo širi difrakcijski maksimum pomaknut prema nižem kutu difrakcije. Izračunata prosječna veličina kristalita je za red veličine manja u uzorku G-2 u odnosu na uzorak G-1 što je u skladu s literaturom. [61] Navedene dimenzije su u suglasnosti s dimenzijama slojeva koje su dobivene nakon raslojavanja prirodnog grafita u grafenov oksid.

Nakon procesa oksidacije u svim uzorcima GO zabilježena je značajna promjena strukture uz nestanak difrakcijskog maksimuma karakterističnog za grafit te se pojavljuje novi difrakcijski maksimum pri nižim kutevima difrakcije između  $10,2 - 11,5^\circ$  što dokazuje uspješnu oksidaciju i širenje strukture grafita, ali i da u uzorku GO nema zaostale grafitne faze već da je ona uklonjena iz uzorka. Udaljenosti ekvidistantnih ploha (listova GO) izračunate za sve uzorke GO reda su veličine  $\sim 7 - 9 \text{ \AA}$  te su više kod GO-H uzorka u odnosu na GO-S uzorak što je u skladu s literaturom. [42] Uz G-1 kao prekursor (kod GO-S i GO-H uzoraka) izračunata veličina kristalita iznosi  $\sim 12 \text{ nm}$  što je za red veličine više u odnosu na uzorak dobiven iz G-2 kao prekursora (kod GOs-S ) gdje je zabilježena veličina kristalita  $\sim 1,2 \text{ nm}$  što je u skladu s literaturom. [209]



**Slika 4.5.** Prikaz difraktograma zabilježenih za uzorke GOs-S, GO-S i GO-H, prirodni (G-1) i sintetski grafit (G-2).

Iz zabilježenih difraktograma, odnosno kuta,  $2\theta / ^\circ$  pri kojem je postignut maksimum intenziteta difrakcije korištenjem Braggove jednadžbe, izračunata je udaljenost ekvidistantnih ploha u grafitu  $d / \text{Å}$ . Vrijednosti kuteva difrakcije,  $2\theta / ^\circ$ , izračunate udaljenosti ekvidistantnih ploha,  $d / \text{Å}$  na temelju Braggovog zakona (*jednadžba 2.15*) i  $L_c / \text{nm}$  veličina kristalita izračunatih na temelju Debye-Scherrerove jednadžbe (*jednadžba 2.16*) prikazane su u *tablici 4.1*.

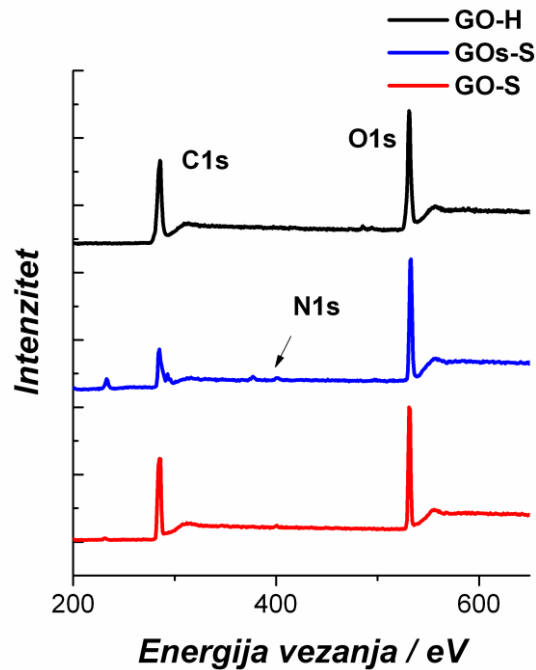
**Tablica 4.1.** Prikaz parametara kristalne rešetke uzoraka G-1, G-2, GOs-S, GO-S i GO-H.

Uzorak	Kut difrakcije $2\theta / ^\circ$	Razmak ekvidistantnih ploha $d / \text{Å}$	Veličina kristalita $L_c / \text{nm}$
<b>Prirodni grafit (G-1)</b>	26,45	3,44	17,76
<b>Sintetski grafit (G-2)</b>	25,66	3,56	2,56
<b>GO-H</b>	10,40	8,54	12,82
<b>GO-S</b>	11,49	7,79	11,27
<b>GOs-S</b>	10,23	8,67	1,19

#### 4.1.2. Spektroskopska karakterizacija uzoraka GO

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom utvrđen je elementarni sastav površine slojeva i udjeli doprinosa pojedinih kemijskih veza u strukturi GO. Na *slici 4.6* prikazani su široki spektri energija vezanja zabilježeni za razne uzorke GO. Fotoelektronski spektri zabilježeni kod svih uzoraka u području energija vezanja od 280 – 290 eV pokazuju rezonancije C1s fotoelektrona dok u području od 530 – 534 eV pokazuju rezonanciju O1s fotoelektrona što upućuje da su glavni elementi zastupljeni u uzorcima C i O. Zabilježena rezonancija O1s fotoelektrona izraženija je u odnosu na rezonanciju C1s fotoelektrona u spektrima svih uzoraka GO što je posljedica prisustva različitih vrsta kisikovih skupina nastalih oksidacijom strukture grafita. Atomski udjeli pojedinog elementa u uzorcima GO prikazani su u *tablici 4.2*.

Doprinosi energija pojedine vrste veze ukupnom C1s spektru energija uzoraka GO prikazani su na *slici 4.7*. Vidljivo je da su u svim slučajevima zabilježeni različiti doprinosi svake rezonancije ukupnoj rezonanciji C1s nivoa fotoelektrona. S obzirom na to da su korišteni različiti prekursori i različite metode oksidacije, takav rezultat je očekivan. U *tablici 4.3* prikazani su zabilježeni udjeli pojedinog doprinosa veza C1s nivou fotoelektrona.

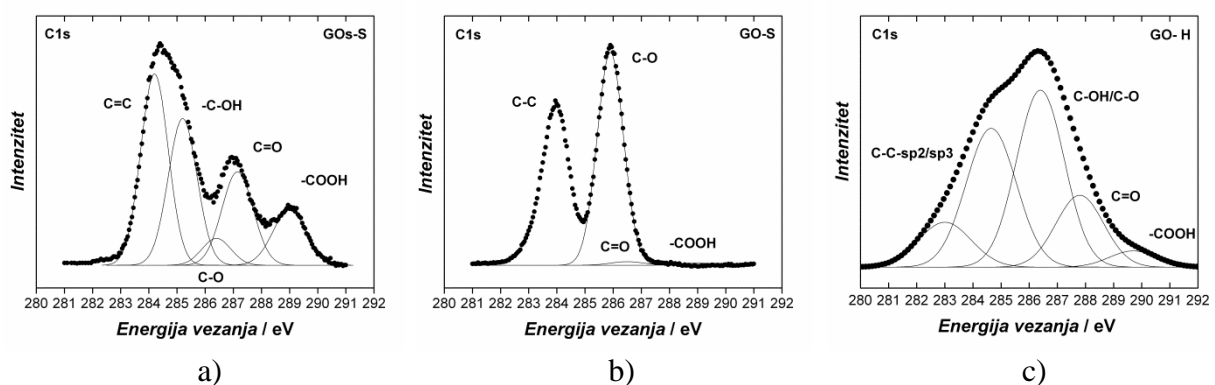


Slika 4.6. Široki spektar energija vezanja zabilježen za uzorke GOs-S, GO-S i GO-H.

Tablica 4.2. Prikaz doprinosa pojedinog elementa u uzorcima GOs-S, GO-S i GO-H.

UZORAK	w (C) / at. %	w (O) / at. %	w (N) / at. %
GO-S	39,86	60,04	- 0
GO-H	32,96	67,04	- 0
GOs-S	32,24	65,36	2,4

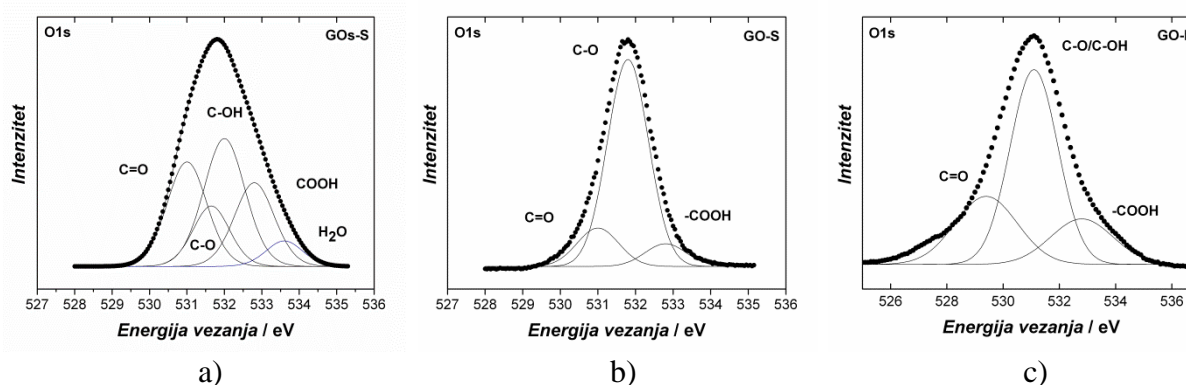
Doprinosi energija vezanja O1s spektru zabilježeni za uzorke GO prikazani su na slici 4.8. Vidljivo je da su u svim slučajevima zabilježeni različiti doprinosi pojedinih kisikovih skupina ukupnoj rezonanciji O1s nivoa fotoelektrona. U tablici 4.4 prikazani su zabilježeni udjeli pojedinog doprinosa veza O1s nivou fotoelektrona.



Slika 4.7. C1s spektar energija vezanja zabilježen za uzorke a) GOs-S, b) GO-S i c) GO-H.

**Tablica 4.3.** Prikaz doprinosa veza C1s spektru energija vezanja u uzorcima GOs-S, GO-S i GO-H.

Uzorak	C–C (284,5 eV) (at. %)	C=O (286,5 eV) (at. %)	C–O (285,5 eV) (at. %)	–COOH (289 eV) (at. %)
GO-S	42,06	1,47	56,10	~ 1
GO-H	42,38	15,61	38,45	3,53
GOs-S	34,23	19,94	31,40	14,43



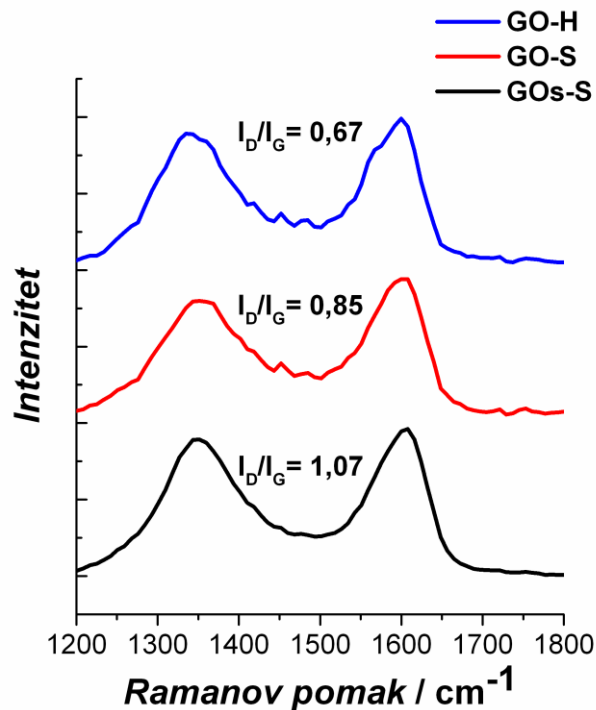
**Slika 4.8.** O1s spektar energija vezanja zabilježen za uzorke a) GOs-S, b) GO-S i c) GO-H.

**Tablica 4.4.** Prikaz doprinosa veza O1s spektru energija vezanja u uzorcima GOs-S, GO-S i GO-H.

Uzorak	O=C (at. %)	O–C (at. %)	–COOH (at. %)	H <sub>2</sub> O (at. %)
GO-S	17,92	73,58	8,49	-
GO-H	25,83	56,90	17,26	-
GOs-S	26,1	47,11	20,92	5,84

**Ramanova analiza uzoraka GO**

Ramanovom spektroskopijom ispitani su uzorci GO kako bi se utvrdio odnos  $sp^3$  i  $sp^2$  hibridiziranog ugljika u slojevima.



**Slika 4.9.** Ramanovi spektri zabilježeni za uzorke GO.

Na slici 4.9. prikazani su Ramanovi spektri uzoraka GO gdje su zabilježene karakteristična G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) i D ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) vrpca za GO/rGO materijale. G vrpca povezana je s vibracijskim stanjima aromatskih domena dok je D vrpca povezana s distorzijom aromatskih grafitnih domena i prisutnošću defekata u grafenskoj strukturi. [210] Vrijednost  $I_D/I_G$  omjera izračunata na temelju integracije površine najniža je za uzorak GO-H što govori da je u strukturi uzorka prisutno najmanje defekata vezanih za  $sp^3$  ugljik odnosno najviši udio  $sp^2$  domena te niži udio funkcijskih skupina u GO. Porast vrijednosti  $I_D/I_G$  omjera zabilježen za uzorak GO-S upućuje na više defekata u strukturi odnosno manje prosječne  $sp^2$  domene. Slično je zabilježeno i u spektru GOs-S uzorka koji pokazuje najviši  $I_D/I_G$  omjer.

## 4.2. Karakterizacija rGO uzoraka

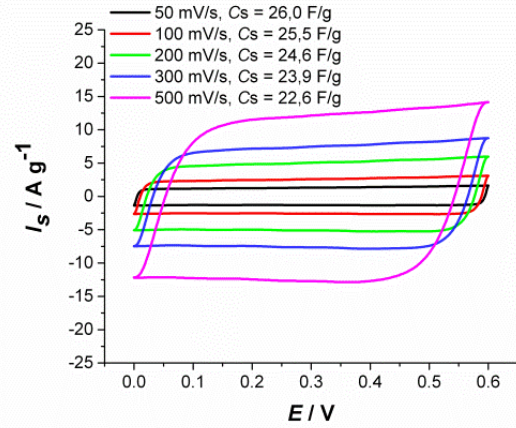
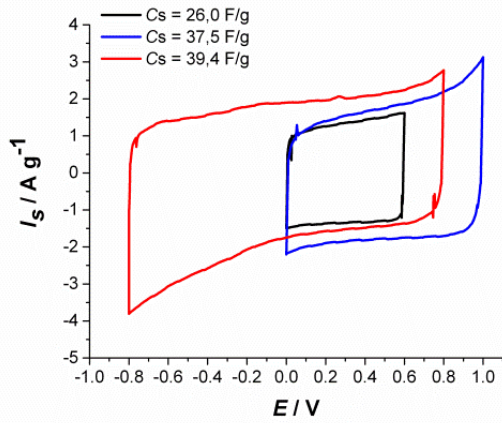
Uzorci rGO priređeni su iz uzorka GO-S u prisustvu hidrazin hidrata u lužnatim uvjetima (pH=10) klasičnom metodom u trajanju od 1, 5 i 12 sati pri temperaturi od 85 °C. Uzorci su elektrokemijski okarakterizirani korištenjem cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS–metoda). Struktura i morfologija dobivenih materijala ispitane su XPS, Raman, XRD i SEM–metodom dok je termalna stabilnost i provodnost ispitana termogravimetrijom te metodom mjerenja s četiri kontakta.

### 4.2.1. Elektrokemijska karakterizacija rGO elektroda

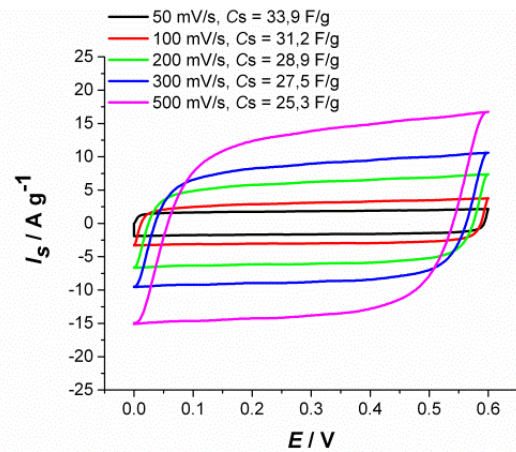
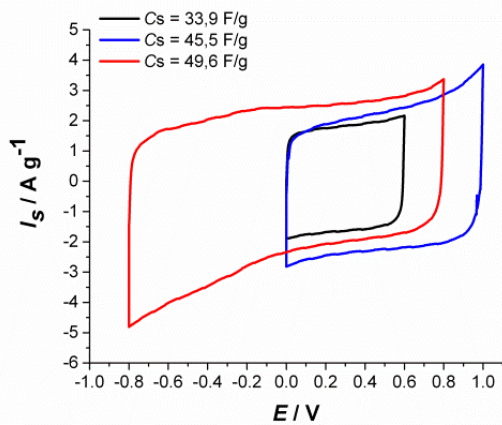
Na *slici 4.10* prikazani su ciklički voltamogrami u kojima su kod svih uzoraka registrirane približno konstantne struje u širokom području potencijala i pri različitim brzinama promjene potencijala što odgovara kapacitivnom ponašanju i ukazuje na visok stupanj reverzibilnosti sustava. Kod elektrode rGO-12 dobivene su najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta. Ispitivanje je provedeno pri različitim brzinama u granicama potencijala od 0 – 0.6 V i u različitim granicama potencijala unutar područja od -0,8 – 0,8 V uz brzinu promjene potencijala,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Porast struje u anodnom području primjećuje se kod svih uzoraka iznad 0,8 V. Elektroda rGO-12 pokazuje najviše vrijednosti specifičnih kapaciteta,  $C_s$  pri svim brzinama promjene potencijala, ali i najveći pad vrijednosti specifičnih kapaciteta s porastom brzine polarizacije,  $\nu$ , što je prikazano u *tablici 4.5*. Taj trend moguće je objasniti porastom stupnja redukcije kod uzorka rGO-12 koji je sintetiziran tijekom 12 sati. Također je moguće da je dušik ugrađen u strukturu poboljšao interakcije materijala elektrode s elektrolitom što je rezultiralo većim porastom specifičnog kapaciteta. [205] Vrijednosti izračunatih specifičnih kapaciteta na temelju zabilježenih cikličkih voltamograma prikazane su u *tablici 4.5*.



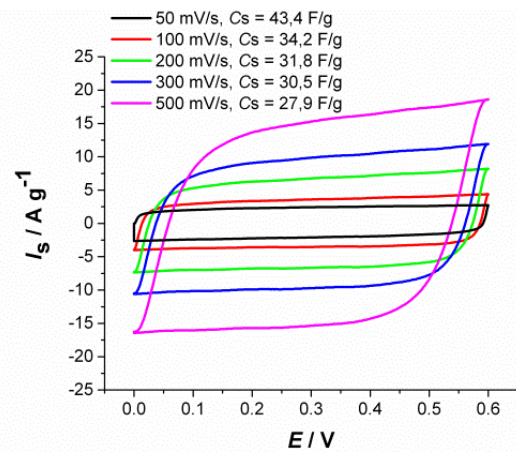
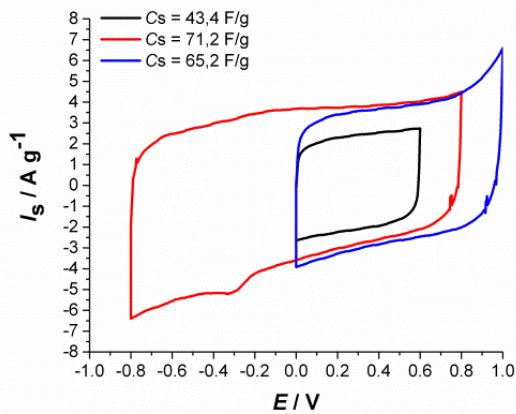
Uzorak rGO-1



Uzorak rGO-5



Uzorak rGO-12



**Slika 4.10.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-1, rGO-5 i rGO-12 u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; a) unutar različitih granica potencijala uz  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.5.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (*slika 4.10*) koji su zabilježeni uz različite brzina promjene potencijala  $i$  u različitom području potencijala.

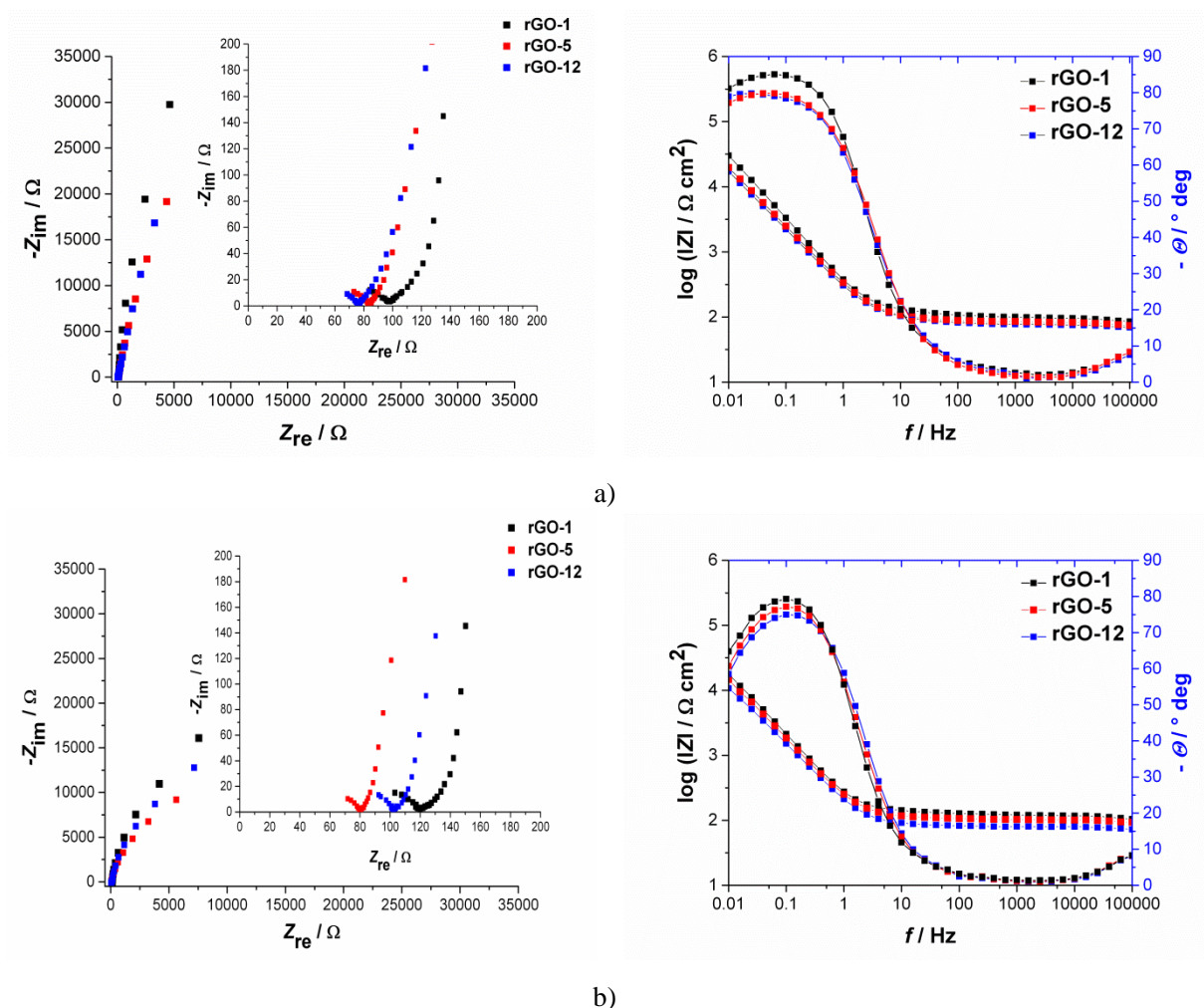
Područje potencijala prema ZKE	Brzina promjene potencijala $v / V s^{-1}$	Specifični kapacitet, $C_s / F g^{-1}$ $m_{el} = 0,02 mg$		
		rGO-1	rGO-5	rGO-12
<b>0 – 0,6 V</b>	0,05	26,0	33,9	43,4
<b>0 – 1 V</b>	0,05	37,5	45,5	65,2
<b>- 0,8 – 0,8 V</b>	0,05	39,4	49,6	71,2
<b>0 – 0,6 V</b>	0,1	25,4	31,2	34,2
<b>0 – 0,6 V</b>	0,2	24,5	28,9	31,8
<b>0 – 0,6 V</b>	0,3	23,8	27,5	30,5
<b>0 – 0,6 V</b>	0,5	22,6	25,3	27,9

Prikaz Nyquistovih dijagrama na *slici 4.11.a* zabilježen pri 0 V tijekom ispitivanja rGO elektroda u pokazuje da se ukupna impedancija elektroda što uključuje i kapacitivnu i realnu komponentu, smanjuje s vremenom trajanja redukcije u pripravi rGO. Značajnije smanjenje impedancije zabilježeno je kod rGO-12 elektrode dok je kod rGO-5 elektrode zabilježena manja impedancija u odnosu na rGO-1 elektrodu. U Nyquistovom dijagramu na *slici 4.11.b* pri potencijalu 1 V zabilježen je pad kapacitivne komponente impedancije i porast realne komponente impedancije što ukazuje da u niskofrekventnom području postoji otpor koji je najvjerojatnije posljedica oksidacijskih procesa kojima je ugljik izložen pri potencijalu 1 V. U visokofrekventnom području uočava se realna komponenta impedancije koja se kod 0 V kreće između 70 – 100  $\Omega$  dok se za eksperiment proveden kod 1 V kreće između 80 – 120  $\Omega$ . Izmjerene vrijednosti otpora u visokofrekventnom području u oba prikaza se smanjuju kod uzoraka reduciranih tijekom duljeg vremena, što je posljedica bolje elektronske provodnosti rGO-12 elektrode u odnosu na rGO-5 i rGO-1 elektrode.

Na *slici 4.11* prikazan je Bodeov dijagram zabilježen pri 0 V i 1 V za elektrodu rGO-1, rGO-5 i rGO-12. Ukupna impedancija  $\log|Z|$  pri visokim i srednjim frekvencijama (10<sup>3</sup> Hz -10 Hz) zabilježena pri potencijalu od 0 V pokazuje da je u sustavu svih elektroda prisutan otpor elektrolita,  $R_{el}$ , dok pri niskim frekvencijama ( $f < 10$  Hz) nagib  $\log|Z|$  teži vrijednosti -1 što je karakteristika kapacitivnog ponašanja. Najmanja ukupna impedancija zabilježena je za rGO-12 uzorak, dok uzorak rGO-5 i rGO-1 pokazuju porast ukupne impedancije u cijelom spektru

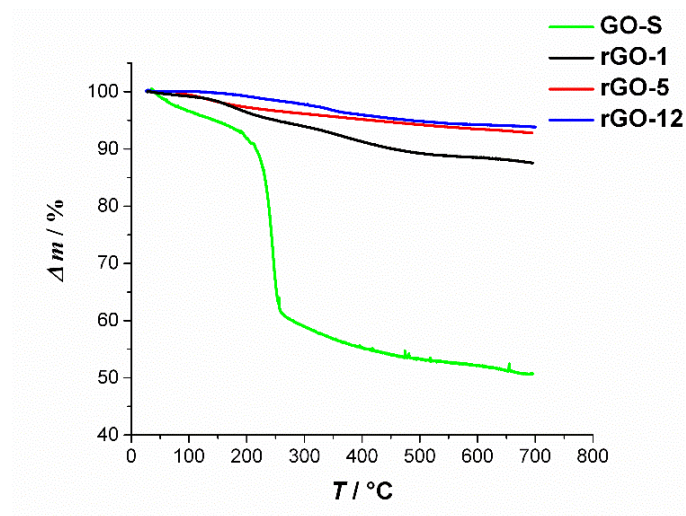
frekvencija. Dobiveni trend ukazuje na povećanje elektronske provodnosti elektrode rGO-12 u odnosu na rGO-5 i rGO-1.

Fazni kut kod niskih frekvencija zabilježen pri potencijalu 0 V za sve uzorke iznosi  $\sim 80 - 85^\circ$  što je karakteristično za kapacitivne materijale. Prilikom ispitivanja elektroda pri potencijalu 1 V, fazni kut poprima maksimum pri frekvenciji 0,1 Hz te nastavlja padati pri nižim frekvencijama što ukazuje na prisustvo otporne komponente koja je također uočena u Nyquistovom dijagramu.



**Slika 4.11.** Prikaz Nyquistovog i Bodeov dijagram snimljenog pri: a) 0 V i b) 1 V za elektrode rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

### Termogravimetrijska analiza rGO uzoraka



**Slika 4.12.** Krivulja gubitka mase zabilježena za uzorke GO-S, rGO-1, rGO-5, rGO-12.

Na slici 4.12 prikazan je gubitak mase s temperaturom zabilježen za uzorke GO-S i rGO u inertoj atmosferi. Vidljivo je da zagrijavanjem uzorka GO dolazi do 50 % smanjenja početne mase. Procesom redukcije dolazi do uklanjanja kisikovih skupina što je dokazano u slučaju rGO uzoraka. Najveći gubitak mase zabilježen je pri ispitivanju rGO-1 uzorka (10 %), zatim rGO-5 (9 %) a najmanji kod rGO-12 uzorka (7 %) što upućuje da je rGO-12 uzorak najbolje reduciran i da u svojoj strukturi ima najmanji udio kisika.

### Mjerenje električne provodnosti rGO uzoraka

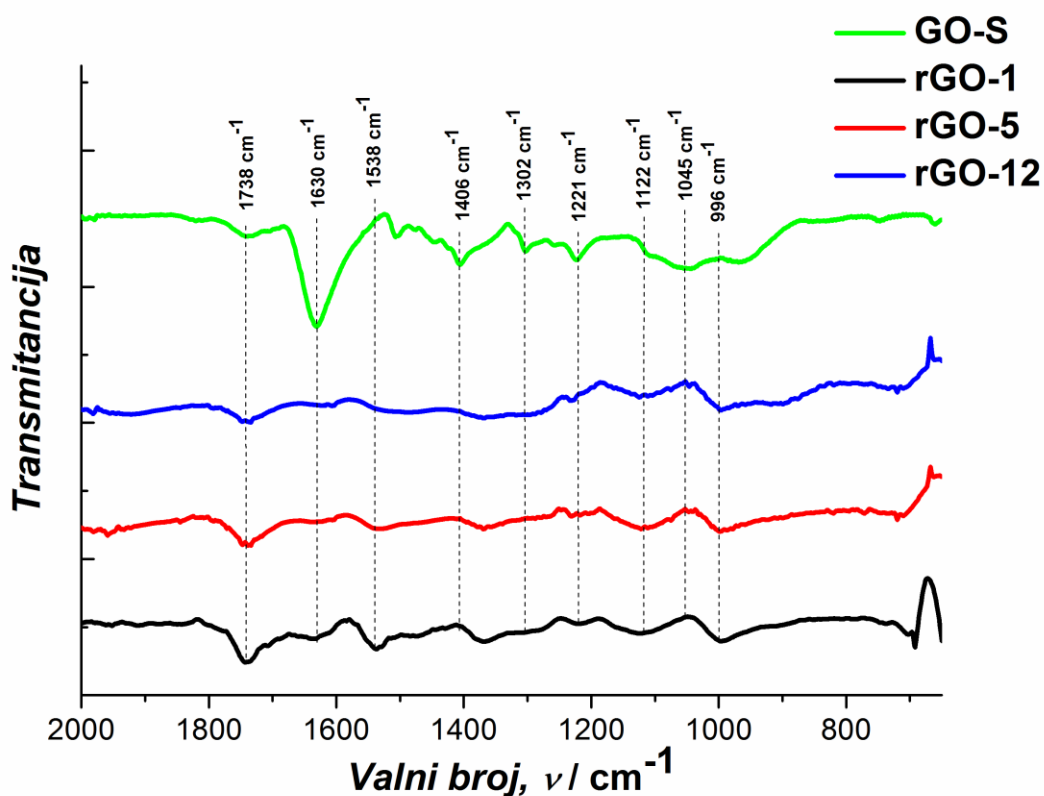
Da bi se odredila električna provodnost priređenih materijala, slojevi za ispitivanje priređeni su filtracijom na filter papiru za mjerenje te su kasnije odlijepljeni s filtera radi određivanja debljine sloja metodom četiri kontakta. Zabilježen je porast električne provodnosti s porastom vremena trajanja redukcije te je kod uzorka rGO-12 izmjerena najviša električna provodnost. Vrijednosti izračunate na temelju izmjerenog otpora prema *jednadžbama 2.17 i 2.18* prikazane su u *tablici 4.6*.

**Tablica 4.6.** Vrijednosti izmjerene elektronske provodnosti uzoraka rGO-1, rGO-5, rGO-12.

Uzorak	$d / \mu\text{m}$	$R / \Omega$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
rGO-1	3	41,62	17,67
rGO-5	2	41,33	26,74
rGO-12	1	47,57	46,38

## 4.2.2. Spektroskopska karakterizacija rGO uzoraka

Strukturne promjene koje se događaju tijekom procesa redukcije GO-S u rGO zabilježene su i FTIR spektrima prikazanim na *slici 4.13* i u Ramanovim spektrima uzoraka prikazanim na *slici 4.14*.



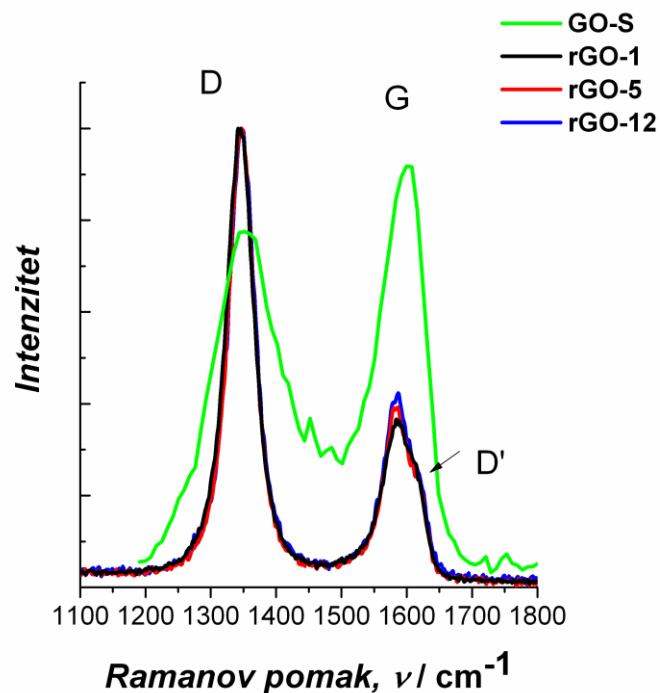
*Slika 4.13.* FTIR spektar zabilježen za uzorke GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

*Slika 4.13* prikazuje FTIR spektar GO-S u kojem je vidljivo više apsorpcijskih vrhova. Vrh pri 1631  $\text{cm}^{-1}$  odnosi se na C=C vibracije, dok se slabo izraženi vrh kod 1738  $\text{cm}^{-1}$  odnosi na vibracije C=O veze. Vrh pri 1406  $\text{cm}^{-1}$  i 1302  $\text{cm}^{-1}$  odnosi se na svijanje tercijarnih C-OH skupina, dok se vrh pri 1221  $\text{cm}^{-1}$  odnosi na epoksidne C-O-C veze u aromatskoj strukturi. Vrhovi koji se javljaju u području 990 – 1221  $\text{cm}^{-1}$  odnose se na C-O eterske, epoksidne i esterske skupine. S obzirom da su nakon redukcije navedeni vrhovi karakteristični za –C-O- skupinu registrirani na spektru, ukazuju na postojanje zaostalih hidroksidnih i epoksidnih skupina unutar strukture rGO.

Karakteristični FTIR spektar rGO prikazan je na *slici 4.13*. Izraženi vrh pri  $1734\text{ cm}^{-1}$  odnose se na C=O vibracije u karboksilnim i karbonilnim skupinama, a slabo izraženi vrh zabilježen nakon procesa redukcije pri  $1630\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na asimetrične C=C rastezne vibracije.

#### **Raman spektroskopija uzoraka GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12**

U Ramanovim spektrima uzoraka GO i rGO prisutne su karakteristične vrpce, G vrpca pri valnom broju  $1590\text{ cm}^{-1}$  i D vrpca pri  $1360\text{ cm}^{-1}$  za grafenske materijale.



**Slika 4.14.** Ramanovi spektri uzoraka GO-S, rGO-1, rGO-5, rGO-12.

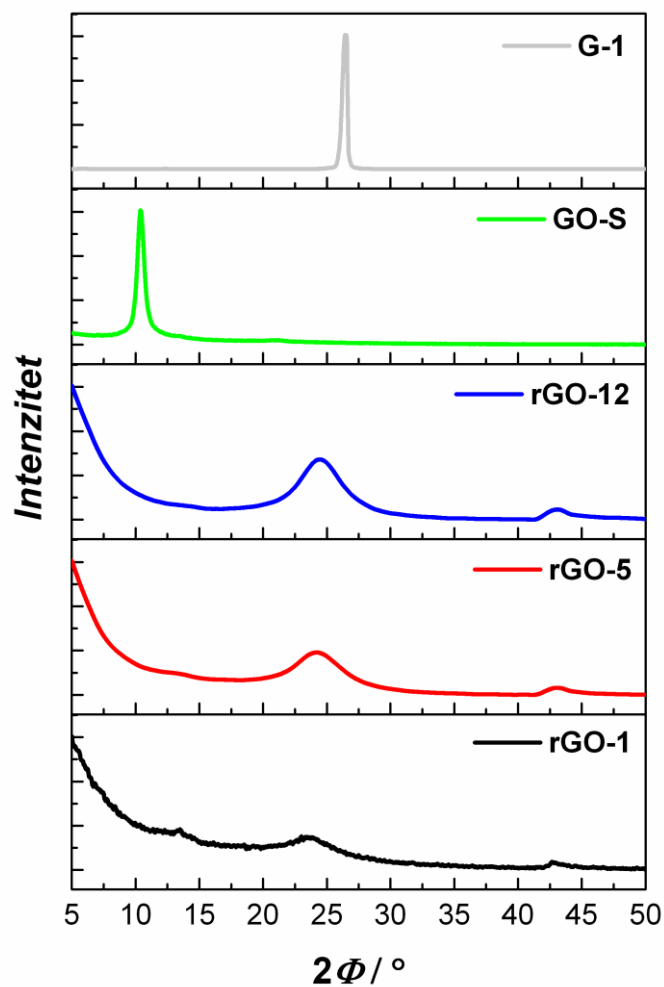
Nakon procesa redukcije GO-S dolazi do povećanju omjera intenziteta vrpce D u odnosu na vrpce G u spektru zabilježenom za rGO uzorke. Porast intenziteta D vrpce nakon redukcije najizraženiji je kod rGO-1 uzorka a manje izražen kod rGO-5 i rGO-12 uzorka. Ta promjena sugerira smanjenje prosječne veličine  $sp^2$  domena zbog redukcije raslojenog GO-S i uvođenja dodatnih defekata u strukturu rGO. Omjer intenziteta D i G vrpce daje važne informacije jer je obrnuto proporcionalan prosječnoj veličini  $sp^2$  ugljične domene. [7, 211] U *tablici 4.7* prikazane su vrijednosti  $I_D/I_G$  omjera priređenih materijala. Najniži  $I_D/I_G$  omjer zabilježen je kod GO-S uzorka dok je najviši zabilježen kod rGO-1 uzorka. S obzirom da prilikom redukcije dolazi do regeneracije  $sp^2$  domena moguć je pad vrijednosti  $I_D/I_G$  omjera što je zabilježeno kod rGO-5 i rGO-12 uzoraka koji imaju manji  $I_D/I_G$  omjera u odnosu na rGO-1.

**Tablica 4.7.** Izračunate vrijednosti  $I_D/I_G$  iz Ramanovih spektara uzoraka GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

Uzorak	GO-S	rGO-1	rGO-5	rGO-12
$I_D/I_G$	0,67	2,26	2,16	2,05
$L_a/ \text{nm}$	19,78	8,50	8,89	9,37

### **Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka rGO**

Na slici 4.15 prikazani su difraktogrami zabilježeni za uzorke G-1, GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-1. Kut difrakcije zabilježen za oksidirani uzorak pomiče se prema nižem difrakcijskom kutu što označava ekspanziju strukture grafita. Nakon procesa redukcije vidljiv je porast intenziteta i pomak difrakcijskih maksimuma prema višim difrakcijskim kutevima što označava smanjenje udaljenosti između listova grafena u strukturi i porast aglomeracije s vremenom. U tablici 4.8 prikazani su kut difrakcije, razmak ekvidistantnih ploha i veličina kristalita izračunati na temelju zabilježenih difraktograma. Uzorak GO-S u odnosu na grafit pokazuje značajan doseg porasta udaljenosti između dva grafenova sloja u GO uzorku. Redukcijom kisikovih skupina zabilježeno je daljnje smanjenje udaljenosti između slojeva s trendom smanjenja kako napreduje proces redukcije. Prosječna veličina kristalita određena na temelju Scherrerove jednadžbe pokazuje smanjenje veličine kristalita grafita oksidacijom i daljnje drastično smanjenje zabilježeno tijekom procesa redukcije. Takav trend moguće je objasniti uvođenjem defekata i dopanata (peteročlani, sedmeročlani prsteni i dušikovi atomi) i vakancija u strukturu reduciranih uzoraka.



**Slika 4.15.** Rendgenska difrakcijska analiza praškastih uzoraka grafita G-1, GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

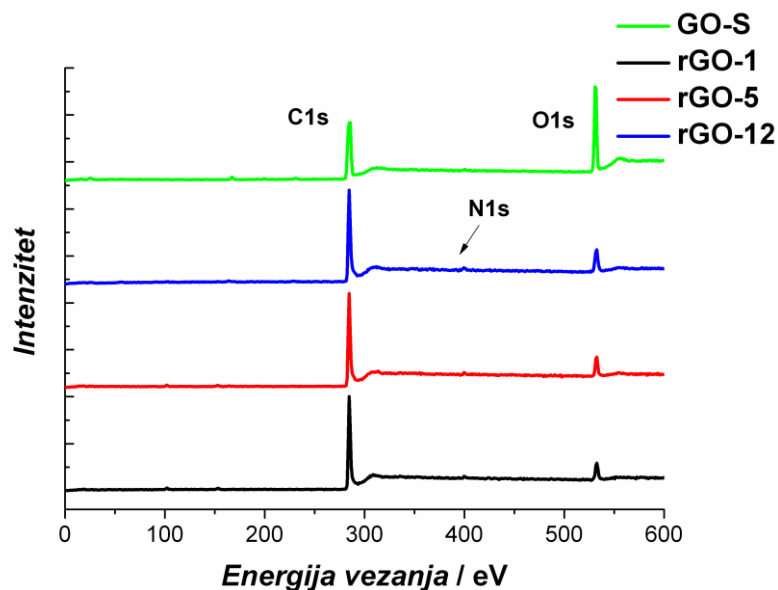
**Tablica 4.8.** Parametri rešetke izračunati na temelju difraktograma uzoraka grafita, GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

Uzorak	Kut difrakcije $2\theta / ^\circ$	Razmak ekvidistantnih ploha $d / \text{Å}$	Veličina kristalita $L_c / \text{nm}$
Grafit	26,45	3,44	17,76
GO-S	10,40	8,54	12,82
rGO-1	23,61	3,84	3,38
rGO-5	24,17	3,76	2,03
rGO-12	24,46	3,72	1,98



## Fotoemisijski spektar uzoraka GO-S i rGO-1, rGO-5, rGO-12

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopiju analizirani su uzorci GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12. Ustanovljeno je da prilikom redukcije dolazi i do dopiranja grafena atomima dušika. [145, 212, 213]



**Slika 4.16.** Široki XPS spektar za uzorak GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

Na slici 4.16 prikazani su široki fotoemisijski spektri zabilježeni za uzorak GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12, odakle se uočava značajan udio kisika pri energiji vezanja od 530 eV u strukturi GO koji je nakon procesa redukcije smanjen dok je pri 290 eV vidljiv porast udjela ugljika u uzorcima nakon redukcije. Uz to uočava se blagi porast udjela dušika pri 400 eV kod uzoraka nakon procesa redukcije GO-S (rGO-1, rGO-5, rGO-12) što ukazuje na postupno dopiranje strukture grafena atomima dušika.

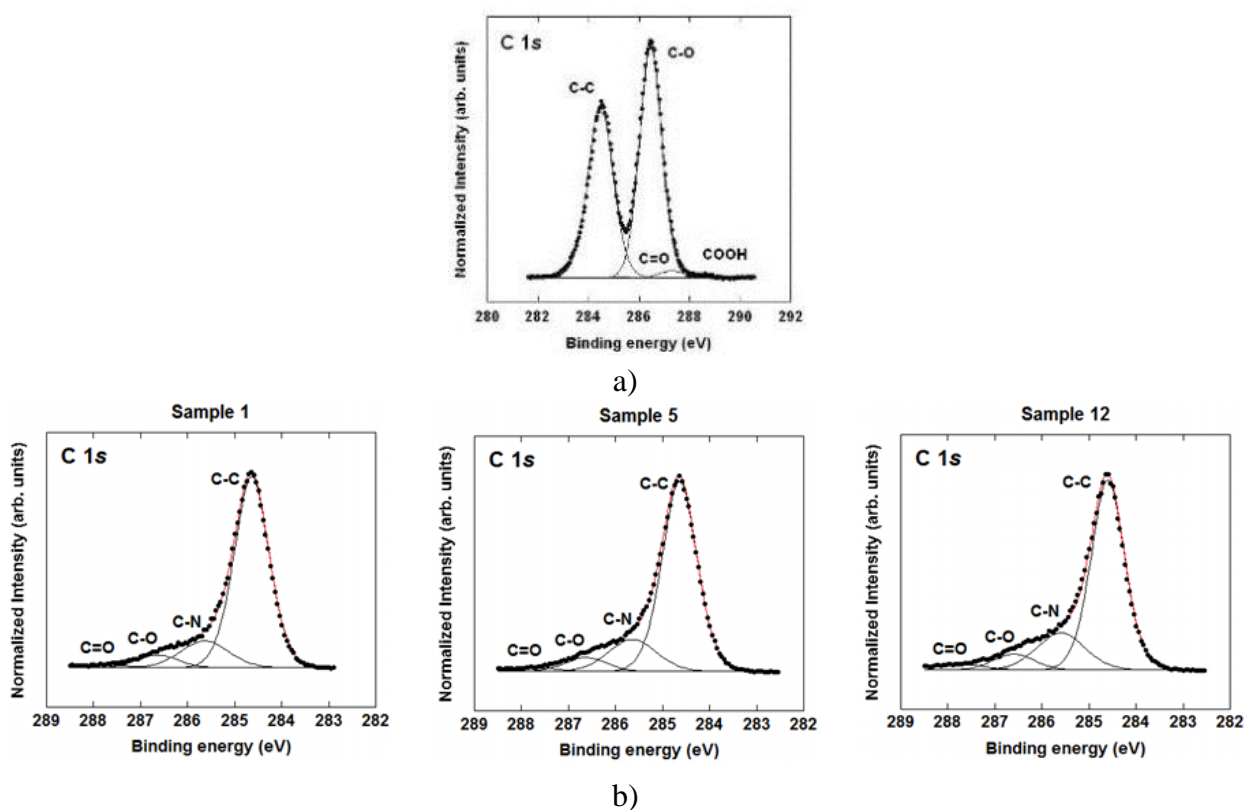
**Tablica 4.9.** Prikaz zastupljenosti doprinosa pojedinih atoma u uzorcima GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

UZORAK	w (C) (at. %)	w (O) (at. %)	w (N) (at. %)
GO-S	39,86	60,04	- 0
rGO-1	83,12	15,31	1,56
rGO-5	81,06	16,78	2,16
rGO-12	78,55	19,22	2,28

Zastupljenosti doprinosa pojedinih atoma prikazane u *tablici 4.9* u uzorcima GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12 pokazuju da je udio kisika nakon procesa redukcije značajno smanjen. Također primijećen je porast doprinosa dušikovih atoma s trajanjem procesa redukcije.

### *C1s* fotoemisijski spektar uzoraka GO-S, rGO-1, rGO-5, rGO-12

U GO-S uzorku, pik pri energiji vezanja, od 284,5 eV pripisan je C-C vezama. Doprinosi kod 286,64 eV i 287,8 eV odnose na C-O i C=O skupine, redom. Također se uočava doprinos karboksilnih skupina pri 289 eV koji je znatno slabije izražen. U *tablici 4.10* prikazane su relativni intenziteti svakog doprinosa.



**Slika 4.17.** C1s fotoemisijski spektar zabilježen za uzorke: a) GO-S i b) rGO-1, rGO-5 i rGO-12.

Na *slici 4.17 a* prikazan je fotoemisijski spektar zabilježen za C 1s elektrone u uzorku GO-S, te uzorcima reduciranog GO (rGO-1, rGO-5, rGO-12) (*slika 4.17. b*). U slučaju GO-S spektar ima dvije karakteristične rezonancije koje su povezane s C-C vezom (284,5 eV) i C-O epoksidnim i hidroksilnim skupinama (286,5 eV). Uočava se i doprinos karbonilnih C=O (287,4 eV) i karboksilnih COOH (289 eV) skupina koji je znatno slabije izražen. U slučaju rGO uzoraka energije koje odgovaraju C-C vezama su znatno izraženije u odnosu na energije koje odgovaraju C-O, C=O i COOH vezama. [82] Također se uočava da doprinos epoksidne

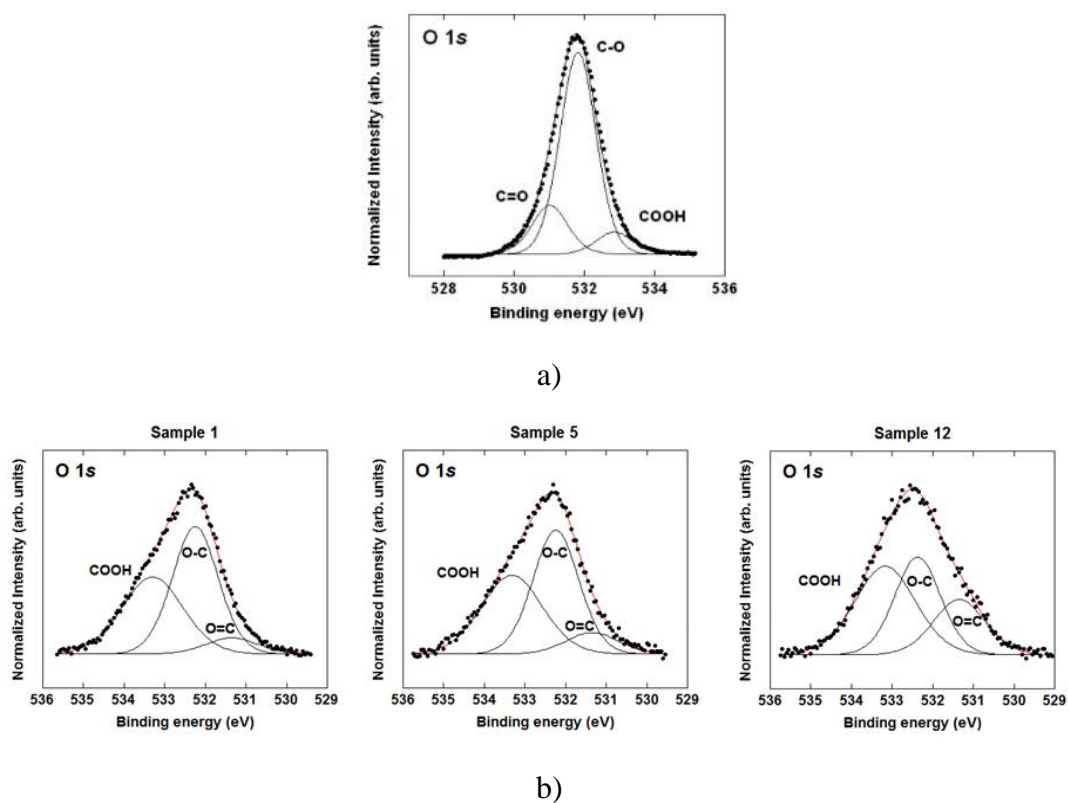
skupine u uzorcima pokazuje najizraženije smanjenje intenziteta, dok se za doprinos C-N veza (285,6 eV) uočava blagi kontinuirani porast udjela kod uzoraka rGO te je on najviše izražen u uzorku rGO-12.

**Tablica 4.10.** Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa C1s nivou fotoelektrona.

<b>C1s spektar uzorka</b>	<b>C-C (at. %) 284,5 eV</b>	<b>C-O (at. %) 286,5 eV</b>	<b>C-N (at. %) 285,6 eV</b>	<b>C=O /COOH (at. %) 287,4 eV / 289,0 eV</b>
<b>GO-S</b>	42,06	56,10	-0	2,47
<b>rGO-1</b>	77,44	1,56	14,94	6,06
<b>rGO-5</b>	74,36	2,03	17,18	6,43
<b>rGO-12</b>	70,17	3,11	19,50	7,22

#### ***O1s fotoemisijski spektar uzoraka GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12***

Rendgenski fotoelektronski spektar O1s elektrona zabilježen za uzorak GO-S (*slika 4.18*) karakterizira rezonancija energije vezanja kod 532,3 eV koja odgovara epoksidnim C-O vezama dok su slabije izražene energije vezanja za karbonilne C=O (531,4 eV) i COOH skupine (533,3 eV). Spektar dobiven za uzorak kod kojeg je redukcija provedena tijekom 1 i 5 sati (rGO-1 i rGO-5) je sličan s blagim porastom doprinosa karbonilne skupine dok su kod uzorka reduciranog tijekom 12 sata uočava da su manje izražene energije vezanja za C-O i više za C=O skupine što je vidljivo vrijednosti udjela pojedinog doprinosa prikazanim u *tablici 4.11*.



**Slika 4.18.** Spektri energija vezanja zabilježeni za O1s elektrone za uzorke: a) GO-S i b) rGO-1, rGO-5 i rGO-12

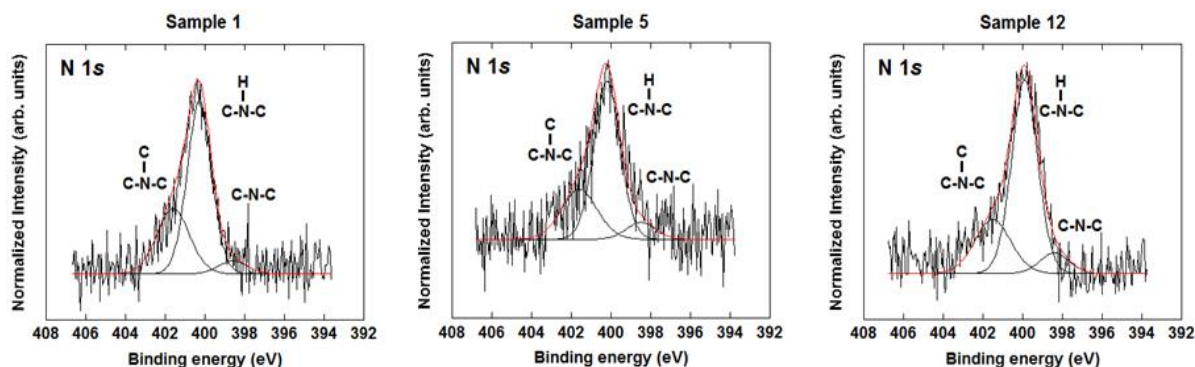
**Tablica 4.11.** Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa O1s nivou.

O1s spektar uzorka	O=C (at. %) (531,4 eV)	O-C (at. %) (532,3 eV)	COOH (at. %) (533,3 eV)
GO-S	17,92	73,58	8,49
rGO-1	7,36	51,42	41,22
rGO-5	9,60	49,01	41,39
rGO-12	22,52	35,22	42,25

#### ***N1s fotoemisijski spektar uzoraka GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12***

N1s fotoemisijski spektar zabilježen za uzorke GO-S, rGO-1, rGO-5 i rGO-12 na *slici 4.19.* prikazuje doprinose rezonanciji energije vezanja za dušik koja je slabo izražena (*slike 4.16 i 4.17. b*). Spektar karakteriziraju tri rezonancije kod 398,5 eV i 401,5 eV koje odgovaraju piridinskom i piridonskom dušiku. S time da je udio piridinskog dušika (398,5 eV) nešto

manji kod uzorka tretiranog tijekom 1 sata (rGO-1). U svim tretiranim uzorcima zabilježen je kontinuiran porast rezonancija energije vezanja za piridonski dušik (400,1 eV) i smanjenje rezonancija vezano za grafitni dušik (401,5 eV).



**Slika 4.19.** Spektri energija vezanja zabilježeni za N 1s elektrone za uzorke rGO-1, rGO-5 i rGO-12

**Tablica 4.12.** Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa N1s nivou.

N1s spektar uzorka	Kvaterni N (at. %) (401,5 eV)	Piridonski N (at. %) (400,1 eV)	Piridinski N (at. %) (398,5 eV)	Ukupni N (at. %)
rGO-1	31,65	62,65	5,70	1,56
rGO-5	28,02	64,19	7,79	2,16
rGO-12	25,58	66,45	7,97	2,28

Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije ukazuju da se redukcijom smanjio udio kisika u uzorcima rGO (*slike 4.16 i 4.18*) u odnosu na količinu kisika koja je prisutna kod GO. [7, 214] Pri tome je najviše izraženo uklanjanje epoksidnih skupina (*slike 4.17 i 4.18.*, *tablice 4.10 i 4.11*). XPS metodom je dokazano prisustvo dušika u svim reduciranim uzorcima (*slike 4.16, 4.17. b i 4.19*). Dobiveni spektri za sve ispitane uzorke pokazuju piridinski, grafitni i piridonski dušik s time da je udio piridinskog dušika u uzorcima rGO najznačajnije izražen. Navedene dušikove strukture prikazane su u uvodnom dijelu na *slici 2.13*. S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da je prilikom redukcije grafena došlo do dopiranja grafena dušikom. Isto tako, ova ispitivanja su pokazala da je nužno koristiti više metoda u analizi produkata dobivenih redukcijom GO kako bi se dobio kompletan uvid u strukturu. U ovom radu je pokazano da s povećanjem vremena redukcije dolazi do porasta električne provodnosti uzoraka rGO, ali i porasta aglomeracije. S obzirom da nije došlo do smanjenja

vrijednosti specifičnih kapaciteta s porastom vremena redukcije može se zaključiti da je porast električne provodnosti imao značajniji utjecaj konačne vrijednosti specifičnih kapaciteta u odnosu na aglomeraciju.

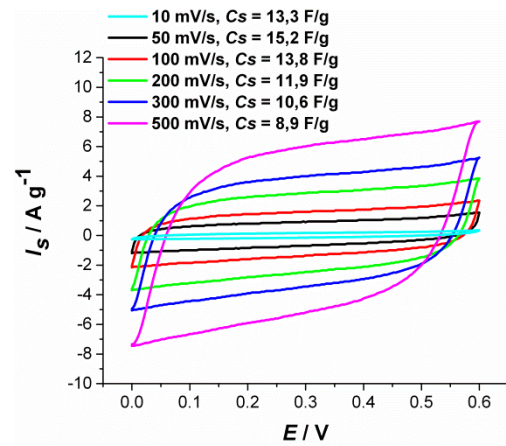
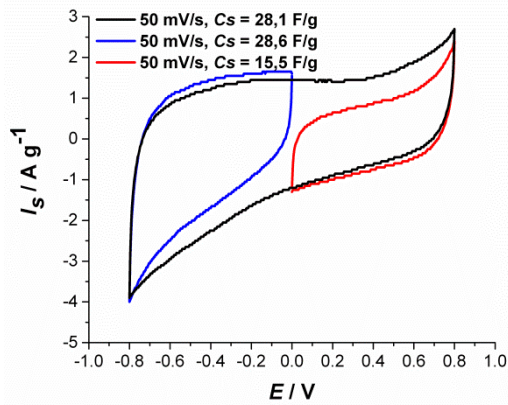
### 4.3. Karakterizacija rGO-ELM uzoraka

U ovom radu provedena je hidrotermalna redukcija grafenova oksida GO u prisustvu ekstrakta lista masline (ELM) pri čemu je dobiven hidrogel rGO-ELM. Sam hidrotermalni postupak stvara neophodne uvijete za redukciju grafenova oksida, a djelotvornost redukcije može se dodatno povećati dodatkom ekstrakta lista masline (ELM). Za usporedbu provedena je i hidrotermalna redukcija potpomognuta hidrazin hidratom pri čemu je dobiven hidrogel rGO-HH. Struktura i morfologija dobivenih materijala ispitane su FTIR, Raman, XRD i SEM i TGA–metodom te je određena električna provodnost materijala. Metodom cikličke voltametrije ispitana su kapacitivna svojstva elektroda s priređenim hidrogelovima te su dobiveni materijali korišteni u izradi superkondenzatora. Superkondenzatori su okarakterizirani metodom cikličke voltametrije, kronopotencijometrije i EIS–metodom.

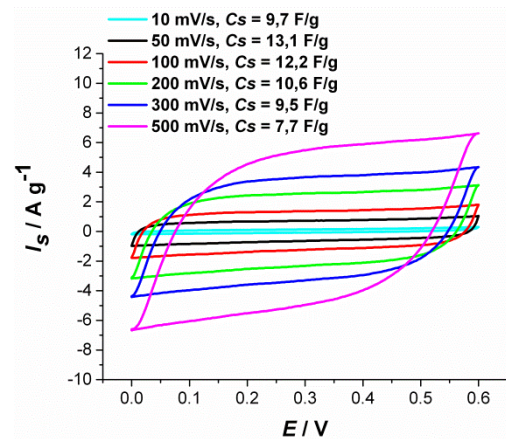
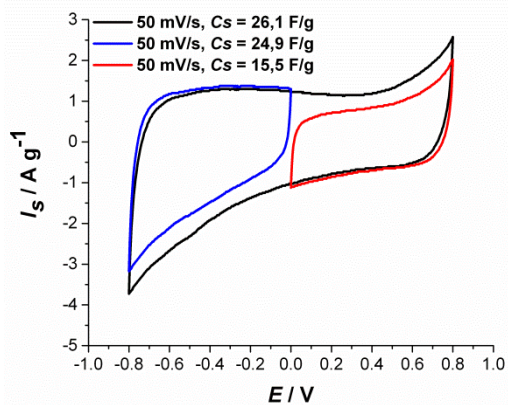
#### 4.3.1. Elektrokemijska karakterizacija elektroda rGO-HH i rGO-ELM

Na *slici 4.20. a* prikazani su ciklički voltamogrami elektroda rGO-HH pri različitim debljinama nanesenog uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od  $-0,8\text{ V} - 0,8\text{ V}$  pri brzini promjene potencijala od  $50\text{ mV s}^{-1}$ . U polaznom i povratnom dijelu voltamograma za elektrodu s najmanjom masom uzorka vidljiv je kontinuirani porast struje odnosno loša reverzibilni odziv. Na potencijalima pozitivnijim od  $0,4\text{ V}$  raste anodna struja dok kod potencijala negativnijih od  $-0,2\text{ V}$  raste katodna struja. Struje registrirane kod negativnih potencijala su veće u odnosu na struje registrirane kod pozitivnih potencijala. Dobiveni specifični kapacitet ne ovisi značajno o količini aktivnog materijala i kreću se u granicama vrijednosti od  $15 - 28\text{ F g}^{-1}$  pri brzini promjene potencijala od  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ . Ciklički voltamogrami zabilježeni u području potencijala  $0 - 0,6\text{ V}$  pri različitim brzinama promjene potencijala (*slika 4.20. b*) pokazuju dobru reverzibilnost sustava. Reverzibilnost sustava smanjuje se povećanjem brzine polarizacije kod svih uzoraka.

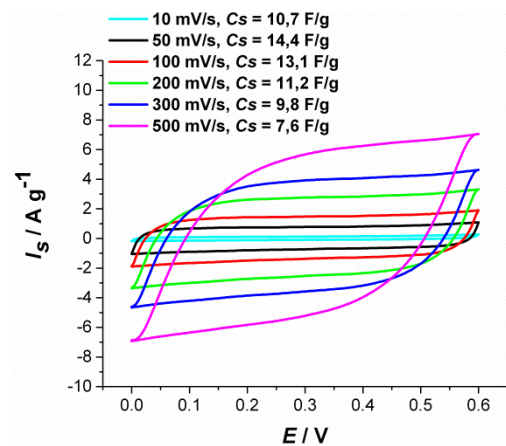
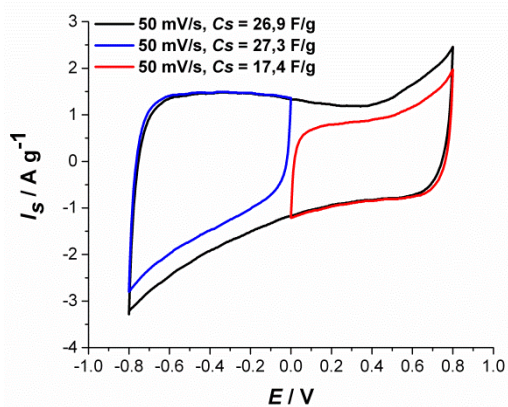
rGO-HH.1  
 $m_{el} = 0,02 \text{ mg}$



rGO-HH.2  
 $m_{el} = 0,04 \text{ mg}$



rGO-HH.3  
 $m_{el} = 0,1 \text{ mg}$



a)

b)

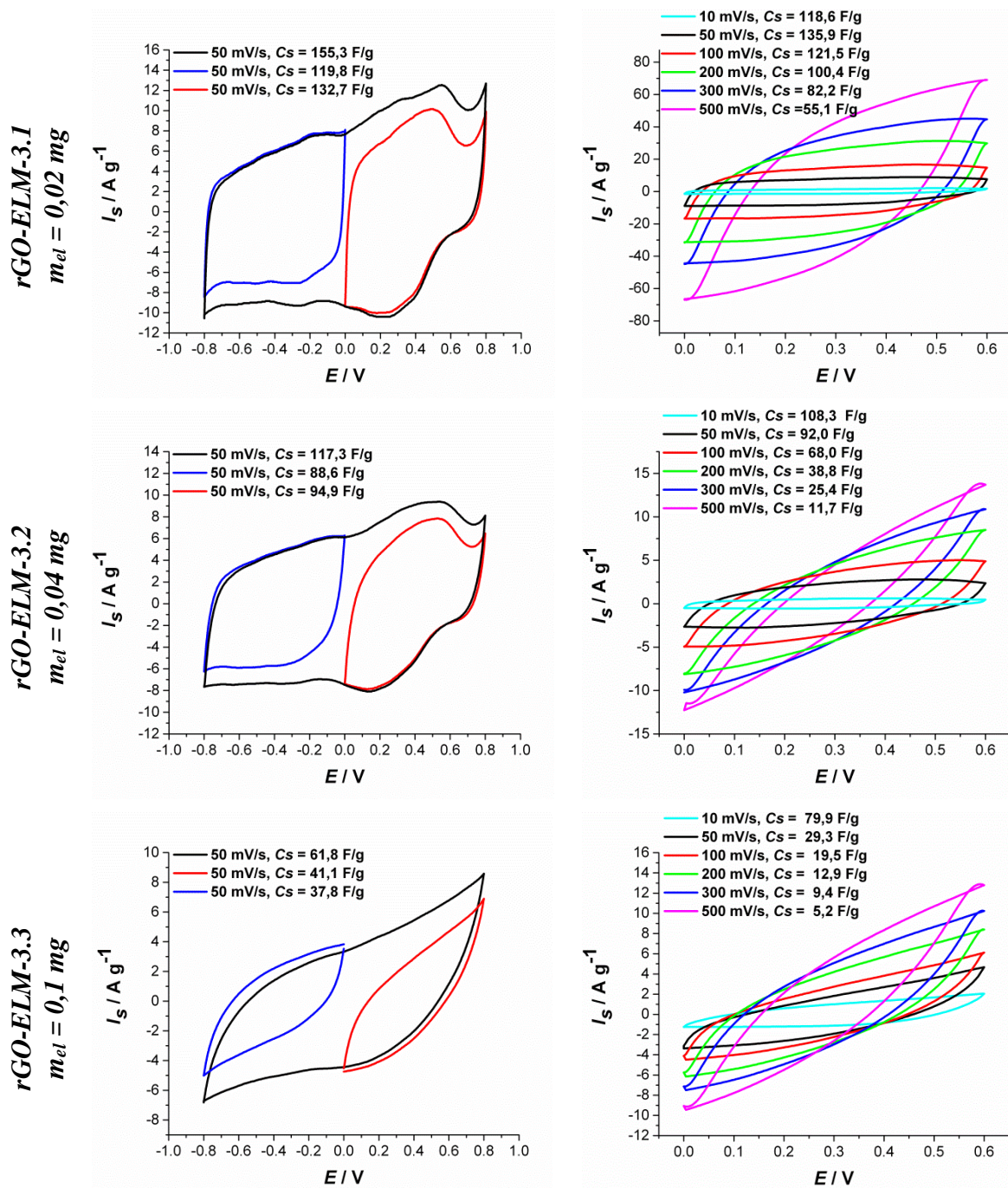
**Slika 4.20.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-HH s različitim masama aktivnog materijala u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.13.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (slika 4.20) koji su zabilježeni uz različite brzina promjene potencijala i u različitom području potencijala za uzorak rGO-HH.

Brzina promjene potencijala / $V s^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet, $C_s / F g^{-1}$		
		$m_{el} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	13,3	9,7	10,7
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	15,2	13,1	14,4
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	13,8	12,2	13,1
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	11,9	10,6	11,2
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	10,6	9,5	9,8
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	8,9	7,7	7,6
<b>0,05</b>	- 0,8 – 0,8 V	28,1	24,8	26,9
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	15,5	15,5	17,4
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	28,6	24,8	27,3

Na slici 4.21 prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO-ELM-3 uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . U polaznom dijelu voltamograma elektrode s najmanjom masom uzorka zabilježen je kontinuirani porast struja te pojava širokog strujnog vrha u području potencijala od 0 – 0,6 V. U povratnom dijelu voltamograma kod najtanjeg uzorka registriran je strujni vrh u području potencijala od 0 – 0,5 V. S porastom debljine sloja strujni vrhovi su sve manje naglašeni i reverzibilnost odziva elektroda se narušava. Elektroda s najmanjom masom pokazuje reverzibilnije ponašanje u odnosu na deblje slojeve. Također, što je masa uzorka manja zabilježene su više specifične vrijednosti struje. Tako je dobiveno da specifični kapacitet u velikoj mjeri ovisi o masi sloja i kreće se u granicama vrijednosti od  $60 - 155 \text{ F g}^{-1}$  kada se elektroda polarizira u širokom području potencijala i uz brzinu promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Ciklički voltamogrami zabilježeni u području potencijala 0 - 0,6 V pri različitim brzinama promjene potencijala (slika 4.21. b) pokazuju lošiju reverzibilnost sustava. Reverzibilnost sustava smanjuje se povećanjem brzine promjene potencijala kod svih elektroda te je ona najviše narušena kod najveće mase uzorka.



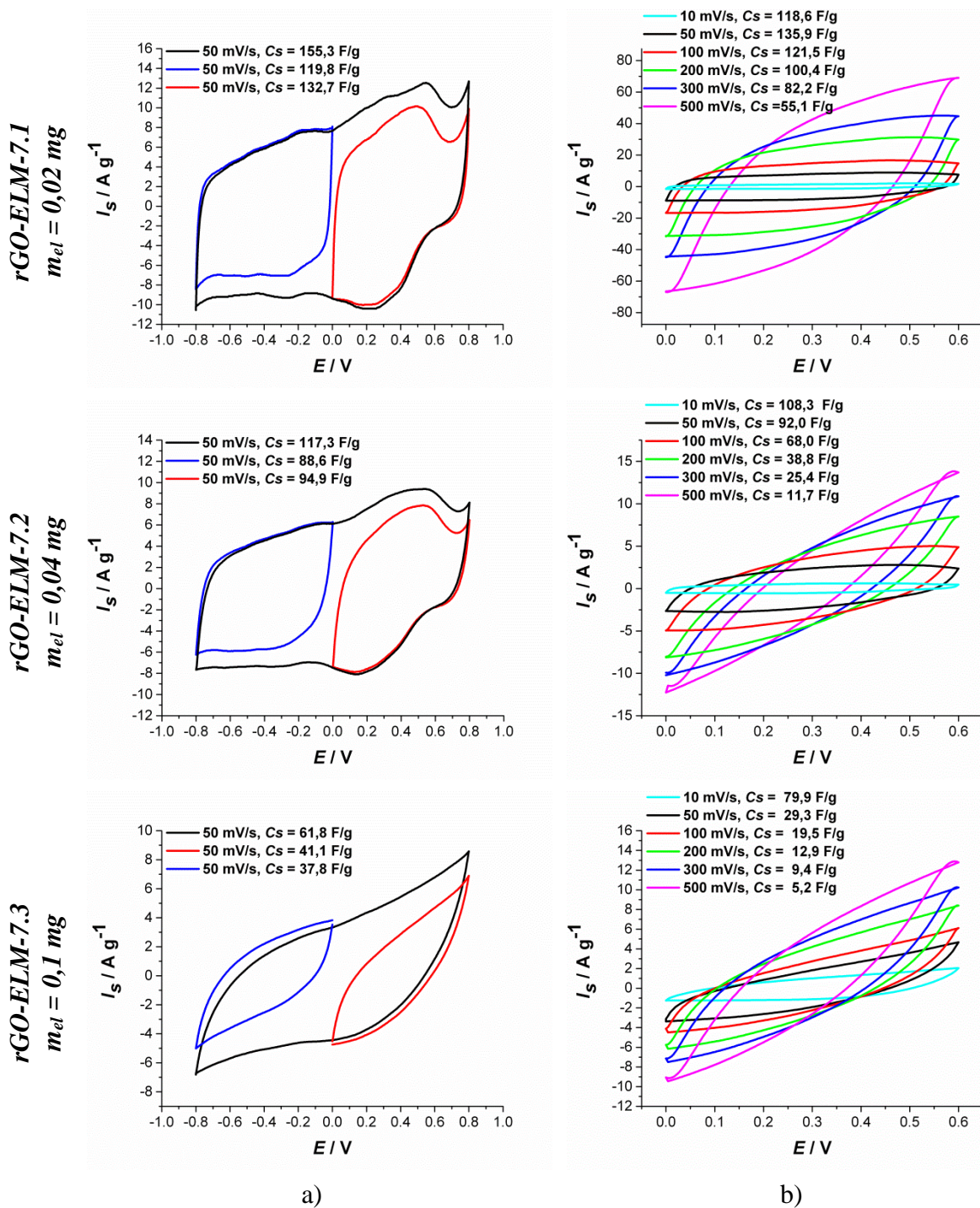


**Slika 4.21.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-ELM-3 s različitim masama aktivnog materijala u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.14.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (slika 4.21) koji su zabilježeni uz različite brzina promjene potencijala i u različitom području potencijala za elektrode rGO-ELM-3.

Brzina promjene potencijala / $V s^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet, $C_s / F g^{-1}$		
		$m_{el} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	118,6	108,3	79,9
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	135,9	92,0	29,3
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	121,5	68,0	19,5
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	100,4	38,8	12,9
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	82,2	25,4	9,4
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	55,1	11,7	5,2
<b>0,05</b>	- 0,8 – 0,8 V	155,3	117,3	61,8
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	132,7	94,9	41,1
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	119,8	88,6	37,8

Na slici 4.22 prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO-ELM-7 uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od - 0,8 V – 0,8 V pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . U polaznom dijelu voltamograma kod najmanje mase uzorka vidljiv je kontinuirani porast anodnih struja te pojavu slabo naglašenog strujnog vrha u području potencijala od 0,5 V dok je u povratnom djelu voltamograma vidljiv kontinuirani porast katodnih struja, a u slučaju manje mase uzorka registriran je strujni vrh u području potencijala 0 – 0,4 V. S porastom mase aktivnog materijala na elektrodi strujni vrhovi su sve manje naglašeni i reverzibilnost odziva elektroda se narušava. Također, što je masa uzorka manja zabilježene su više specifične vrijednosti struje. Tako je dobiveno da se specifični kapacitet kreće u granicama od 30 – 151  $F g^{-1}$  kada je mjerenje provedeno u širokom području potencijala pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Ciklički voltamogrami zabilježeni za razne brzine promjene potencijala (slika 4.22. b) pokazuju smanjenje reverzibilnosti s porastom brzine promjene potencijala, a ovaj efekt je najviše izražen kod najdebljeg sloja.

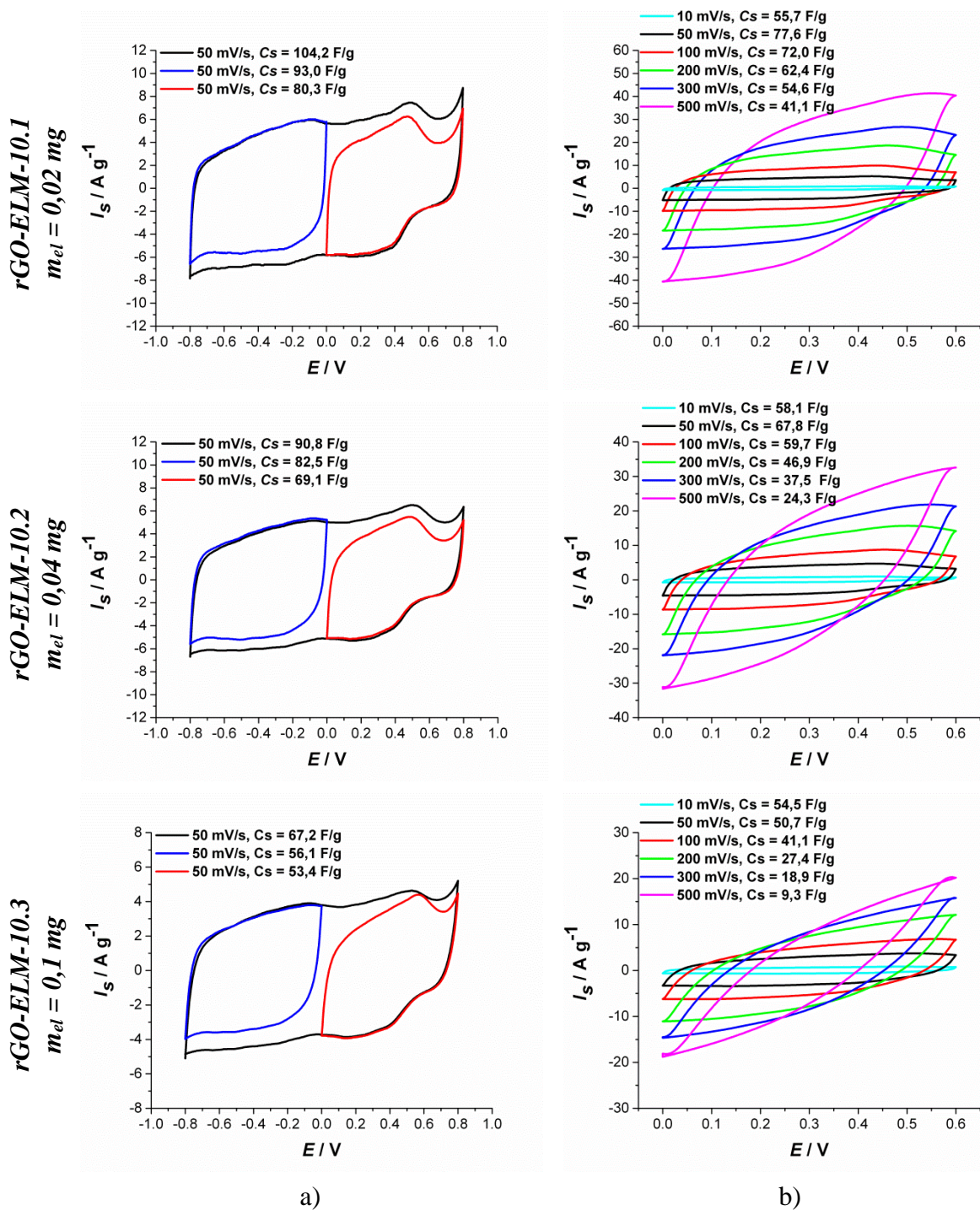


**Slika 4.22.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-ELM-7 s različitim masama aktivnog materijala u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.15.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (slika 4.22) koji su zabilježeni uz različite brzina promjene potencijala i u različitom području potencijala za uzorak rGO-ELM-7.

Brzina promjene potencijala / $V s^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet, $C_s / F g^{-1}$		
		$m_{el} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	153,5	123,4	36,4
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	100,8	82,6	20,0
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	73,2	62,2	13,3
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	51,9	41,2	7,1
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	41,0	28,8	4,3
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	27,1	14,5	1,7
<b>0,05</b>	-0,8 – 0,8 V	151,4	119,1	30,0
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	119,6	91,5	22,0
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	96,9	81,8	20,1

Na slici 4.23 prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO-ELM-3 uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . U polaznom dijelu voltamograma uzorka s najmanjom masom vidljivi su slabo izraženi strujni vrhovi u području potencijala od -0,3 – 0 V te području potencijala 0,4 – 0,6 V. Kod pozitivnijih potencijala struja raste. U povratnom djelu voltamograma registriran je strujni vrh u području potencijala 0,5 – 0,2 V dok su kod negativnijih potencijala struje približno konstantne. S porastom debljine sloja strujni vrhovi su sve manje naglašeni i reverzibilnost odziva elektroda se narušava. Elektroda s najmanjom masom pokazuje reverzibilnije ponašanje u odnosu na elektrode s većom masom. Također, što je masa uzorka manja zabilježene su više specifične vrijednosti struje. Dobiveni specifični kapaciteti ovise o debljini sloja te je on u granicama vrijednosti od  $67 - 104 \text{ F g}^{-1}$  u širokom području potencijala pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Ciklički voltamogrami zabilježeni u području potencijala 0 – 0,6 V pri različitim brzinama promjene potencijala (slika 4.23. b) pokazuju smanjenu reverzibilnost sustava pri većim brzinama što je najviše izraženo kod elektrode s najvećom masom uzorka.



**Slika 4.23.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-ELM-10 s različitim masama aktivnog materijala u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.16.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (slika 4.23) koji su zabilježeni uz različite brzina promjene potencijala i u različitom području potencijala za uzorak rGO-ELM-10.

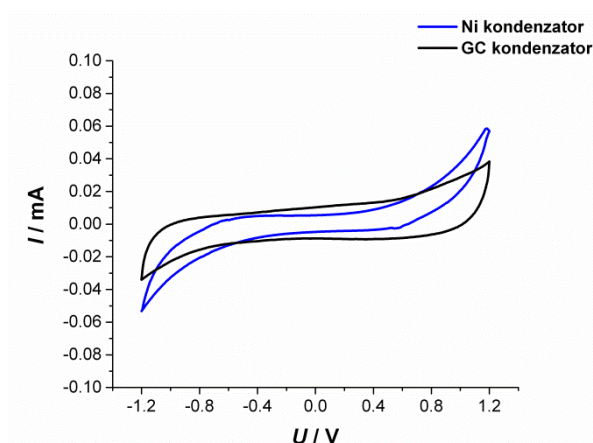
Brzina promjene potencijala / $V s^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet $C_s / F g^{-1}$		
		$m_{el} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	55,7	58,1	54,5
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	77,6	67,8	50,7
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	72,0	59,7	41,1
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	62,4	46,9	27,4
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	54,6	37,5	18,8
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	41,1	24,3	9,3
<b>0,05</b>	-0,8 – 0,8 V	104,2	90,8	67,2
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	80,3	69,1	53,4
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	93,0	82,5	56,1

### 4.3.2. Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora SK-rGO-ELM i SK-rGO-HH

Ispitivanja simetričnih superkondenzatora koji su sadržavali aktivni materijal rGO-ELM i rGO-HH provedena su metodom ciklička voltometrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i metodom punjenja/pražnjenja uz konstantnu struju. Radi utvrđivanja utjecaja podloge na osnovne značajke superkondenzatora kao podloge su korišteni staklasti ugljik i nikal. Specifični kapacitet, snaga i energija kondenzatora izraženi su po masi aktivnog materijala. U *tablici 4.17* prikazana je struja punjenja,  $I_c$ , masa hidrogela nanesenog na jednu elektrodu,  $m_{el}$ , specifični kapacitet,  $C_s$ , i ekvivalentni serijski otpor,  $R_{ESR}$ , nakon 1. i 1000. ciklusa.

**Tablica 4.17.** Prikaz značajki superkondenzatora sastavljenih iz priređenih materijala tijekom 1000. ciklusa ispitivanja

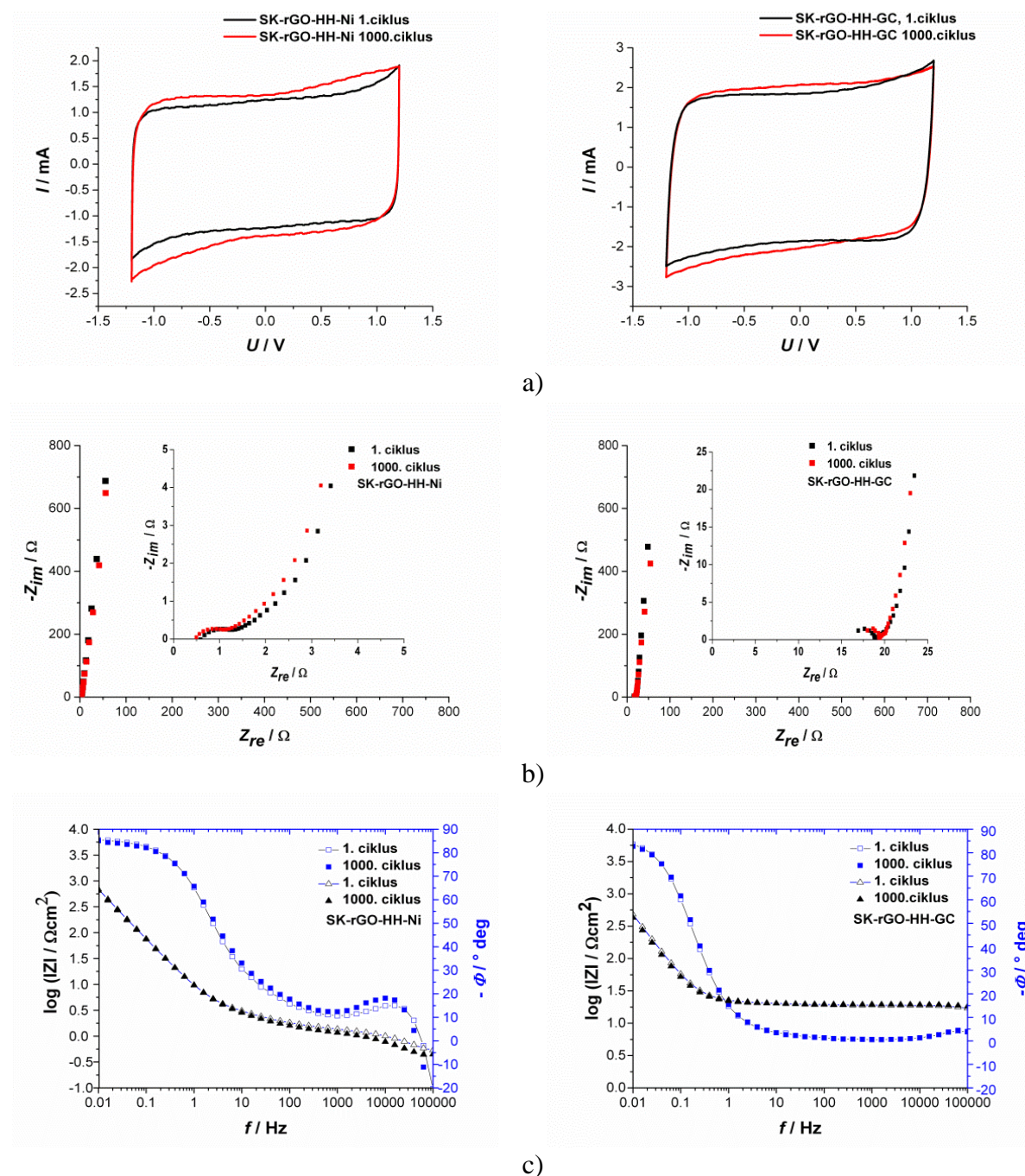
Super-kondenzator	Uzorak hidrogela	Podloga	$I_c$ (mA)	$m_{el}$ (mg)	$C_{s1}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{s1000}$ (F g <sup>-1</sup> )	$R_{ESR1}$ ( $\Omega$ )	$R_{ESR1000}$ ( $\Omega$ )
SK-rGO-HH	rGO-HH	GC	1,8	0,75	49,4	41,4	6,3	5,5
SK-rGO-HH	rGO-HH	Ni	1,2	0,48	49,3	48,2	2,6	2,4
SK-ELM-3	rGO-ELM-3	Ni	1,5	0,70	42,5	31,3	24,1	17,9
SK-ELM-7	rGO-ELM-7	Ni	1,2	0,47	42,7	27,0	25,0	30,0
SK-ELM-10	rGO-ELM-10	Ni	2	0,72	47,9	23,5	19,0	26,0
SK-ELM-10	rGO-ELM-10	GC	1,3	0,54	49,5	23,5	10,0	10,4



**Slika 4.24.** Ciklički voltamogrami superkondenzatora sastavljenih od podloga GC ili Ni

u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na slici 4.2. prikazan je ciklički voltamogram superkondenzatora sastavljenih od Ni i GC podloga bez aktivnog materijala. Ispitivanje je provedeno u rasponu napona od  $-1,2\text{ V} - 1,2\text{ V}$ . Vrijednost struje konstantna je u rasponu napona  $-0,6\text{ V} - 0,6\text{ V}$  te kod većih vrijednosti napona kontinuirano raste. Maksimalna vrijednost struje koja se postiže u anodnom i katodnom smjeru iznosi oko  $0,06\text{ mA}$  u slučaju podloge od Ni i  $0,04\text{ mA}$  u slučaju GC podloge.

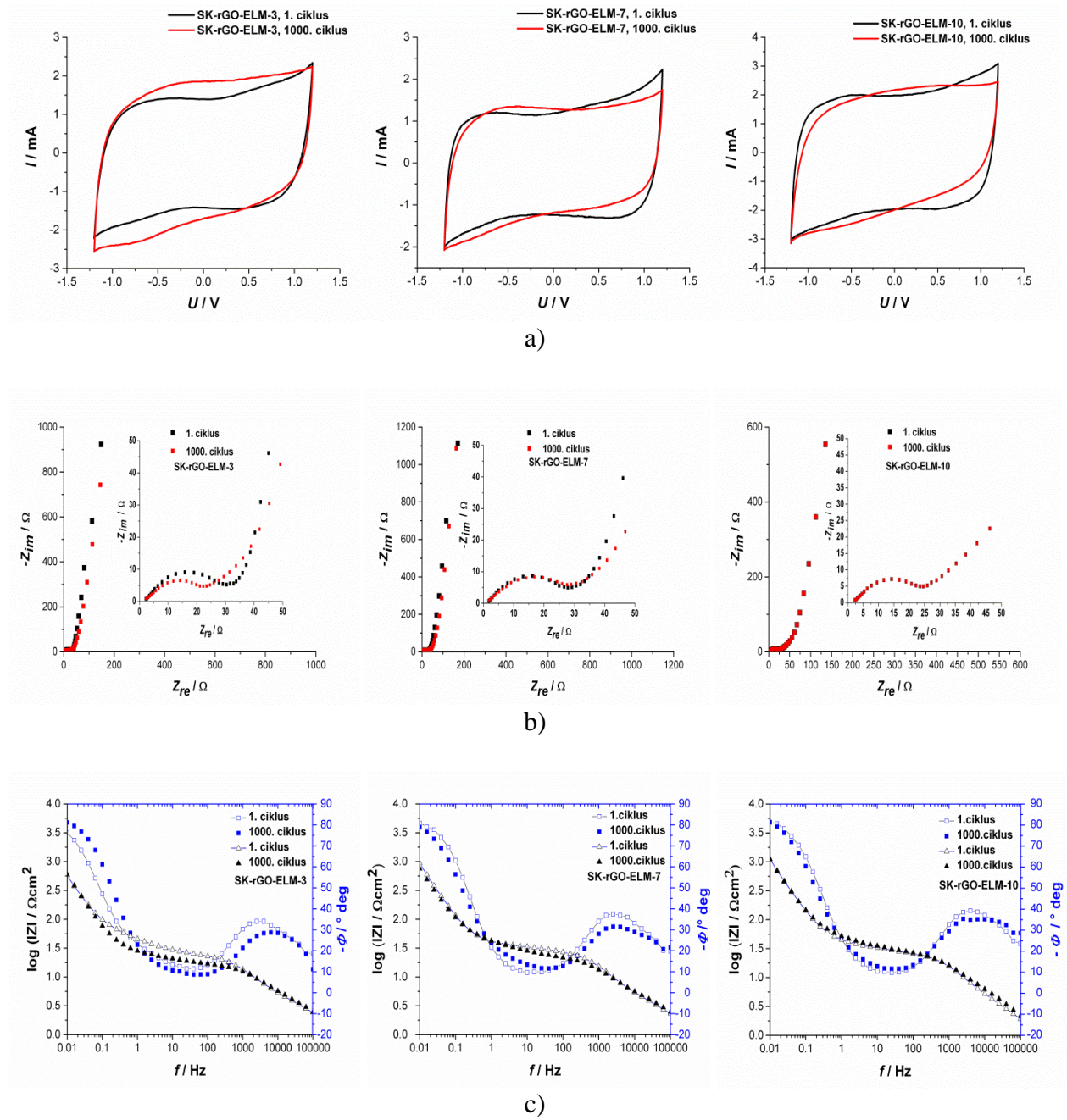


**Slika 4.25.** a) Ciklički voltamogrami SK-rGO-HH superkondenzatora sastavljenog koristeći strujne podloge od GC ili Ni u  $0,5\text{ mol dm}^{-3}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ , b) Nyquistovi dijagrami i c) Bodeovi dijagrami.

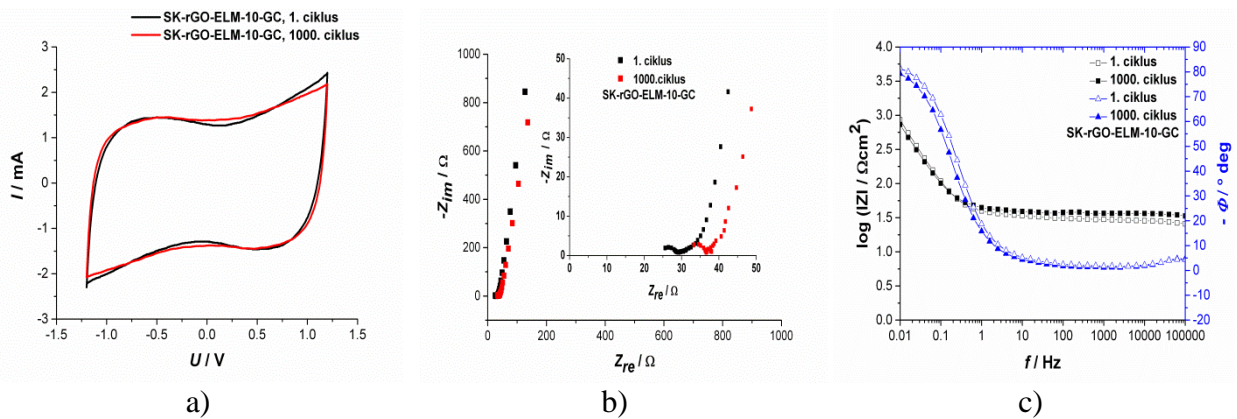


*Slika 4.25. a* prikazuje cikličke voltamograme i impedancijske spektre zabilježene SK-rGO-HH superkondenzator. Vrijednost struje približno je konstantna u rasponu napona od -1,2 V do 1,2 V. Vrijednosti specifičnih struja prilikom ispitivanja dosežu oko  $2,4 \pm 0,2 \text{ A g}^{-1}$  u slučaju oba kondenzatora. Na *slici 4.25. b* prikazani su Nyquistovi dijagrami zabilježeni za superkondenzatore koji pri visokim frekvencijama prikazuju niži otpor elektrolita,  $R_{el}$ , i niži kontaktni otpor  $R_k$  pri korištenju podloge od Ni u odnosu na GC podlogu. U oba slučaja u niskofrekventnom području zabilježen je pad vrijednosti kapacitivne komponente impedancije i porast realne komponente impedancije nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. U Bodeovim prikazima na *slici 4.25. c* vidljiv je porast vrijednosti logaritma impedancije i povećanje vrijednosti faznog kuta na frekvencijama nižim od 10 Hz. Vrijednost faznog kuta u oba slučaja teži prema vrijednosti od  $85^\circ$ . U Bodeovom spektru SK-rGO-HH uzorka u području visokih frekvencija zabilježen je fazni maksimum što ukazuje na dodatne otporne i kapacitivne elemente prisutne u sustavu.

*Slika 4.26. a* prikazuje cikličke voltamograme i impedancijske spektre zabilježene SK-rGO-ELM superkondenzatore na podlozi od Ni u području napona od -1,2 V do 1,2 V. Vrijednosti struja kod svih superkondenzatora približno su konstantne u cijelom rasponu napona tijekom ispitivanja. Na *slici 4.26. b* prikazani su Nyquistovi dijagrami zabilježeni za kondenzatore pri 0 V. U sva tri slučaja zabilježen je isti trend pada vrijednosti kapacitivne komponente impedancije nakon 1000 ciklusa, dok otpori zabilježeni u visokofrekventnom području padaju ili se ne mijenjaju. U Bodeovim prikazima na *slici 4.26. b* vidljive su promjene logaritma impedancije u području srednjih frekvencija i smanjene vrijednosti faznog kuta pri frekvencijama nižim od 10 Hz za SK-rGO-ELM-3 i SK-rGO-ELM-7 nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Vrijednost faznog kuta u svim slučajevima poprima vrijednosti u rasponu od  $80$  do  $85^\circ$ . U Bodeovim spektrima svih SK-rGO-ELM superkondenzatora u području visokih frekvencija zabilježen je maksimum faznog kuta što ukazuje na dodatne otporne i kapacitivne elemente prisutne u sustavu.



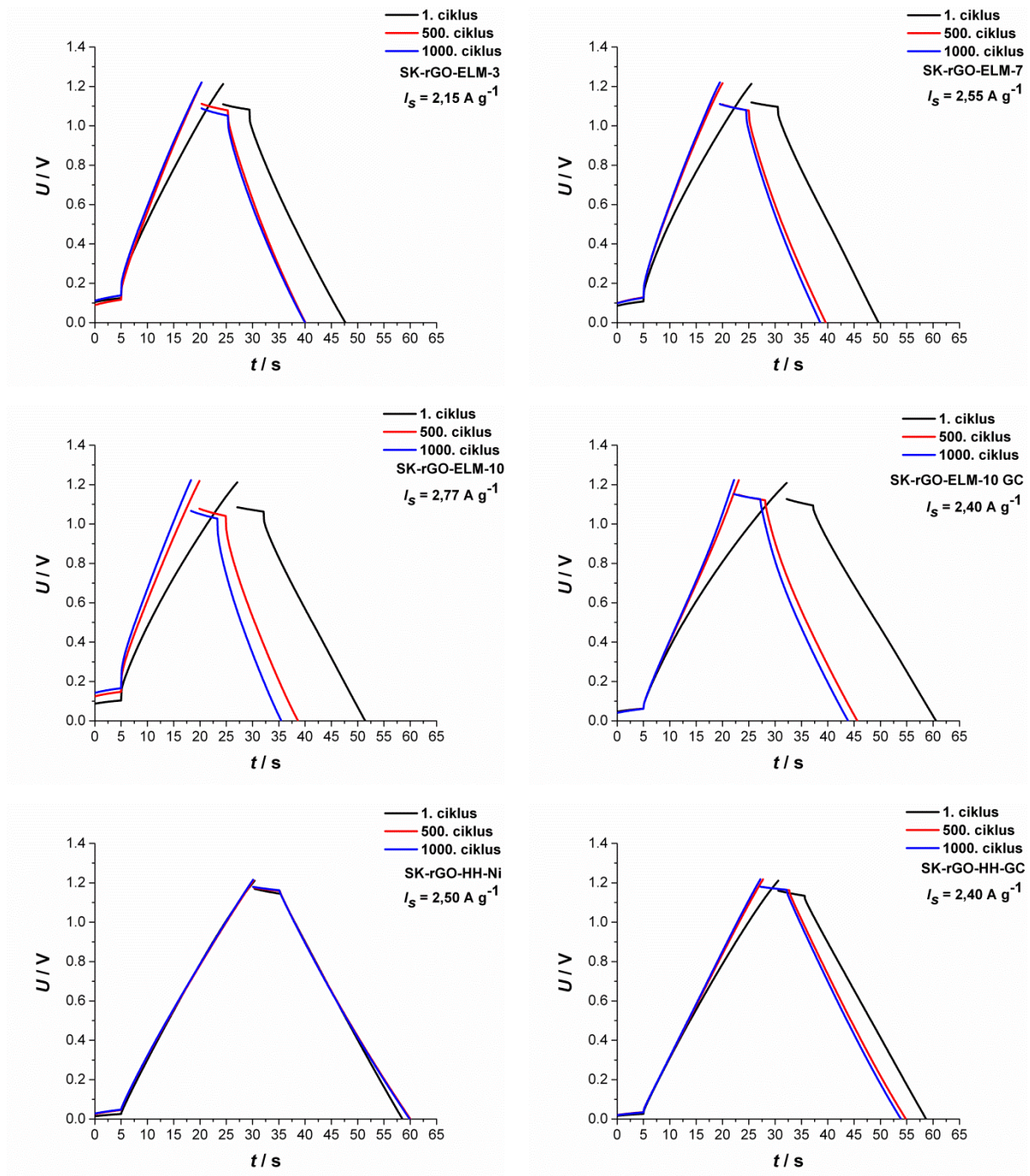
**Slika 4.26.** a) Ciklički voltamogrami zabilježeni za različite SK-rGO-ELM superkondenzatore sastavljene koristeći strujne podloge od Ni u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  
 b) Nyquistovi dijagrami i c) Bodeovi dijagrami



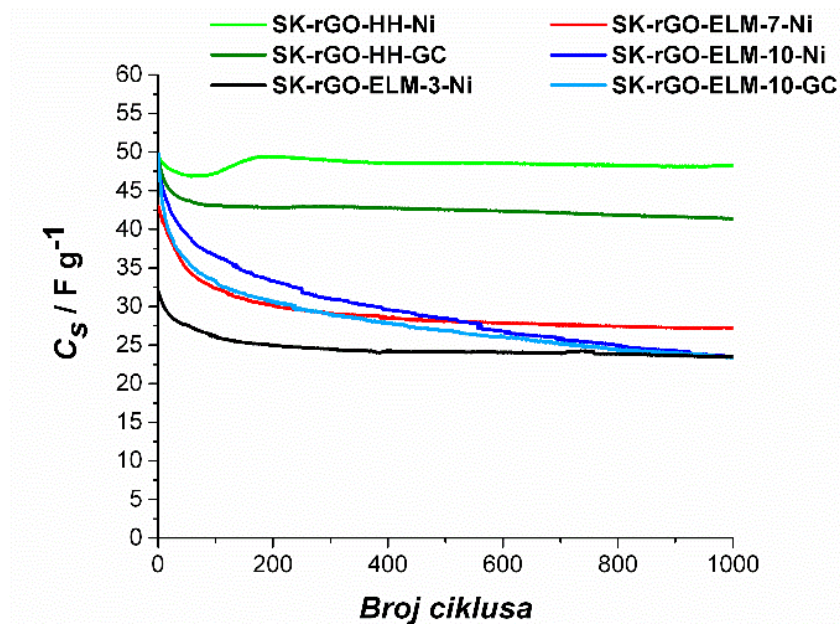
**Slika 4.27.** a) Ciklički voltamogrami superkondenzatora sastavljenog od rGO-ELM-10 hidrogela na strujnoj podlozi od GC u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , b) Nyquistovi dijagrami i c) Bodeovi dijagrami

*Slika 4.27. a* prikazuje cikličke voltamograme i impedancijske spektre zabilježene SK-rGO-ELM-10 superkondenzatora sastavljenog uz strujnu podlogu od GC. Vrijednost struje konstantna je prije i nakon 1000. ciklusa ispitivanja i približno je konstantna u rasponu napona od  $-0,5 \text{ V} - 0,5 \text{ V}$  s izraženim trendom rasta pri većim naponima. Na *slici 4.27. b* prikazan je Nyquistov dijagram zabilježen za kondenzator SK-rGO-ELM-10 koji pri niskim frekvencijama prikazuje kapacitivno ponašanje, a u području visokih frekvencija zabilježene su otporne komponente koje ukazuju na prisustvo otpora,  $R_{\text{ESR}}$  (zbroj otpora elektrolita  $R_{\text{el}}$  i kontaktnog otpora  $R_{\text{k}}$ ). Nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja dolazi do povećanje vrijednosti serijskog otpora,  $R_{\text{ESR}}$ . Zabilježen je pad vrijednosti kapacitivne komponente impedancije nakon 1000 ciklusa. U Bodeovim prikazanim na *slici 4.27. b* vidljiv je pad impedancije i povećanje vrijednosti faznog kuta u niskofrekventnom području nakon 1000 ciklusa.

Na *slici 4.28.* prikazani su rezultati mjerenja ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj struji punjenja/pražnjenja kondenzatora do napona od  $1,2 \text{ V}$  gdje je zabilježena gotovo linearna ovisnost kod rGO-ELM uzoraka i u potpunosti linearna ovisnost kod rGO-HH uzoraka. Iz dobivenih krivulja izračunat je specifični kapacitet prema metodi prikazanoj u *poglavlju 2.4.2.*

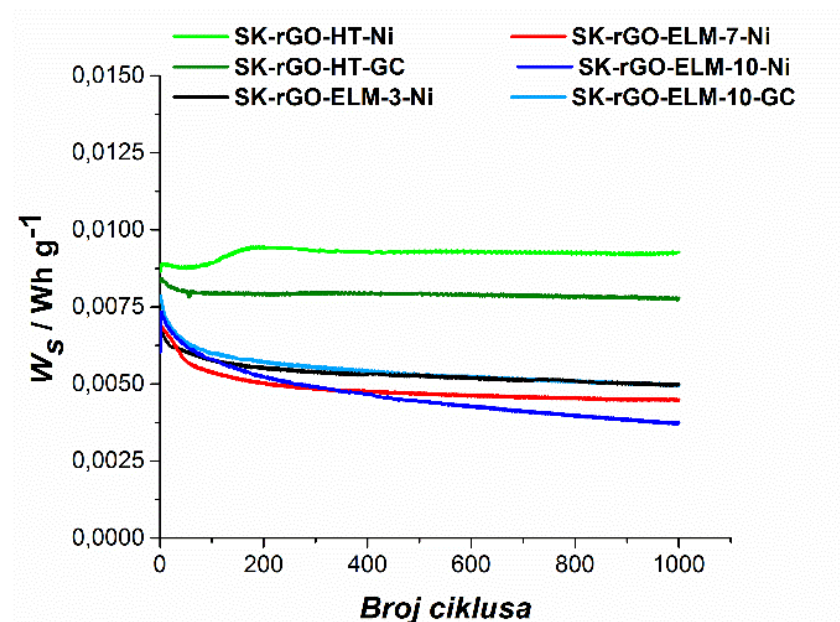


**Slika 4.28.** Krivulje punjenja/praznjenja zabilježene tijekom 1., 500. i 1000. ciklusa za superkondenzatore pripravljene od različitih hidrogelova rGO-HH i rGO-ELM



**Slika 4.29.** Ovisnost kapaciteta superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja

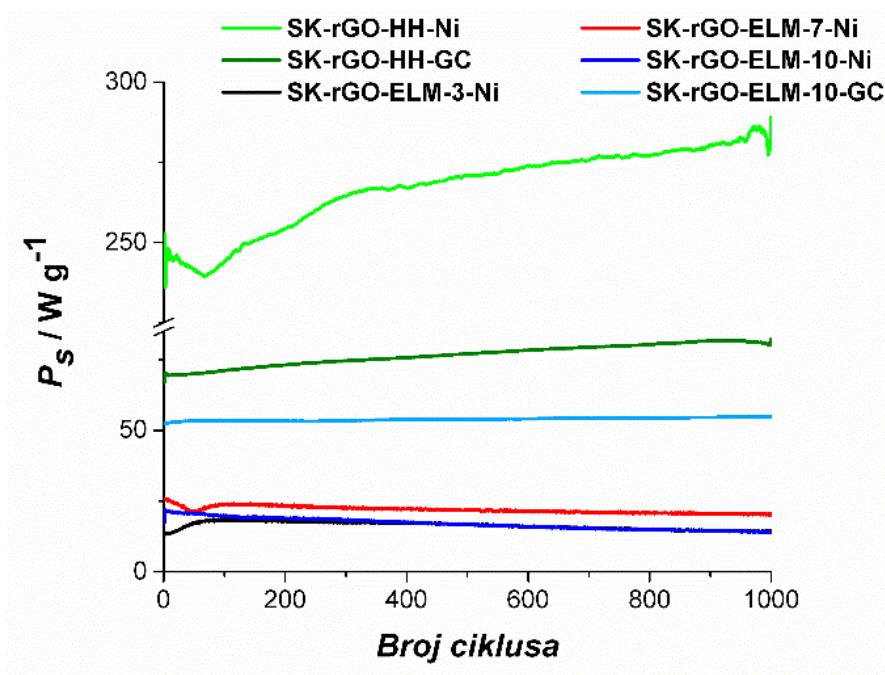
Slika 4.29. prikazuje ovisnosti kapaciteta superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja gdje je izražena stabilnost vrijednosti kapaciteta za SK-rGO-HH superkondenzator koja iznosi 40 – 50 F g<sup>-1</sup>. Kod svih SK-rGO-ELM superkondenzatora u početku ispitivanja zabilježene su vrijednosti specifičnog kapaciteta između 30 – 50 F g<sup>-1</sup>, ali je daljnjim ispitivanjima zabilježeno kontinuirano smanjenje specifičnog kapaciteta superkondenzatora.



**Slika 4.30.** Ovisnost specifične energije superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja

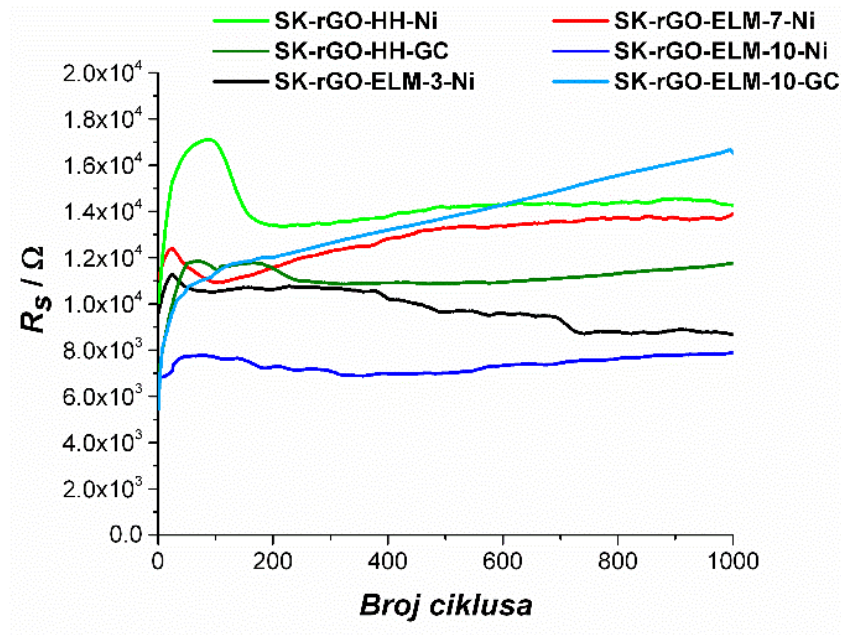
*Slika 4.30.* prikazuje vrijednosti izmjerenih specifičnih energija za sastavljene kondenzatore. Energija je veća u slučaju SK-rGO-HH superkondenzatora. Kod SK-rGO-ELM kondenzatora, zabilježen je pad specifične energije s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Kod SK-rGO-HH specifična energija blago naraste s porastom ciklusa što je u skladu sa vrijednostima otpora samopražnjenja.

*Slika 4.31.* prikazuje specifične snage izmjerene za sastavljene superkondenzatore. Vrijednost specifične snage je u slučaju SK-rGO-HH veća nego kod SK-rGO-ELM te s vremenom specifična snaga raste tako da je u 1000. ciklusu zabilježena veća specifična snaga kod SK-rGO-HH kondenzatora na Ni podlozi u odnosu na GC podlogu. Kod SK-rGO-ELM zabilježen je blagi pad specifične snage s brojem ciklusa i on je najizraženiji kod SK-rGO-ELM-10 kondenzatora na Ni podlozi.

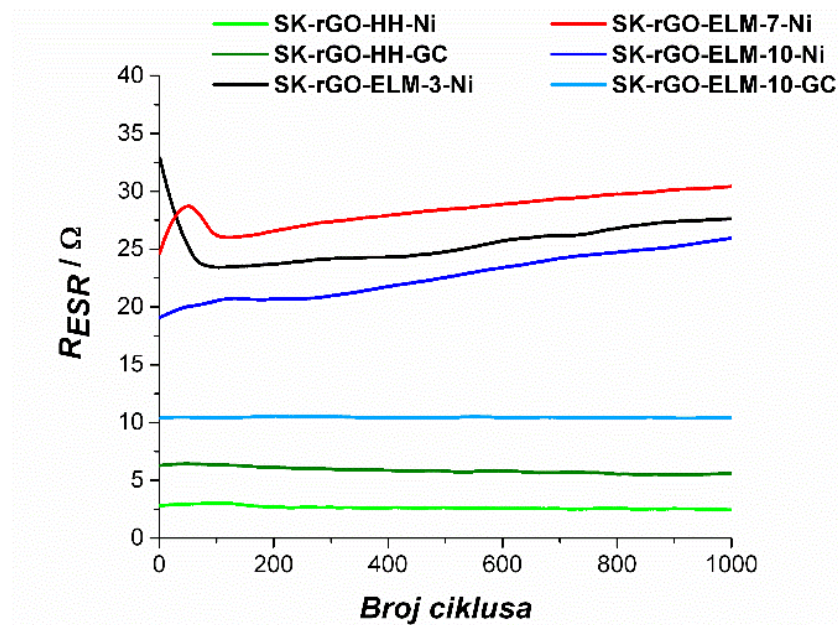


*Slika 4.31.* Ovisnost specifične snage superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja

*Slika 4.32.* prikazuje ovisnost otpora samopražnjenja o broju ciklusa punjenja/pražnjenja. Najviši otpor samopražnjenja zabilježen je za SK-rGO-HH dok je najmanji zabilježen za SK-rGO-ELM-10 i SK-rGO-ELM-3. Po iznosu je otpor samopražnjenja kod i SK-rGO-HH uzoraka dvostruko viši što ukazuje da i SK-rGO-ELM lako gube naboj kod otvorenog kruga nakon postizanja nominalnog napona od 1,2 V.



**Slika 4.32.** Prikaz otpora samopražnjenja  $R_s$  superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja

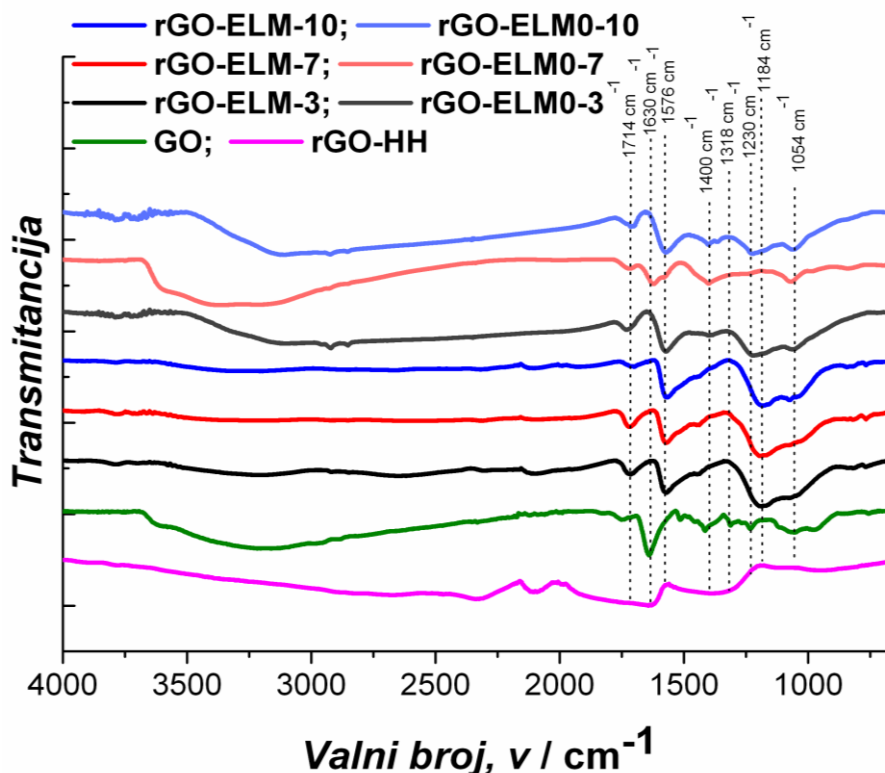


**Slika 4.33.** Prikaz ukupnog serijskog otpora  $R_{ESR}$  tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora

Iz prikaza ovisnosti  $R_{ESR}$  superkondenzatora o broju ciklusa (slika 4.33) vidljiv je viši ukupni otpor zabilježen za SK-rGO-ELM u odnosu na SK-rGO-HH superkondenzatore te je on najviši kod SK-rGO-ELM-7 a najniži kod SK-rGO-ELM-10. Isto tako se uočava da je otpor SK-rGO-HH konstantan s izraženim blagim padom, do vrijednosti od oko  $2 \Omega$  na Ni podlozi i  $7 \Omega$  na GC podlozi s povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja.

### 4.3.3. Spektroskopska karakterizacija uzoraka rGO- ELM i rGO-HH

U FTIR spektru GO-H (*Slika 4.34*) uočava se više karakterističnih apsorpcijskih vrpca. Široka apsorpcijska vrpca u području spektra od  $3000 - 3650 \text{ cm}^{-1}$  rezultat je rastezne vibracije hidroksilne skupine (-OH) što dokazuje njezinu prisutnost u uzorcima GO i uzorcima reduciranim bez ELM. Karakteristična vrpca na  $1724 \text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji karbonilnih skupina (C=O), dok na  $1630 \text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji C=C skupina u blizini kisikovih funkcijskih skupina odnosno nesimetričnim C=C vibracijama. Rastezne vibracije -C-O veza uzrokuju apsorpcijske maksimume u obliku dubleta u području  $950 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ . Karakteristični vrhovi za -C-O skupinu ukazuju na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO. Vrpca na  $1395 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična je za etere.



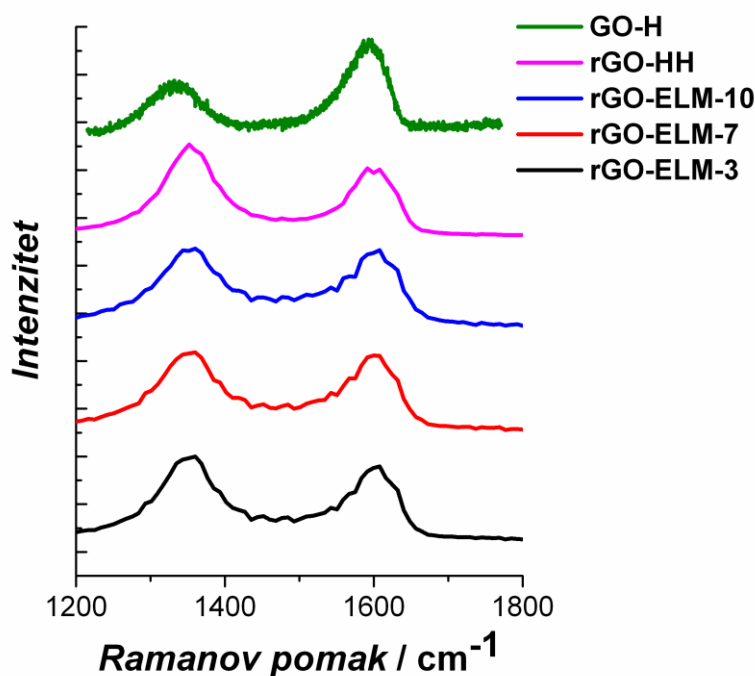
*Slika 4.34.* FTIR spektar zabilježen za uzorke GO-H, rGO-HH i rGO-ELM i rGO-ELM0

Široki apsorpcijski maksimum u području spektra od  $3000 - 3650 \text{ cm}^{-1}$  u spektrima uzoraka rGO-HH i rGO-ELM pokazuje značajno smanjenje što bi moglo značiti da su prilikom sinteze uklonjene skupine fenola, alkohola i vode vezane za GO. Apсорpcijska vrpca kod  $1730 \text{ cm}^{-1}$  odnosi se na vibracije (-C=O) u karboksilnim skupinama te nije zabilježena kod rGO-HH uzorka što bi moglo značiti da su u procesu uklonjene karboksilne skupine. Kod uzorka rGO-



ELM i rGO-0ELM ista vrpca je prisutna nakon procesa redukcije te je smanjenog intenziteta kod rGO-ELM-10 uzorka. Rastezne vibracije karakteristične za asimetrična istezanja C=C veze javljaju se u području  $1600 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpce zabilježene kod  $1580 \text{ cm}^{-1}$  za rGO-ELM uzoraka odgovaraju C=C vezama unutar strukture rGO što je zabilježeno i u slučaju rGO-ELM0-3 i rGO-ELM0-7 uzoraka. Javlja se vrpca na  $1400 \text{ cm}^{-1}$  kao i kod GO što odgovara eterima, ali je ona u uzorcima reduciranih uz ELM značajno manje izražena nego u spektru GO i rGO-ELM0 uzoraka. Vrpce u području oko  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  odnose se na C-O vezu kod rGO uzoraka jače su izražene nakon redukcije što bi potencijalno značilo da se procesom ne uklanjaju sve funkcijske skupine.

### Ramanova analiza uzoraka GO i rGO-ELM



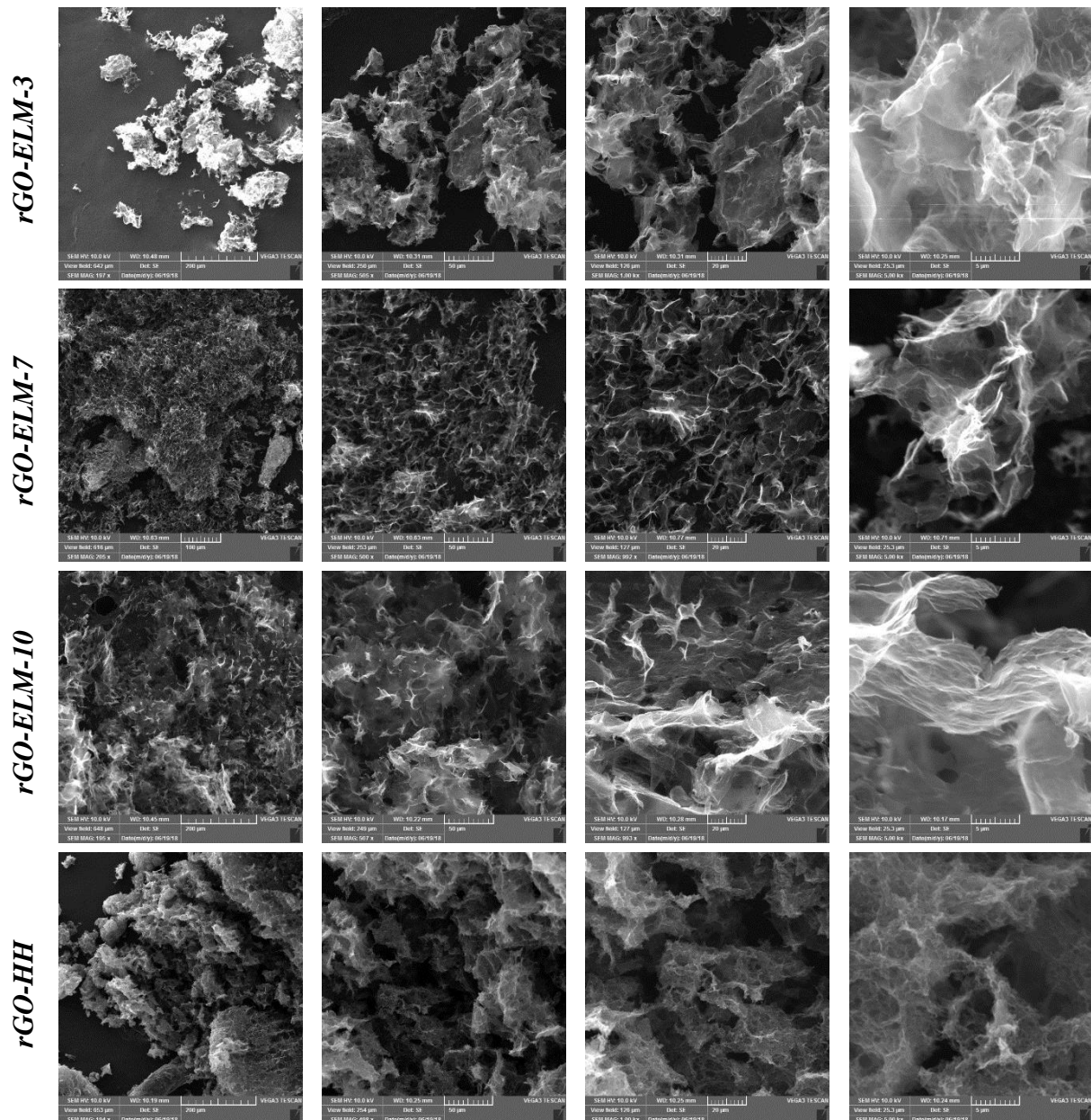
**Slika 4.35.** Raman analiza uzoraka rGO-ELM-3, rGO-ELM-7, rGO-ELM-10 i rGO-HH

**Slika 4.35.** prikazuje Ramanove spektre dobivene za uzorke rGO-HH, rGO-ELM-3, rGO-ELM-7, rGO-ELM-10. Karakteristična G ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) i D ( $1340 \text{ cm}^{-1}$ ) vrpca zabilježene su u svim uzorcima. U svim rGO uzorcima došlo je do porasta D vrpce u odnosu na GO-H uzorak.

**Tablica 4.18.** Izračunate vrijednosti  $I_D/I_G$  omjera iz Ramanovih spektara uzoraka GO-H, rGO-ELM-3, rGO-ELM-7 i rGO-ELM-10

Uzorak	GO-H	rGO-ELM-3	rGO-ELM-7	rGO-ELM-10	rGO-HH
$I_D/I_G$	0,64	1,35	1,29	1,12	1,62

## Mikroskopska analiza uzoraka rGO-HH i rGO-ELM hidrogelova



Slika 4.36. SEM analiza uzoraka rGO-ELM-3, rGO-ELM-7, rGO-ELM-10 i rGO-HH

S ciljem određivanja utjecaja ELM i pH vrijednosti u procesu redukcije na morfologiju i veličinu listova rGO, uzorci hidrogelova su liofilizirani te podvrgnuti analizi skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Na slici 4.36 prikazana je morfologija liofiliziranih hidrogelova gdje je vidljiva porozna struktura materijala. Primjećuje se da je aglomeracija listova rGO najizraženija kod uzorka rGO-ELM-3, a najmanja kod uzorka rGO-ELM-10 što se može objasniti činjenicom da pri lužnatim uvjetima redukcije, djelovanje negativnog naboja na listovima uzrokuje odbojne sile između listova rGO što smanjuje utjecaj aglomeracije listova.

Također, uočava se smanjenje listova rGO sa smanjenjem pH vrijednosti. Na mikrofotografiji uzorka rGO-ELM-3 vidljivi su agregati te su dobiveni listovi manjih dimenzija u odnosu na uzorke rGO-ELM-7 i rGO-ELM-10 dobivene pri višim pH vrijednostima. Na mikrofotografiji rGO-HH uzorka uočava se pojava rupa u strukturi listova što govori da se pri redukciji hidrazinom stvaraju defekti u strukturi rGO što je također potvrđeno mjerenjima Ramanovih spektara.

### **Mjerenje elektronske provodnosti uzoraka rGO-HH i rGO-ELM**

U svrhu određivanja elektronske provodnosti, priređeni filmovi iz hidrogelova rGO-HH i rGO-ELM podvrgnuti su mjerenju metodom s četiri točke.

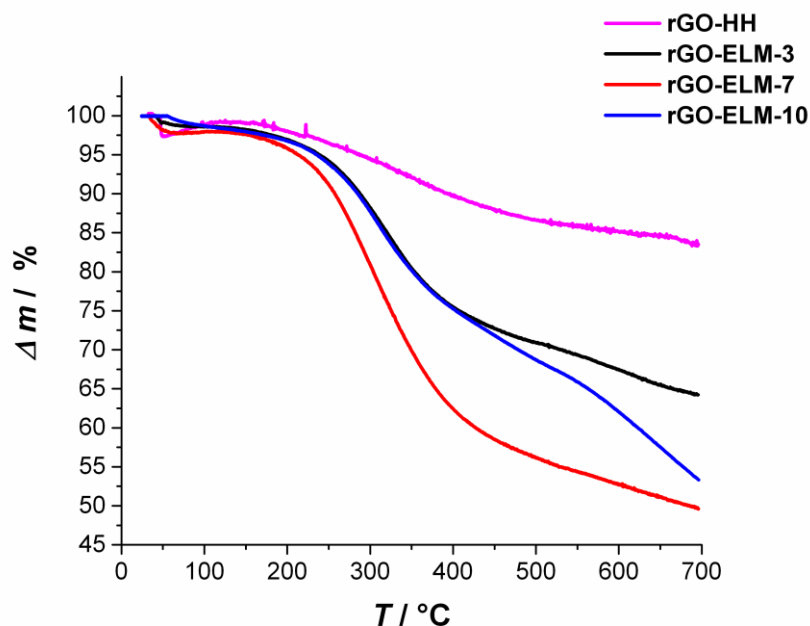
**Tablica 4.19.** Vrijednosti elektronske provodnosti određene na temelju mjerenje metodom četiri točke za uzorke rGO-HH, rGO-ELM-3, rGO-ELM-7, rGO-ELM-10

<b>Uzorak</b>	<b><math>R / \Omega</math></b>	<b><math>d / \mu\text{m}</math></b>	<b><math>\chi / \text{S cm}^{-1}</math></b>
<b>rGO-HH</b>	1,968	41	27,35
<b>rGO-ELM-3</b>	512,08	13	0,32
<b>rGO-ELM-7</b>	565,36	5	0,78
<b>rGO-ELM-10</b>	319,32	6	1,15
<b>rGO-ELM0-3</b>	2940	12	0,063
<b>rGO-ELM0-7</b>	3646	28	0,0022
<b>rGO-ELM0-10</b>	157000	18	0,00078

Iz rezultata mjerenja elektronske provodnosti metodom četiri točke prikazanih u *tablici 4.19.* Vidljivo je da je najviša električna provodnost izmjerena kod uzorka rGO-HH te da je ona znatno niža u uzorcima reduciranim uz ELM. Najviša električna provodnost kod uzoraka reduciranih uz ELM zabilježena je kod rGO-ELM-10 uzorka što se može pripisati manjem udjelu defekata u strukturi materijala što je potvrđeno Ramanovom spektroskopijom. Niže vrijednosti električne provodnosti zabilježene su kod uzorka rGO-ELM-7 i najniže kod uzorka rGO-ELM-3. Snižavanjem pH prilikom redukcije dolazi do ugradnje sve većeg broja defekata u strukturu rGO. Prema TGA analizi najbolje je reduciran uzorak pri pH = 3 pa bi se očekivala najveća električna provodnost međutim prisutnost defekata znatno smanjuje električna provodnost u tim materijalima. Kod uzoraka kod kojih nije korišten reducens u izmjerene su elektronske provodnosti manje do 1000 puta u odnosu na uzorke reducirane u

prisustvu ELM. Najviša električna provodnost u tom slučaju izmjerena je kod uzorka rGO-ELM0-3 dok je najniža izmjerena kod rGO-ELM0-10 uzorka što je u suprotnosti s trendom zabilježen za redukciju u prisustvu ELM.

### Termogravimetrijska analiza uzoraka GO i rGO-ELM

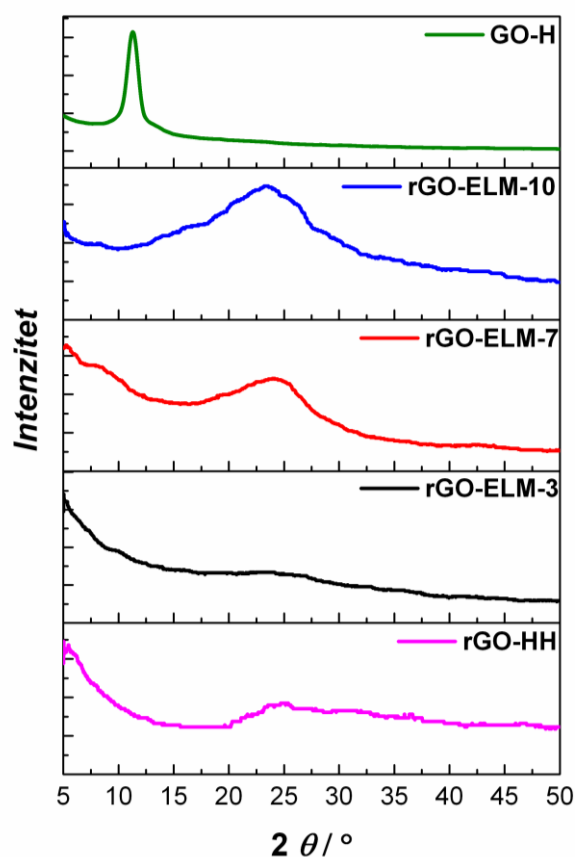


**Slika 4.37.** Krivulja gubitka mase izmjerena termogravimetrijskom analizom pri brzini zagrijavanja od 10 °C u minuti u području temperatura od 25 – 700 °C

Termogravimetrijskom analizom u internoj atmosferi određen je gubitak mase pri zagrijavanju uzoraka rGO-HH, rGO-ELM-3, rGO-ELM-7 i rGO-ELM-10 što je prikazano na **slici 4.37**. Pri početku zagrijavanja u području do 100 °C primjetan je pad mase kod svih uzorka te je on najizraženiji za uzorak rGO-ELM-7. Daljnjim zagrijavanjem do 200 °C gubi se strukturalna voda dok je nakon temperature od 220 °C priječen značajniji pad mase kod svih uzoraka do 400 °C nakon čega je trend gubitka mase smanjen. Konačni gubitak mase kod temperature 700 °C je 50 % za uzorak rGO-ELM-7, 47 % za uzorak rGO-ELM-10 i 36 % za uzorak rGO-ELM-3. Najmanja promjena mase s zagrijavanjem dobivena je za rGO-HH uzorak i iznosi 16 %. Rezultati TGA analize ukazuju na stupanj redukcije rGO uzoraka što je dodatno potvrđeno SEM mikroskopijom i Ramanovom spektroskopijom. Uzorak dobiven pri pH = 3 znatnije je aglomeriran u odnosu na uzorke dobivene pri pH = 7 i pH = 10 i u strukturi sadrži više defekata što govori da je pri tim uvjetima stupanj redukcije najviši.

**Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka GO i rGO-ELM**

Difraktogrami zabilježeni za uzorke GO-H, rGO-HH i rGO-ELM prikazani su na slici 4.38. Iz difraktograma zabilježenog za GO-H zabilježen nestanak difrakcijskog maksimuma karakterističnog za GO te se pojavljuje novi difrakcijski maksimum pri višim kutevima difrakcije između  $23,60 - 25,20^\circ$  što dokazuje uspješnu redukciju i slaganje strukture GO.



**Slika 4.38.** Prikaz difraktograma zabilježenih za GO-H, rGO-ELM i rGO-HH uzorak.

**Tablica 4.20.** Parametri rešetke izračunati na temelju difraktograma uzoraka za rGO-ELM i rGO-HH.

Uzorak	Kut difrakcije $2\theta / ^\circ$	Razmak ekvidistantnih ploha $d / \text{Å}$
GO-H	10,40	8,54
rGO-ELM-10	23,60	3,84
rGO-ELM-7	24,28	3,75
rGO-ELM-3	24,84	3,66
rGO-HH	25,20	3,61

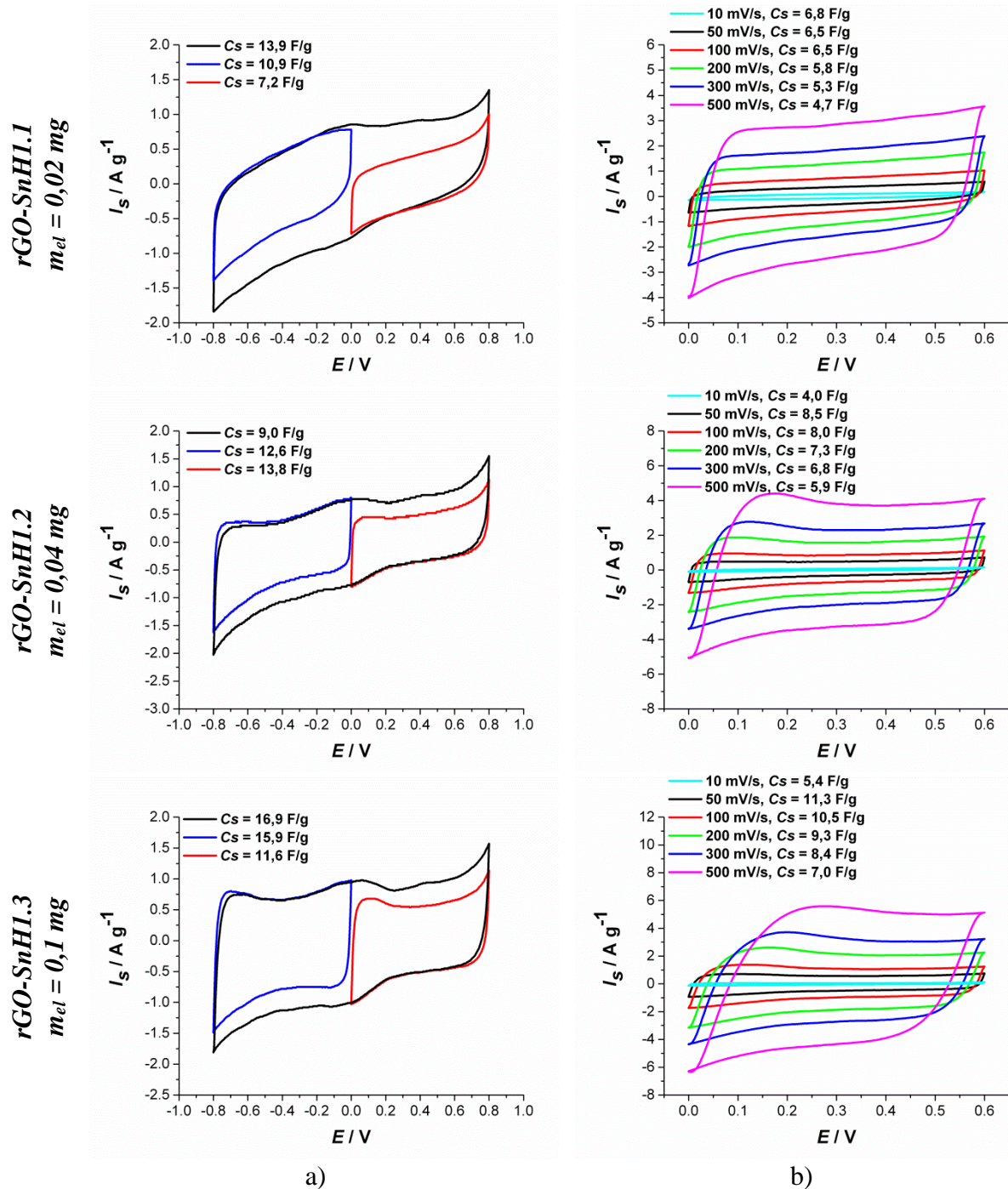
## 4.4. Karakterizacija kompozita rGO-SnH

Jedan od ciljeva ovog rada bila je simultano provođenje redukcije grafenova oksida (GO-H) te sinteza kompozita grafena i SnO<sub>2</sub> kako bi se dobio kompozitni materijal koji je moguće primijeniti u superkondenzatorima. Hidrotermalna sinteza kompozita rGO-SnH1, rGO-SnH2 i rGO-SnH3 provedena je koristeći različite procedure. Kompoziti rGO-SnM1 i rGO-SnM2 priređeni su na različite načine uz hidrotermalnu sintezu potpomognutu mikrovalnim zračenjem. Korištene su različite koncentracije prekursora SnCl<sub>2</sub>, od 5 – 25 mmol dm<sup>-3</sup> te konstantna koncentracija GO-H,  $\gamma = 4 \text{ mg ml}^{-1}$ .

Elektrokemijska karakterizacija elektroda pripremljene od dobivenog kompozitnog materijala provedena metodom cikličke voltametrije i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Strukturna karakterizacija kompozita provedena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala (FTIR) i termogravimetrijskom analizom (TGA).

### 4.4.1. Elektrokemijska karakterizacija rGO-SnH elektroda

Na *slici 4.39* prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO-SnH1 uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od -0,8 V – 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. U polaznom i povratnom dijelu voltamograma za elektrodu s najmanjom masom uzorka vidljiv je kontinuirani porast struje odnosno loša reverzibilnost odziva. Kako raste količina nanesenog uzorka promjene struje su manje s time da je formiran anodni strujni vrh kod potencijala -0,8 V te anodni i katodni strujni vrh kod potencijala 0 V. Kod potencijala pozitivnijih od 0,6 V raste anodna struja dok kod potencijala negativniji od -0,6 V raste katodna struja. Iz iznosa struje tijekom polarizacije zabilježenih u cikličkom voltamogramu i mase ispitanog uzorka moguće je odrediti vrijednosti specifičnih kapaciteta. Tako je dobiveno da specifični kapacitet značajno ne ovisi o debljini sloja već je on u granicama vrijednosti od 14 – 17 F g<sup>-1</sup> u širokom području potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. Ciklički voltamogrami zabilježeni u području potencijala 0 – 0,6 V pri različitim brzinama promjene potencijala (*slika 4.39. b*) pokazuju dobru reverzibilnost sustava. Reverzibilnost sustava smanjuje se povećanjem brzine polarizacije kod svih uzoraka, ali je ona najviše narušena kod najdebljeg sloja.



**Slika 4.39.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO-SnH1 s različitim masama uzorka  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $v=50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

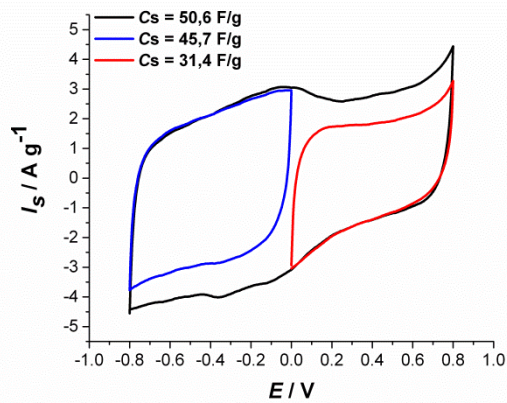
**Tablica 4.21.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (slika 4.39) koji su zabilježeni uz različite brzine promjene potencijala i u različitom području potencijala za uzorak rGO-SnH1.

Brzina promjene potencijala $v / V s^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet, $C_s / F g^{-1}$		
		$m_{el} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{el} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	6,8	4,0	5,4
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	6,5	8,5	11,3
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	6,5	8,0	10,5
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	5,8	7,3	9,3
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	5,3	6,8	8,4
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	4,7	5,9	7,0
<b>0,05</b>	-0,8 – 0,8 V	13,9	13,8	16,9
<b>0,05</b>	-0,8 – 0 V	10,9	12,6	15,9
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	7,2	9,0	11,6

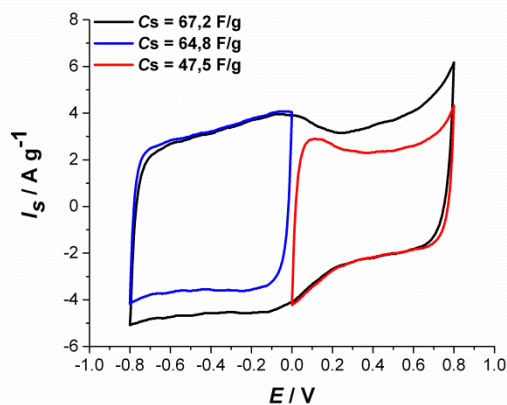
Na slici 4.40 prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO-SnH2 uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od - 0,8 V – 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. Uočava se da su struje u području potencijala negativnijih od 0 V veće u odnosu na struje u području potencijala iznad 0 V. Kod potencijala 0 V formiran je strujni vrh, a kod potencijal pozitivnijih od 0,6 V uočava se porast anodne struje. S povećanjem količine uzorka na elektrodi dobiveni odziv je reverzibilniji što se uočava po tome jer se anodni i katodni odziv počinju ponašati kao predmet i zrcalna slika. Tako je dobiveno da specifični kapacitet u maloj mjeri ovisi o debljini sloja te je on u granicama vrijednosti od 50,6 – 67,2 F g<sup>-1</sup> u širokom području potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. Ciklički voltamogrami zabilježeni u području potencijala 0 – 0,6 V pri različitim brzinama promjene potencijala (slika 4.40. b) pokazuju dobru reverzibilnost sustava. Reverzibilnost sustava smanjuje se povećanjem brzine polarizacije kod svih uzoraka, ali je ona najviše narušena kod najdebljeg sloja.



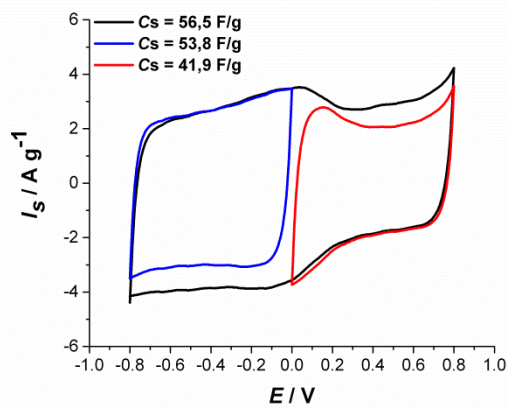
**rGO-SnH2.1**  
 $m_{el} = 0,02 \text{ mg}$



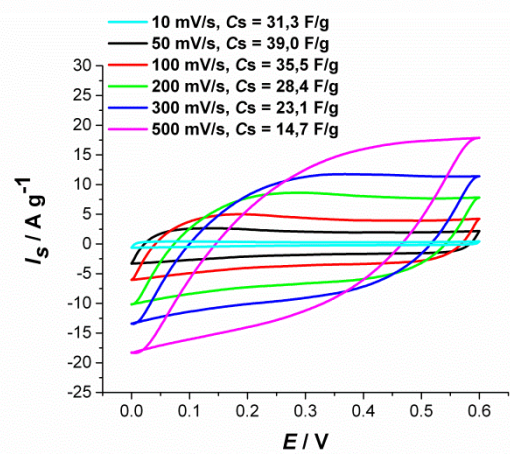
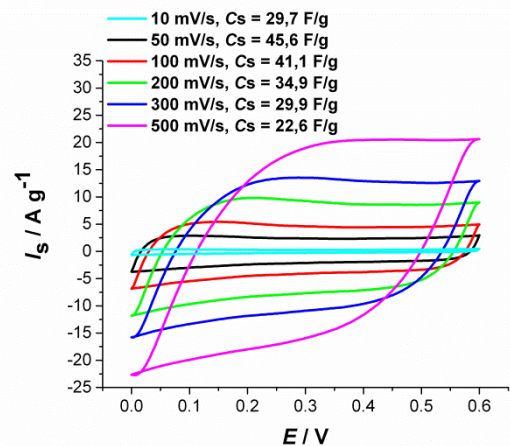
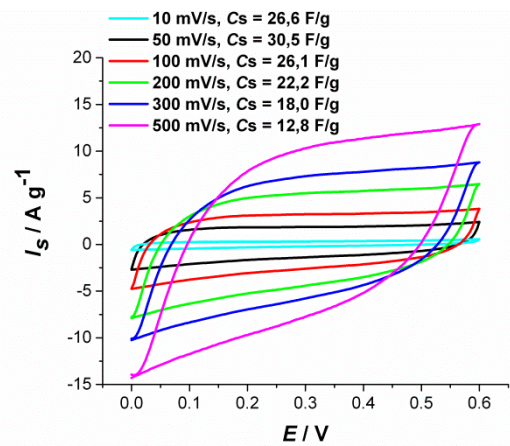
**rGO-SnH2.2**  
 $m_{el} = 0,04 \text{ mg}$



**rGO-SnH2.3**  
 $m_{el} = 0,1 \text{ mg}$



a)



b)

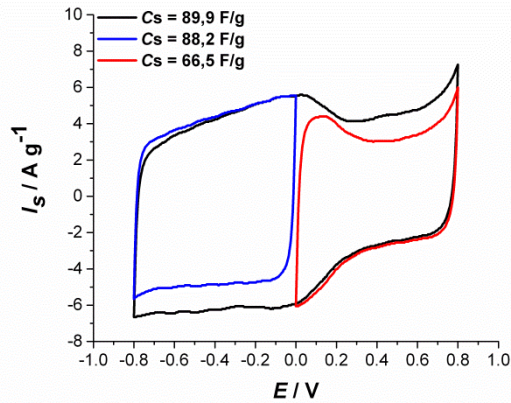
**Slika 4.40.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-SnH2 s različitim masama uzorka u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $v=50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.22.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (*slika 4.40.*) koji su zabilježeni uz različite brzine promjene potencijala i u različitom području potencijala za uzorak rGO-SnH<sub>2</sub>.

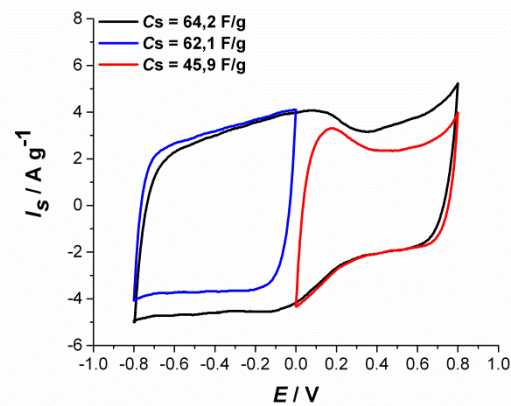
Brzina promjene potencijala $v / \text{V s}^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet, $C_s / \text{F g}^{-1}$		
		$m_{\text{el}} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{\text{el}} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{\text{el}} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	26,6	29,7	31,3
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	30,5	45,6	39,0
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	26,1	41,1	35,5
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	22,2	34,9	28,4
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	18,0	29,9	23,1
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	12,8	22,6	14,7
<b>0,05</b>	-0,8 – 0,8 V	50,6	67,2	56,5
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	31,4	47,5	41,9
<b>0,05</b>	-0,8 – 0V	45,7	64,8	53,8

Na slici 4.41 prikazani su ciklički voltamogrami elektroda s različitim masama rGO-SnH<sub>3</sub> uzorka. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala od -0,8 V – 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. U polaznom dijelu voltamograma najtanjeg uzorka vidljiv je kontinuirani porast struja u negativnom smjeru voltamograma. Konstantne struje u negativnom djelu voltamograma registrirane su kod svih uzoraka. Tijekom anodne polarizacije kod -0,2 – 0,2 V pojavljuje se reverzibilni strujni vrh. nakon čega struja pada u anodnom dijelu te nakon 0,2 V opet počinje rasti prema 0,8 V. Reverzibilnost registriranog strujnog vrha narušava se s porastom debljine sloja. Elektroda s najmanjom masom pokazuje reverzibilnije ponašanje u odnosu na deblje slojeve. Također, što je masa uzorka manja zabilježene su više specifične vrijednosti struje. Tako je dobiveno da specifični kapacitet u velikoj mjeri ovisi o debljini sloja te je on u granicama vrijednosti od 50 – 90 F g<sup>-1</sup> u širokom području potencijala pri brzini promjene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>. Ciklički voltamogrami zabilježeni u području potencijala 0 – 0,6 V pri različitim brzinama promjene potencijala (*slika 4.41. b*) pokazuju dobru reverzibilnost sustava. Reverzibilnost sustava smanjuje se povećanjem brzine polarizacije kod svih slojeva te je ona također narušena kod najdebljeg sloja.

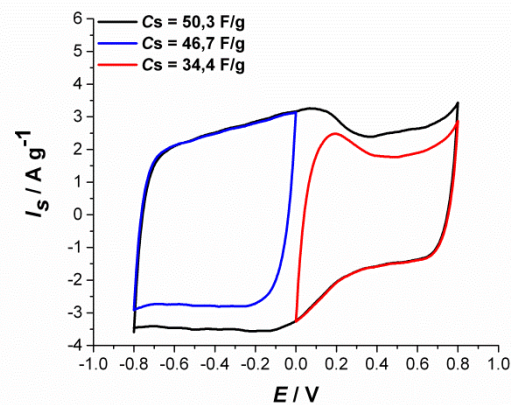
rGO-SnH3.1  
 $m_{el} = 0,02 \text{ mg}$



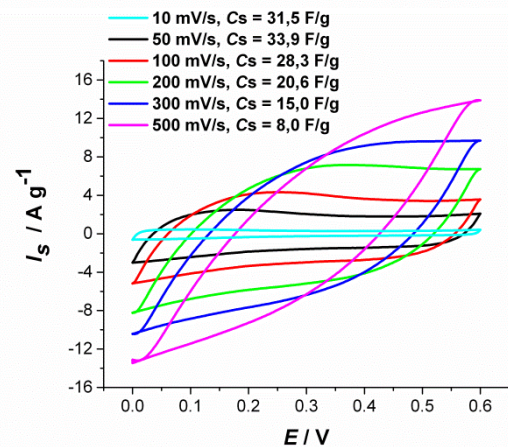
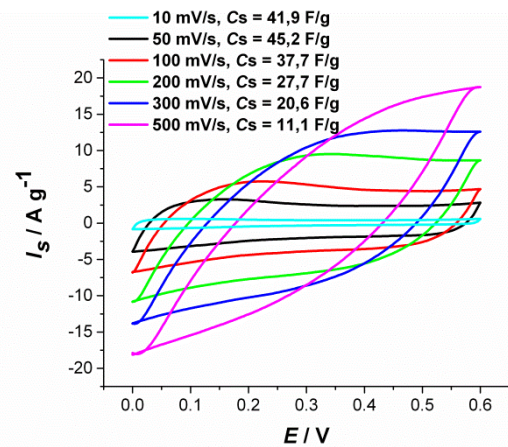
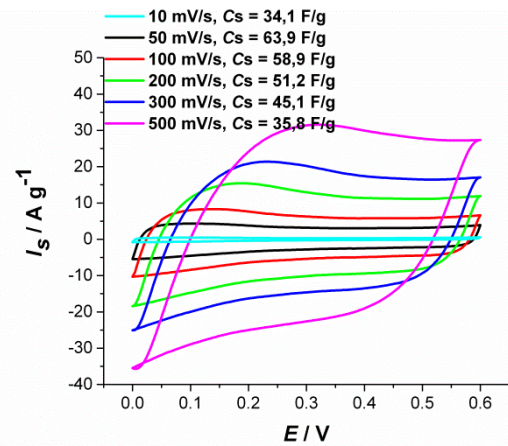
rGO-SnH3.2  
 $m_{el} = 0,04 \text{ mg}$



rGO-SnH3.3  
 $m_{el} = 0,1 \text{ mg}$



a)



b)

**Slika 4.41.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu rGO-SnH3 s različitim masama uzorka u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ; a) unutar različitih granica potencijala uz  $v=50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) za različite brzine promjene potencijala.

**Tablica 4.23.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz cikličkih voltamograma (slika 4.41.) koji su zabilježeni uz različite brzina promjene potencijala  $\nu$  i u različitom području potencijala za uzorak rGO-SnH<sub>3</sub>.

Brzina promjene potencijala $\nu / \text{V s}^{-1}$	Područje potencijala prema ZKE	Specifični kapacitet, $C_s / \text{F g}^{-1}$		
		$m_{\text{el}} = 0,02 \text{ mg}$	$m_{\text{el}} = 0,04 \text{ mg}$	$m_{\text{el}} = 0,1 \text{ mg}$
<b>0,01</b>	0 – 0,6 V	34,1	41,9	31,5
<b>0,05</b>	0 – 0,6 V	63,9	45,2	33,9
<b>0,1</b>	0 – 0,6 V	58,9	37,7	28,3
<b>0,2</b>	0 – 0,6 V	51,2	27,7	20,6
<b>0,3</b>	0 – 0,6 V	45,1	20,6	15,0
<b>0,5</b>	0 – 0,6 V	35,8	11,1	8,0
<b>0,05</b>	-0,8 – 0,8 V	89,9	64,2	50,3
<b>0,05</b>	-0,8 – 0 V	88,2	45,9	34,4
<b>0,05</b>	0 – 0,8 V	66,5	62,1	46,7

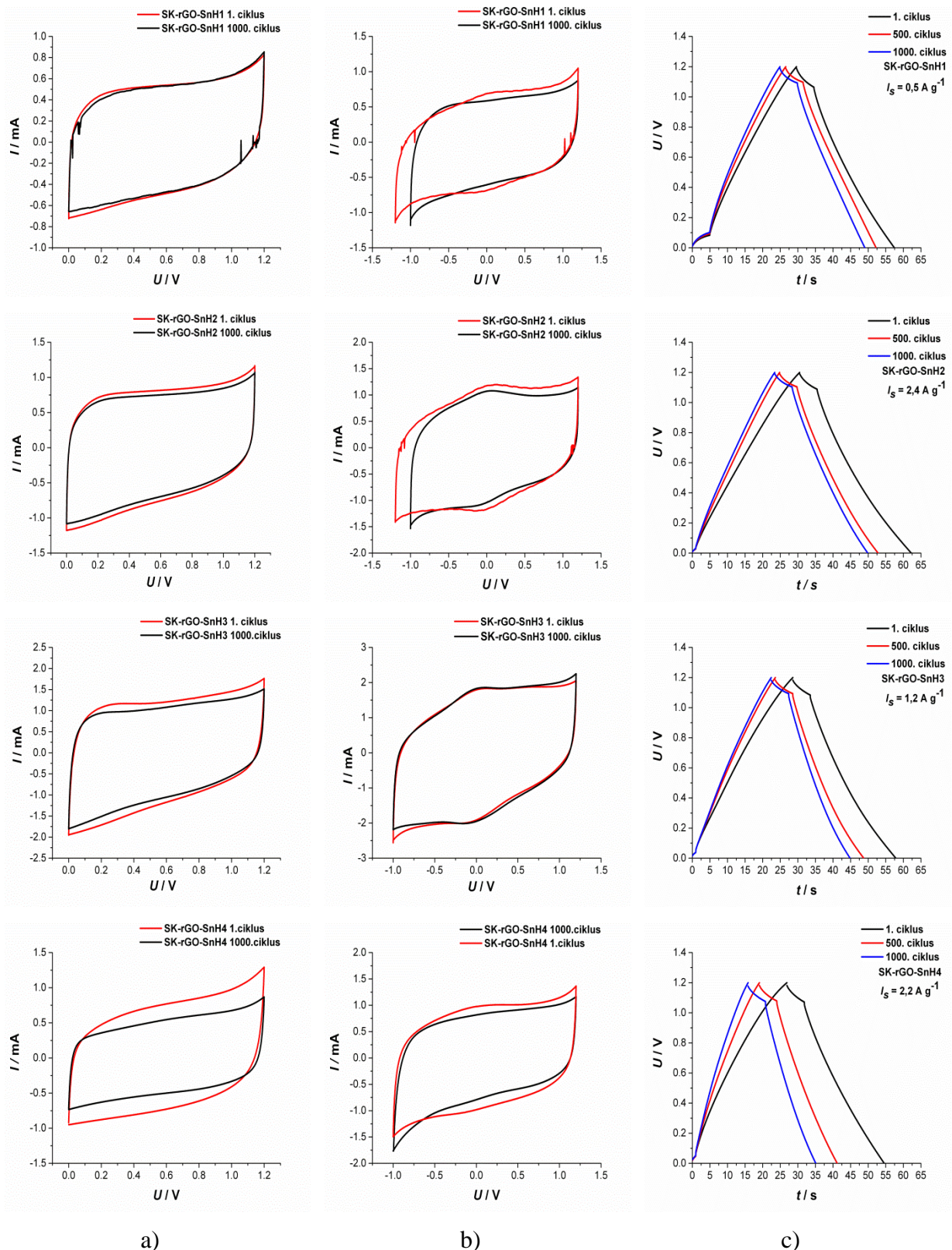
#### 4.4.2. Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora priređenih iz rGO-SnH hidrogelova

Ciklički voltamogrami prikazani na slici 4.42. a zabilježeni su prije i nakon ispitivanja u superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Pad kapacitivnih struja nakon punjenja/pražnjenja najmanje je izražen za SK-rGO-H1 i to u polaznom dijelu voltamograma pri niskim naponima, dok je najviše izražen kod SK-rGO-H4 superkondenzatora. Prilikom ispitivanja SK-rGO-SnH2 i SK-rGO-SnH3 zabilježen je slabi pad kapacitivnih struja. Prilikom ispitivanja u širokom području napona, pad kapacitivnih struja je zabilježen za sve kondenzatore. Smanjenje vremena potrebno za punjenje/pražnjenje superkondenzatora do  $U = 1,2$  V smanjuje se kod svih superkondenzatora te je to najizraženije kod SK-rGO-SnH4 dok je kod SK-rGO-SnH1 najmanje izraženo. SK-rGO-SnH3 i SK-rGO-SnH2 pokazuju slična vremena potrebna za postizanje punjenja i pražnjenja.

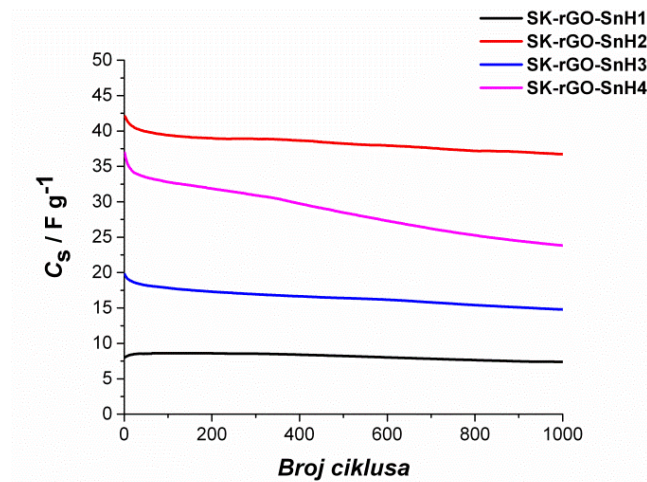
**Tablica 4.24.** Prikaz specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) dobivenih iz krivulja pražnjenja za superkondenzatore SK-rGO-SnH1, SK-rGO-SnH2, SK-rGO-SnH3 i SK-rGO-SnH4 s određenom masom uzoraka.

Uzorak	$I_s / A g^{-1}$	$C_s$ 1. ciklus / $F g^{-1}$	$C_s$ 1000. ciklus / $F g^{-1}$
SK-rGO-SnH1	0,50	8,00	7,50
SK-rGO-SnH2	2,4	43,0	37,0
SK-rGO-SnH3	1,2	19,5	14,8
SK-rGO-SnH4	2,2	36,0	24,0

U tablici 4.24 prikazani su specifični kapaciteti za 1. i 1000. ciklus punjenja/pražnjenja gdje je vidljivo da je pad specifičnih kapaciteta zabilježen za sve superkondenzatore

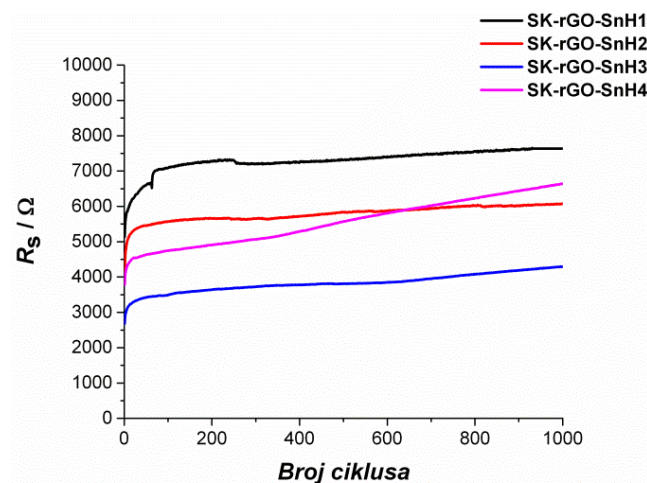


**Slika 4.42.** Prikaz cikličkih voltamograma prije i nakon provođenja punjenja/pražnjenja kod konstantne struje pri brzini promjene potencijala od  $50 \text{ mVs}^{-1}$  pri: a) pozitivnim naponima, b) pozitivnim i negativnim naponima i c) prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za 1., 500. i 1000. ciklus za superkondenzatore *SK-rGO-SnH1*, *SK-rGO-SnH2*, *SK-rGO-SnH3* i *SK-rGO-SnH4*.



**Slika 4.43.** Promjena ovisnosti kapaciteta o broju ciklusa punjenja i pražnjenja.

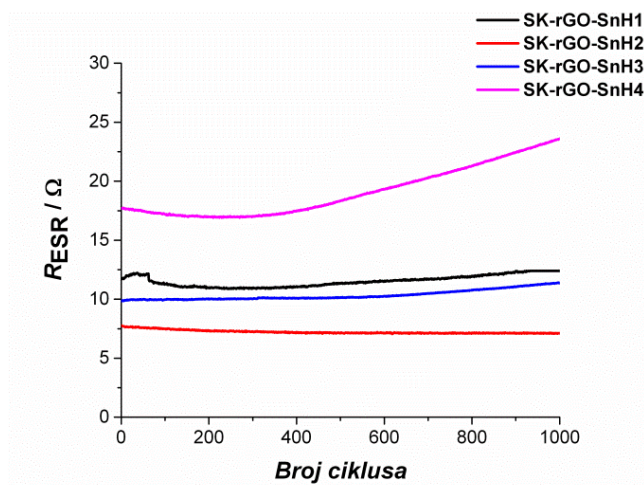
Na slici 4.43 prikazana je ovisnost specifičnih kapaciteta o broju ciklusa gdje je vidljiv pad specifičnoga kapaciteta zabilježen kod ispitivanja svih superkondenzatora. Pritom je najstabilniji kapacitet zabilježen kod SK-rGO-SnH1 kondenzatora dok je najveći pad kapaciteta zabilježen kod SK-rGO-SnH4. Najveći specifični kapacitet zabilježen je kod SK-rGO-SnH2 kondenzatora dok je upola niži kapacitet zabilježen kod SK-rGO-SnH3 superkondenzatora.



**Slika 4.44.** Promjena otpora samopražnjenja superkondenzatora s porastom broja ciklusa punjenja i pražnjenja za a) SK-rGOSnH1, b) SK-rGOSnH2 i c) SK-rGOSnH3 i d) SK-rGOSnH4.

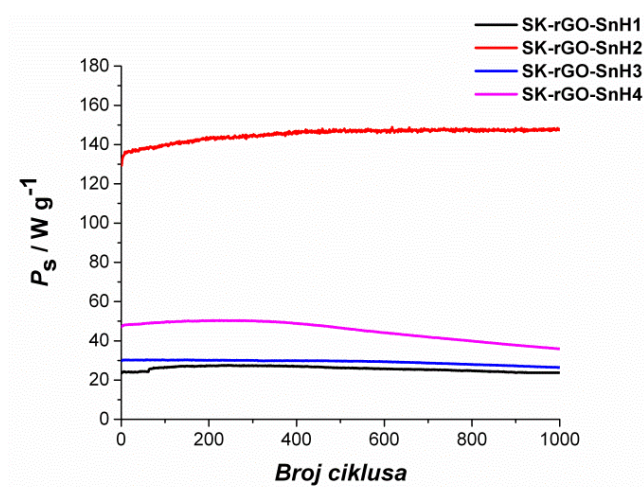
Slika 4.44. prikazuje ovisnost otpora samopražnjenja ( $R_s$ ) o broju ciklusa punjenja/pražnjenja. Kod svih superkondenzatora zabilježen je nagli porast otpora samopražnjenja u prvim ciklusima nakon ispitivanja. Daljnjim ispitivanjem dolazi do blagog rasta otpora samopražnjenja u svim superkondenzatorima. Najviši  $R_s$  zabilježen je u slučaju SK-rGO-

SnH1 dok je najmanji  $R_s$  zabilježen kod SK-rGO-SnH3 superkondenzatora. U slučaju SK-rGO-SnH4 zabilježen je značajniji porast  $R_s$  tijekom ispitivanja. Zabilježene vrijednosti  $R_s$  kreću se u granicama od  $3 - 8 \times 10^3 \Omega$ .



**Slika 4.45.** Promjena unutarnjeg otpora superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za a) SK-rGOSnH1, b) SK-rGOSnH2, c) SK-rGOSnH3 i d) SK-rGOSnH4.

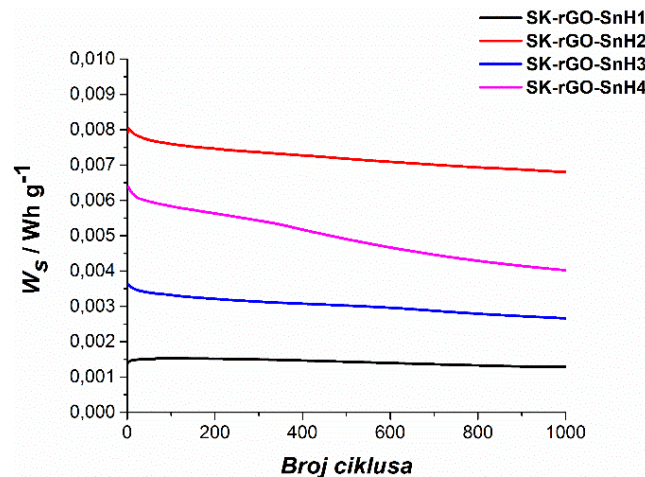
Iz prikaza ovisnosti  $R_{ESR}$  superkondenzatora o broju ciklusa (*Slika 4.45*) vidljivo je da je najviši otpor zabilježen za SK-rGO-SnH4 gdje nakon 300 ciklusa dolazi do značajnijeg porasta otpora. Kod SK-rGO-SnH2 zabilježen je najniži otpor. Isto tako se uočava da je otpor SK-rGO-SnH1u počecima viši od Sk-rGO-SnH3 za  $\sim 2 \Omega$  te daljnjim ispitivanjem dolazi do blagog porasta otpora kod oba superkondenzatora. Također se uočava da je otpor SK-rGO-SnH2 u početku pada te daljnjim ispitivanjima poprima konstantnu vrijednost od  $\sim 7 \Omega$  na GC.



**Slika 4.46.** Promjena snage superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za SK-rGO-SnH1, SK-rGO-SnH2, SK-rGO-SnH3, SK-rGO-SnH4.



Slika 4.46 prikazuje specifične snage izmjerene za sastavljene kondenzatore. Vrijednost specifične snage je u slučaju SK-rGO-SnH2 značajno veća te s vremenom raste u odnosu na SK-rGO-SnH4 superkondenzator koji pokazuje smanjenje specifične snage s brojem ciklusa. Niže  $P_s$  zabilježene su kod SK-rGO-SnH3 dok su najniže zabilježene kod SK-rGO-SnH1 superkondenzatora kod kojih se uočava blagi pad snage s brojem ciklusa.



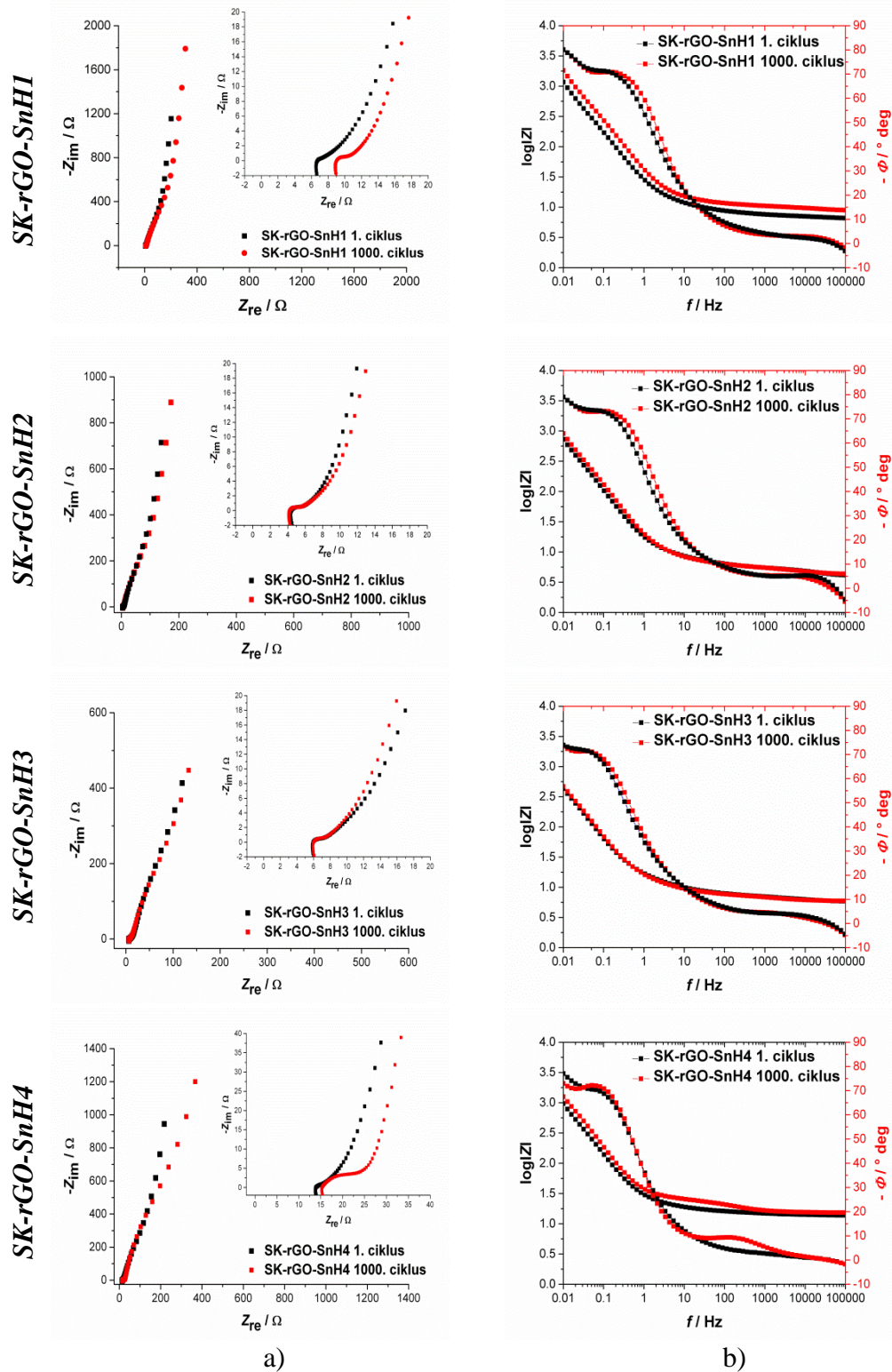
**Slika 4.47.** Promjena specifične energije superkondenzatora s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za SK-rGO-SnH1, SK-rGO-SnH2, SK-rGO-SnH3, SK-rGO-SnH4.

Na slici 4.47. prikazane su vrijednosti izmjerenih specifičnih energija za sastavljene superkondenzatore. Energija je najveća u slučaju SK-rGO-SnH2 kondenzatora što je očekivano s obzirom na najveću vrijednost  $C_s$  izračunatu za taj uzorak. Kod SK-rGO-SnH1 kondenzatora, zabilježen je blagi porast pa pad specifične energije s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Kod SK-rGO-SnH3 specifična energija blago pada s porastom ciklusa što je u skladu sa vrijednostima otpora samopražnjenja i viša je u odnosu na SK-rGO-SnH1 koji sadrži značajno više  $SnO_2$ . SK-rGO-SnH4 pokazuje najznačajnije smanjenje  $W_s$  s brojem ciklusa što ukazuje da su kompoziti  $SnO_2$  i rGO stabilniji u odnosu na čisti rGO dobiven pri tim uvjetima.

### ***Karakterizacija superkondenzatora u dvoelektrodnom sustavu metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije***

Ispitivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na sva tri priređena superkondenzatora (SK-rGO-SnH1, SK-rGO-SnH2, SK-rGO-SnH3) pri 0 V prije i nakon galvanostatskog ispitivanja tijekom 1000 ciklusa punjenja/praznjenja (*Slika 4.48*). U Nyquistovim prikazima na *slici 4.48.a* zabilježenim za sva četiri superkondenzatora vidljivo je povećanje imaginarne komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije. Porast imaginarne komponente impedancije zabilježen je i nakon 1000 ciklusa ispitivanja superkondenzatora dok realna komponenta impedancije pokazuje minimalne promjene vrijednosti pri visokim frekvencijama što je najizraženije za SK-rGO-SnH1 superkondenzator. Najmanji porast imaginarne komponente impedancije zabilježen je u slučaju SK-rGO-SnH2 i SK-rGO-SnH3. U području visokih frekvencija prisutan je polukrug koji karakterizira otpor elektrolita,  $R_{el}$  te kontaktni otpor,  $R_k$  koji je najizraženiji kod SK-rGO-SnH4. Najmanji otpor elektrolita  $R_{el}$  zabilježen je kod SK-rGO-SnH2 (4  $\Omega$ ) i SK-rGO-SnH3 (6  $\Omega$ ) te se vrijednost otpora ne mijenja tijekom ispitivanja. Viši  $R_{el}$  zabilježen je kod SK-rGO-SnH1 (6,7  $\Omega$ ) koji s daljnjim ispitivanjem raste (9  $\Omega$ ). Prilikom ispitivanja SK-rGO-SnH4 zabilježen je najviši  $R_{el}$  (13  $\Omega$ ) koji daljnjim ispitivanjem raste (15,5  $\Omega$ ) i značajnije povećanje  $R_k$  od ~ 17  $\Omega$  na ~27  $\Omega$ .

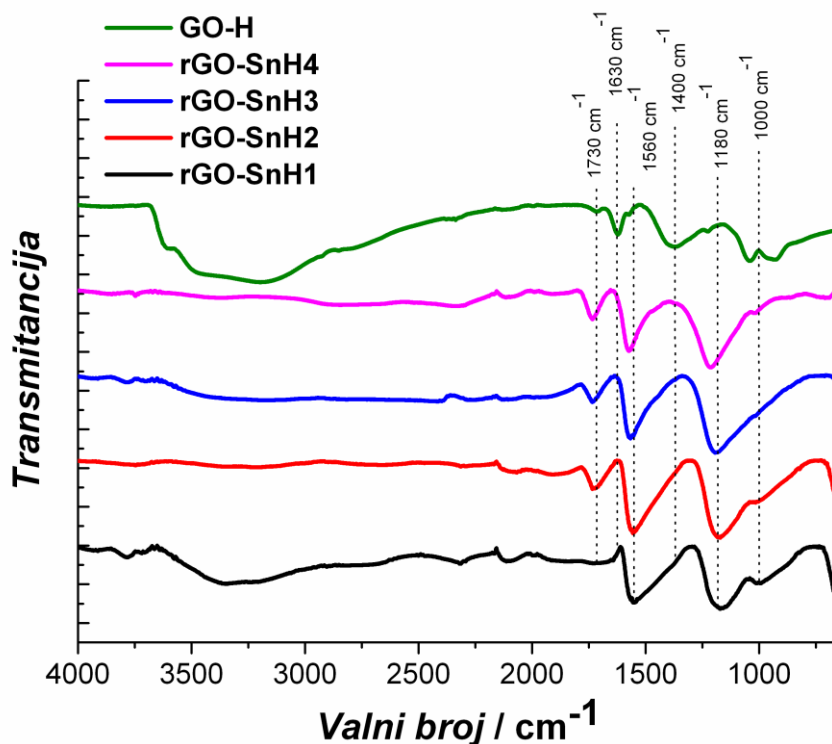
Bodeovi dijagrami prikazani na *slici 4.48.b* pokazuju kapacitivno ponašanje zabilježeno za sva četiri kondenzatora. U području visokih frekvencija javlja se induktivno ponašanje, a nakon toga fazni kut je nula što upućuje na postojanje otporne komponente u sustavu. Sa smanjenjem frekvencije fazni kut raste što upućuje na kapacitivno ponašanje. Isto tako vidljivo je da nije dobiveno idealno kapacitivno ponašanje gdje fazni kut postiže vrijednost 90°. Fazni kut nakon što postigne vrijednost 70 – 80° ponovno raste. U Bodeovim prikazima vidljiv je kontinuiran porast logaritma impedancije kroz visokofrekventno područje i povećanje vrijednosti faznog na frekvencijama nižim od 10 Hz. Dijagrami ovisnosti frekvencije o  $\log|Z|$  također pokazuju ponašanje karakteristično za serijski spoj kondenzatora i otpornika što je vidljivo iz postojanja dviju linearnih ovisnosti različitog nagiba (*slici 4.48.b*). Najmanja promjena ukupne impedancije nakon punjenja/praznjenja zabilježena je kod SK-rGO-SnH3 i SK-rGO-SnH2 superkondenzatora dok je u slučaju ispitivanja SK-rGO-SnH1 zabilježen značajan porast ukupne impedancije pri svim frekvencijama.



**Slika 4.48.** Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani u a) Nyquistovom dijagramu i b) Bodeovom dijagramu za superkondenzator SK-rGO-SnH1, SK-rGO-SnH2, SK-rGO-SnH3 i SK-rGO-SnH4.

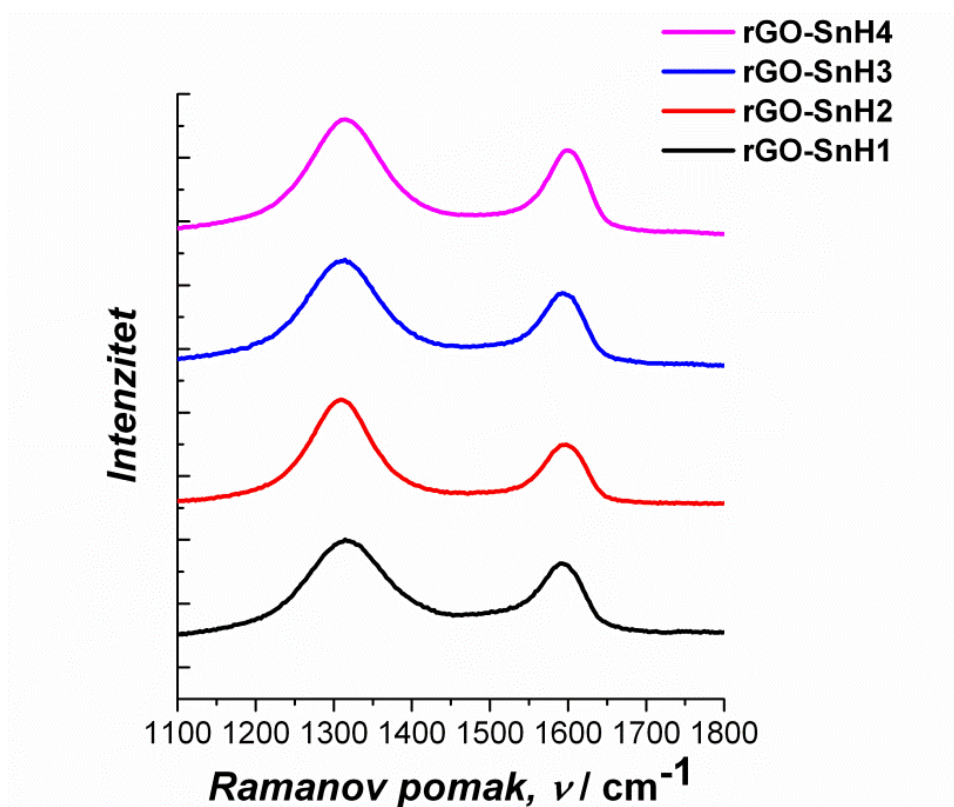
#### 4.4.3. Spektroskopska karakterizacija dobivenih hidrogelova rGO-SnH

Slika 4.49 prikazuje FTIR spektre uzoraka GO-H i rGO-SnH. U spektru GO zabilježeni su karakteristični vrhovi za GO pri  $1630\text{ cm}^{-1}$  i u području  $1400\text{ cm}^{-1}$  te  $1000\text{ cm}^{-1}$  koji nestaju u spektrima kompozita što ukazuje na uspješnu redukciju. Široka vibracijska vrpca  $\text{-OH}$  skupina u području  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  nakon redukcije je smanjenog intenziteta u uzorcima rGO-SnH3 i rGO-SnH4 što ukazuje na djelomično uklanjanje hidroksilnih skupina iz strukture GO. U spektrima uzoraka rGO-SnH2 i rGO-SnH4 vibracijska vrpca  $\text{-OH}$  skupina nestaje iz spektra što ukazuje da su  $\text{-OH}$  skupine uklonjene iz strukture GO. Vrpca karakteristična za karbonilnu skupinu pri  $1730\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je i nakon procesa redukcije što ukazuje da karbonilne skupine nisu uklonjene iz strukture GO. Vrpce karakteristične za asimetrične  $\text{C=C}$  vibracije pri  $1630\text{ cm}^{-1}$  u strukturi GO nakon procesa redukcije uklonjene su iz spektra kao i valencijske vibracije karakteristične za alkoksidi, epoksidi i etere u području  $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  također nestaju iz spektra. Pojava nove vibracijske vrpce pri  $1560\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na redukciju te se registriju vibracije karakteristične za simetrične  $\text{C=C}$  veze grafena.



Slika 4.49. FTIR spektri zabilježeni za uzorke GO-H i rGO-SnH.

Slika 4.50 prikazuje Ramanove spektre zabilježene za rGO-SnH uzorke na temelju kojih je izračunat  $I_D/I_G$  omjer vrpca nakon procesa redukcije. Porast  $I_D/I_G$  omjera zabilježen je kod svih reduciranih uzoraka te je on najmanji kod rGO-SnH1 uzorka što ukazuje na manje defekata u strukturi u odnosu na druge uzorke. Vrijednosti izračunatih  $I_D/I_G$  omjera prikazane su u tablici 4.25. Najviši  $I_D/I_G$  omjer kod rGO-SnH4 uzorka ukazuje na najviše defekata u strukturi tog uzorka. U slučaju rGO-SnH2 i rGO-SnH3 uzorka zabilježeni su jednaki omjeri  $I_D/I_G$  što ukazuje da prisutnost hidroksipropil-metil-celuloze prilikom redukcije ne utječe na stvaranje dodatnih defekata u strukturi.

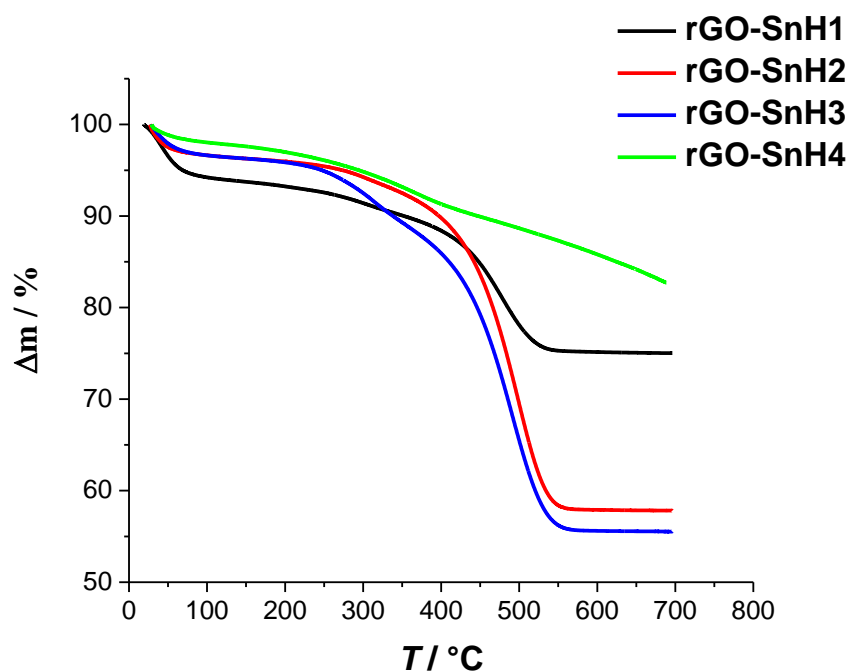


Slika 4.50. Ramanovi spektri zabilježeni za uzorke GO-H i rGO-SnH.

Tablica 4.25. Izračunate vrijednosti  $I_D/I_G$  omjera iz Ramanovih spektara uzorka GO-H i rGO-SnH.

Uzorak	GO-H	rGO-SnH1	rGO-SnH2	rGO-SnH3	rGO-SnH4
$I_D/I_G$	0,67	2,17	2,32	2,32	2,43
$L_a$ / nm	5,67	3,58	3,83	3,79	3,43

## Termogravimetrijska analiza uzoraka rGO-SnH



**Slika 4.51.** Krivulja gubitka mase zabilježena za rGO-SnH uzorke.

Iz krivulje ovisnosti gubitka mase snimljenih u zraku vidljivo je da je u slučaju rGO-SnH1 pri temperaturama do 200 °C zabilježen najveći gubitak mase što ukazuje na najveću količinu vode prisutne u tom uzorku. Najmanji gubitak mase zabilježen za rGO-SnH1 uzorak ukazuje na najveću količinu SnO<sub>2</sub> u tom uzorku. Veća promjena mase (42 %) zabilježena je kod rGO-SnH2 i nešto veća kod rGO-SnH3 uzorka (45 %). Razlika u masi dobivena za rGO-SnH2 i rGO-SnH3 ukazuje na prisutnost hidroksipropil-metil celuloze u sustavu čim se smanjuje toplinska stabilnost rGO-SnH3 u odnosu na rGO-SnH2. Najmanja promjena mase registrirana u inertnoj atmosferi ukazuje da je u rGO-SnH4 uzorku zaostalo otprilike 16 % mase uzorka u obliku različitih kisikovih skupina.

**Mjerenjem električne provodnosti metodom četiri kontakta**

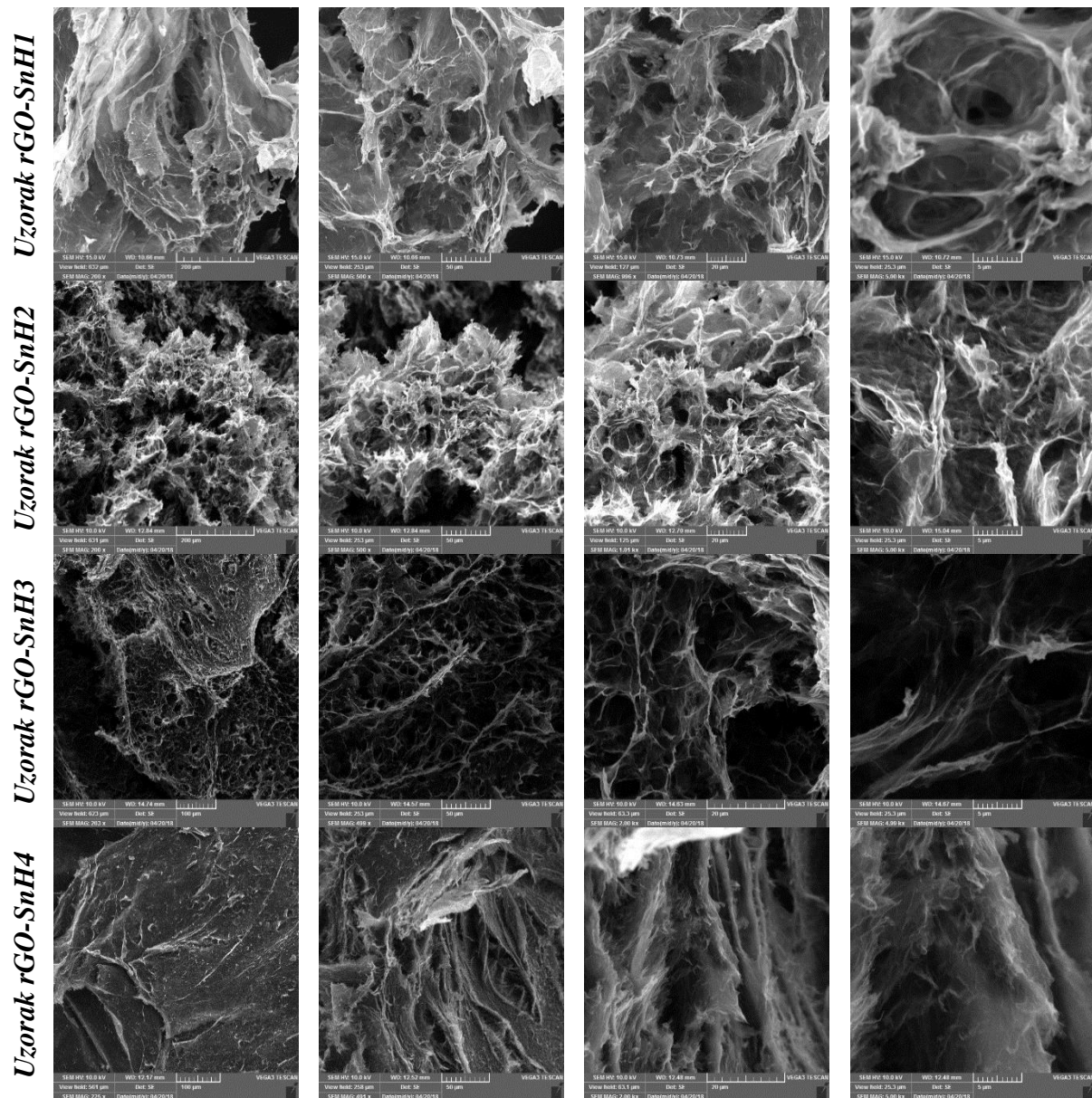
**Tablica 4.26.** Vrijednosti otpora sloja,  $R / \Omega$ , debljine sloja,  $d / \mu\text{m}$ , i električne provodnosti,  $\kappa / \text{S cm}^{-1}$ , dobivene metodom četiri točke za rGO uzorke.

Uzorak	$R / \Omega$	$d / \mu\text{m}$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
rGO-SnH1	1372	5	3,21
rGO-SnH2	397	8	6,95
rGO-SnH3	489	26	1,76
rGO-SnH4	1361	1	16,21

Tablica 4.26 prikazuje izmjerene električne provodnosti uzoraka rGO-SnH. Najveća električna provodnost zabilježena je kod uzorka rGO-SnH4 gdje kositar klorid nije korišten kao redukcijsko sredstvo. S obzirom da SnO<sub>2</sub> ima smanjenju električnu provodnost tipičnu za poluvodiče za očekivati je da će električna provodnost u slučaju uzorka rGO-SnH1 biti manja od uzorka čistog grafena. U uzorku rGO-SnH2 izmjerena je viša električna provodnost što je za očekivati s obzirom na rGO-SnH1 uzorak gdje je u procesu redukcije korišteno znatno više reducensa te je pritom nastala veća količina SnO<sub>2</sub> koji posjeduje slabiju provodnost u odnosu na uzorke s većim udjelom rGO (slika 4.51). U uzorku rGO-SnH3 izmjerena je niža električna provodnost u odnosu na rGO-SnH2 uzorak što se može pripisati utjecaju propilmetil celuloze.

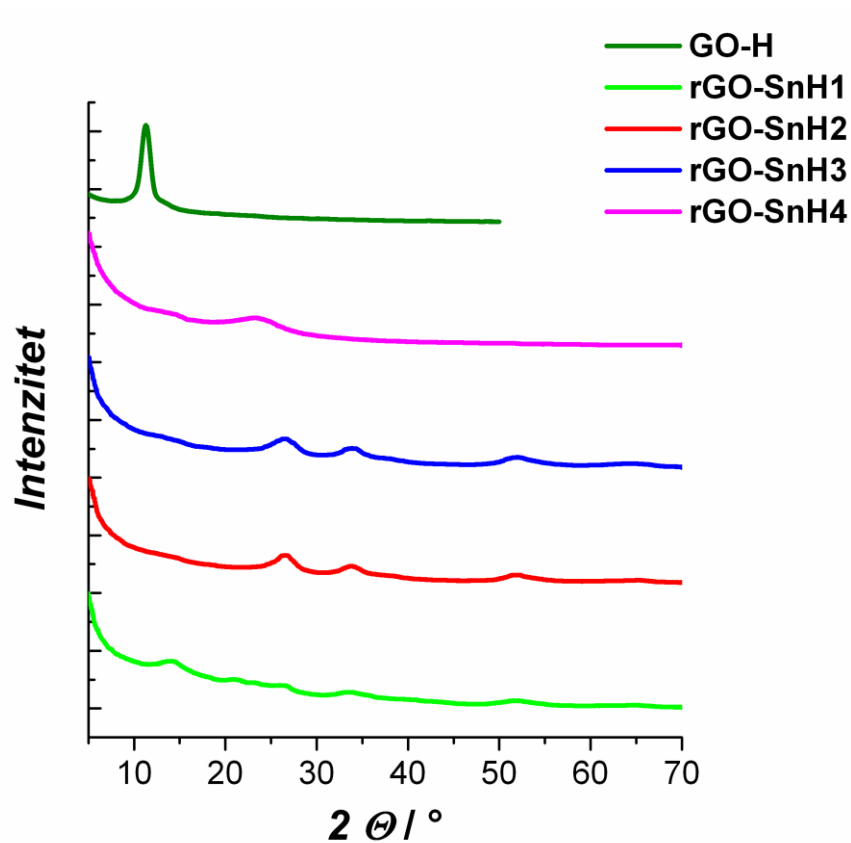
#### 4.4.4. Mikroskopska karakterizacija hidrogelova rGO-SnH

Slika 4.52. prikazuje SEM mikrofotografije uzoraka dobivenih uz različite količine SnCl<sub>2</sub>. Svi materijali pokazuju morfologiju karakterističnu za materijale na bazi grafena s većim ili manjim utjecajem aglomeracije. Kod uzorka rGO-Sn1 vidljiva je da su pore znatno veće nego u drugim uzorcima međutim listovi rGO su slijepljeni. Uzorak rGO-SnH2 pokazuje razvedenu strukturu karakterističnu za grafenske hidrogelove gdje se uočavaju pojedini grafenski listovi dok je struktura rGO-SnH3 znatno manje razvedena od rGO-SnH2 uzorka. Uzorak rGO-SnH4 pokazuje izraženu aglomeraciju te nema strukturu karakterističnu za hidrogelove što se može objasniti činjenicom da SnO<sub>2</sub> koji je nastao tijekom reakcije sprječava aglomeraciju. Uz to, vidljivo je da su listovi u rGO-SnH1 i rGO-SnH2 uzorcima malih dimenzija što se može pripisati utjecaju pH vrijednosti prilikom sinteze koja je u ovom slučaju vođena kod pH ≈ 3.



Slika 4.52. SEM analiza dobivenih kompozitnih materijala rGO-SnH1, rGO-SnH2, rGO-SnH3 i rGO-SnH4





**Slika 4.53.** Prikaz difraktograma zabilježenih za uzorke rGO-SnH.

Difraktogrami zabilježeni za uzorke GO-H i rGO-SnH prikazani su na *slici 4.53*. Iz difraktograma zabilježenog za GO-H zabilježen je nestanak difrakcijskog maksimuma karakterističnog za GO te se pojavljuje novi difrakcijski maksimum pri višim kutevima difrakcije  $\sim 23,08^\circ$  što dokazuje uspješnu redukciju i slaganje strukture GO u *rGO-SnH4* uzorku. U uzorku rGO-SnH2 i rGO-SnH3 i rGO-SnH4 zabilježeni su karakteristični difrakcijski maksimumi za SnO<sub>2</sub> fazu te je primijećeno rame pri  $\theta = 14,21^\circ$  koje odgovara razmaku ekvidistantnih ploha od  $d = 6,28 \text{ \AA}$  što odgovara ugljiku.

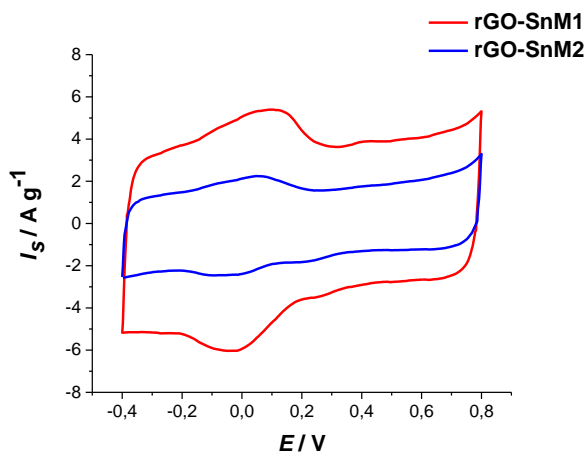
## 4.5. Karakterizacija kompozita rGO-SnM

### 4.5.1. Elektrokemijska karakterizacija elektroda rGO-SnM

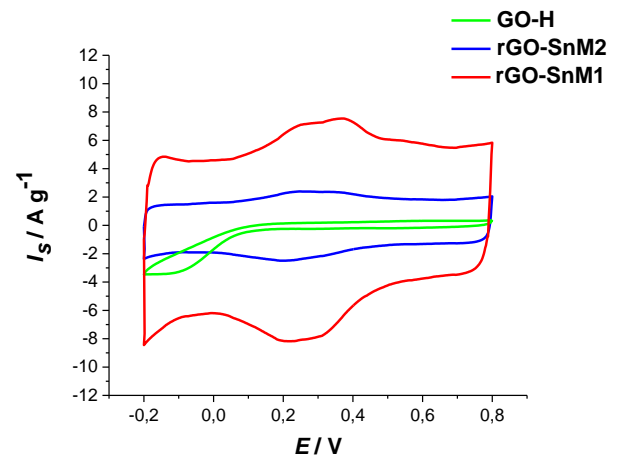
Ispitivanje rGO-SnM elektroda cikličkom voltametrijom je provedeno u širokom području potencijala uz brzinu promjene potencijala od  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  u oba osnovna elektrolita (*slika 4.54. a*). U cikličkim voltamogramima kod oba uzorka zabilježene su više struje u odnosu na GO elektrodu te je zabilježena značajna promjena u elektrokemijskom ponašanju koristeći različite osnovne elektrolite. Prilikom polarizacije elektrode rGO-SnM1 u odnosu na rGO-SnM2 zabilježene su veće struje u oba osnovna elektrolita.

Prilikom polarizacije elektroda u neutralnom elektrolitu registrirane su kapacitivne struje i izraženi anodni i katodni strujni vrhovi u području potencijala  $-0,2 - 0,2 \text{ V}$ . U anodnom dijelu voltamograma iznad  $0,2 \text{ V}$  zabilježen je blagi porast kapacitivnih struja. Prilikom polarizacije elektroda u kiselom elektrolitu zabilježen je značajan porast kapacitivnih struja u uzorku rGO-Sn-M1 te su u oba uzorka registrirani široki anodni i katodni strujni vrh u području potencijala  $0 - 0,5 \text{ V}$  te strujni vrh u području potencijala od  $-0,2$  do  $-0,1 \text{ V}$ . Prilikom polarizacije u neutralnom elektrolitu dolazi do formiranja samo jednog strujnog vrha (*slika 4.54. b*).

U *tablici 4.27* prikazani su izračunati specifični kapaciteti na temelju dobivenih cikličkih voltamograma u oba osnovna elektrolita uz različite brzine promjene potencijala za elektrode rGO-SnM1 i rGO-SnM2.

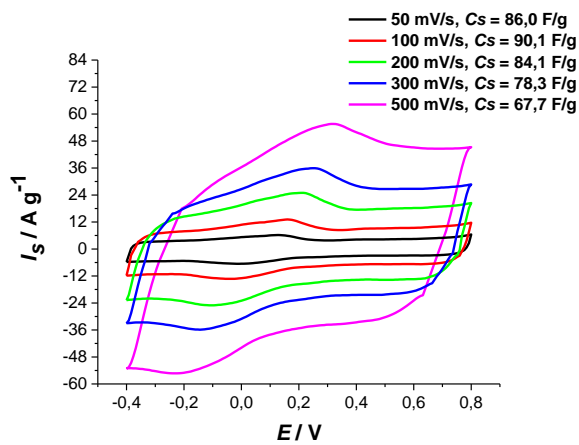
Ispitivanje u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 

a)

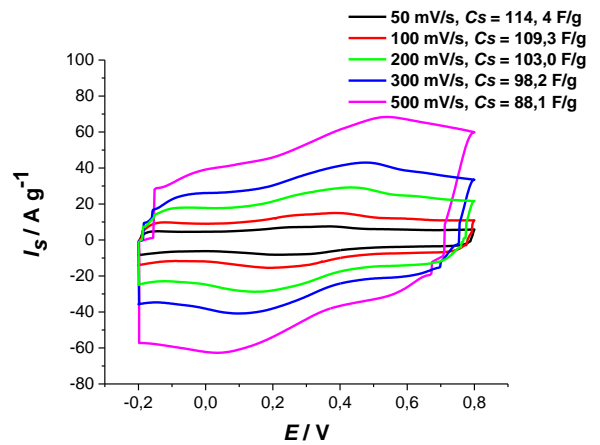
Ispitivanje u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 

b)

Elektroda rGO-SnM1

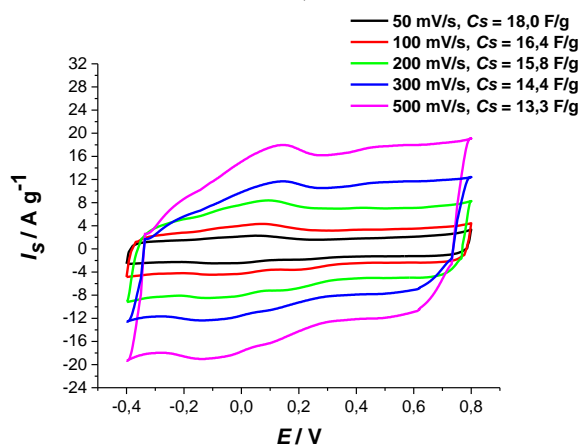


c)

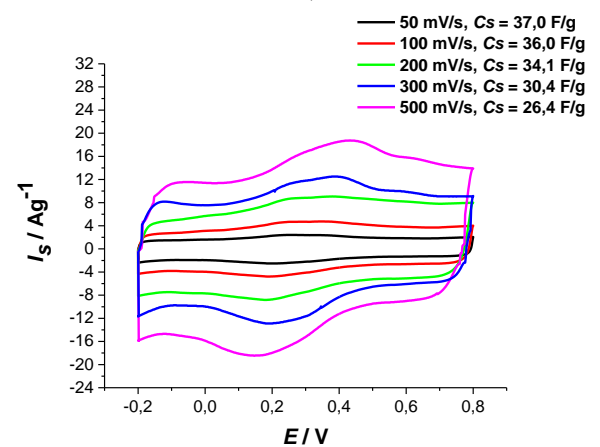


d)

Elektroda rGO-SnM2



e)



f)

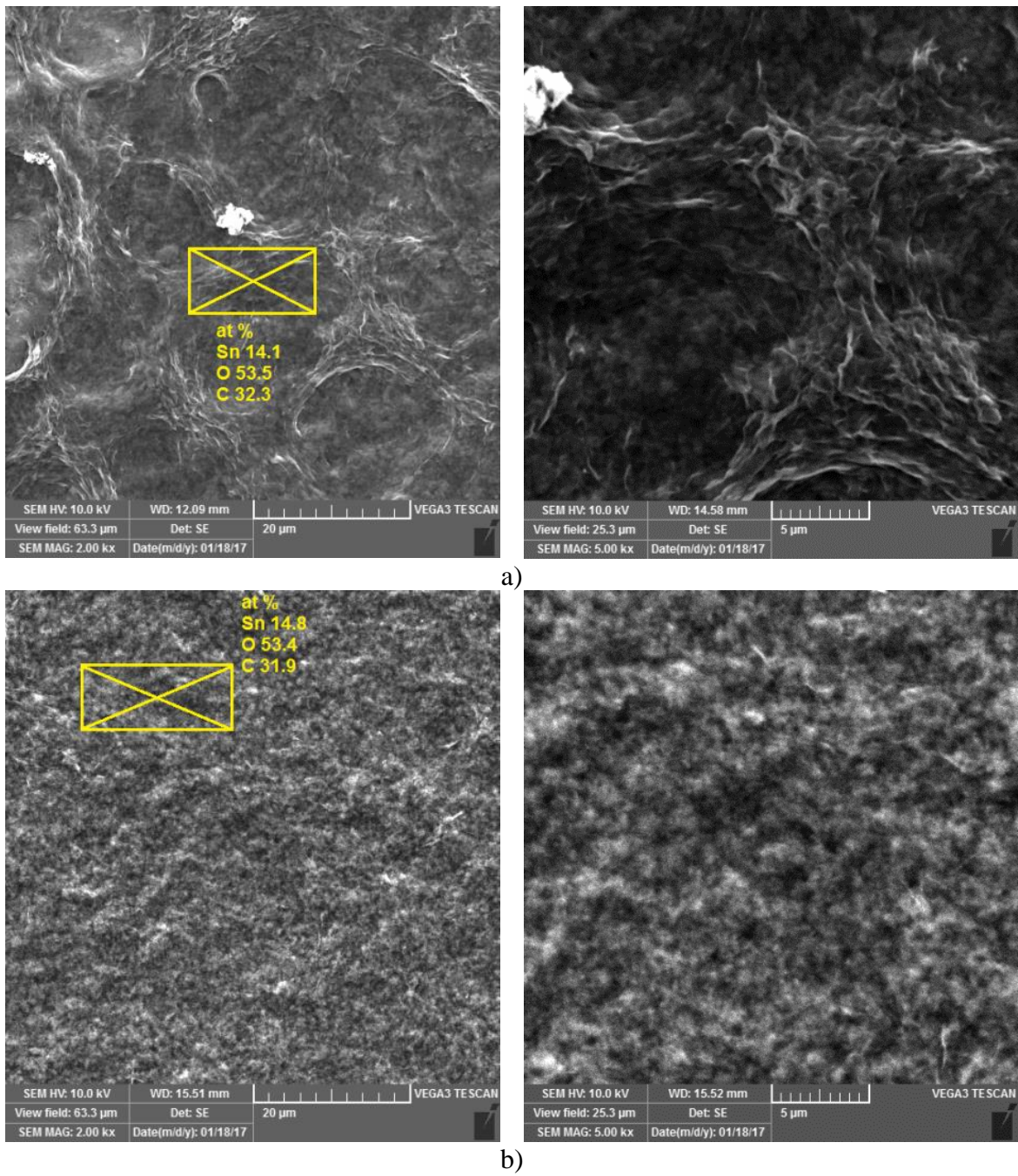
Slika 4.54. Ciklički voltamogrami zabilježeni za uzorak rGO-SnM1 i rGO-SnM2 u različitim područjima potencijala u: a)  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i b)  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  uz brzinu promjene potencijala  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i c–f) pri različitim brzinama promjene potencijala.

**Tablica 4.27.** Prikaz specifičnih kapaciteta dobivenih iz cikličkih voltamograma za rGO-SnM1 i rGO-SnM2 ispitanih u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  u različitim granicama potencijala.

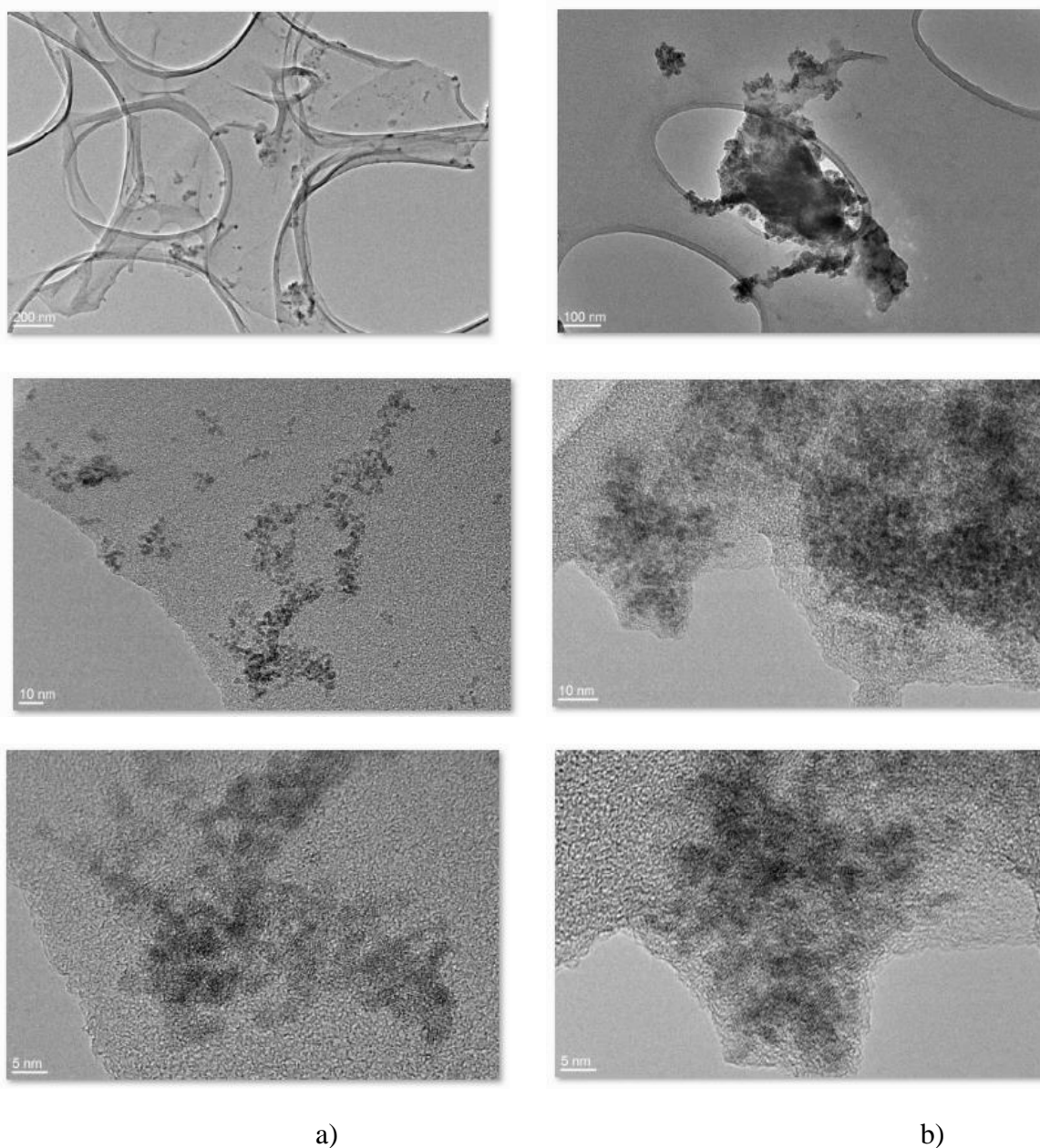
Elektrolit	Područje potencijala prema ZKE	Brzina promjene potencijala $v / \text{V s}^{-1}$	Kompozit rGO-SnM1 $C_s / \text{F g}^{-1}$	Kompozit rGO-SnM2 $C_s / \text{F g}^{-1}$
$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	- 0,4 – 0,8 V	0,05	86,0	18,0
	- 0,4 – 0,8 V	0,1	90,1	16,4
	- 0,4 – 0,8 V	0,2	84,1	15,8
	- 0,4 – 0,8 V	0,3	78,3	14,4
	- 0,4 – 0,8 V	0,5	67,7	13,3
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	- 0,2 – 0,8 V	0,05	114,4	37,0
	- 0,2 – 0,8 V	0,1	109,3	36,0
	- 0,2 – 0,8 V	0,2	103,0	34,1
	- 0,2 – 0,8 V	0,3	98,2	30,4
	- 0,2 – 0,8 V	0,5	88,1	26,4

#### 4.5.2. Mikroskopska karakterizacija rGO-SnM kompozita SEM/EDS metodom

Uz pomoć SEM/EDS analize u oba kompozita rGO-SnM1 i rGO-SnM2 dokazana je prisutnost ugljika, kisika i kositra kojeg je u kompozitu rGO-SnM2 neznatno manje (14,8 % prema 14,1 %). Površina uzorka rGO-SnM1 (slika 4.55. a) za razliku od rGO-SnM2 nije u potpunosti prekrivena SnO<sub>2</sub> fazom i prikazuje strukturu karakterističnu za materijale na bazi grafena., S druge strane čestice na površini rGO-SnM2 sloja znatno su homogenije raspoređene i ne naziru se listovi grafenske strukture što upućuje da je nukleacija čestica i konačna veličina i količina SnO<sub>2</sub> u sintezi kompozita ovisna o metodi pripreve. TEM snimke potvrđuju rezultate dobivene EDS analizom.



Slika 4.55. SEM/EDS analize dobivenih kompozitnih materijala za a) rGO-SnM1 i b) rGO-SnM2.

**Transmisijska elektronska mikroskopija uzoraka rGO-SnM1 i rGO-SnM2**

**Slika 4.56.** TEM analiza dobivenih kompozitnih materijala za a) rGO-SnM1, b) rGO-SnM2 uz različita povećanja.

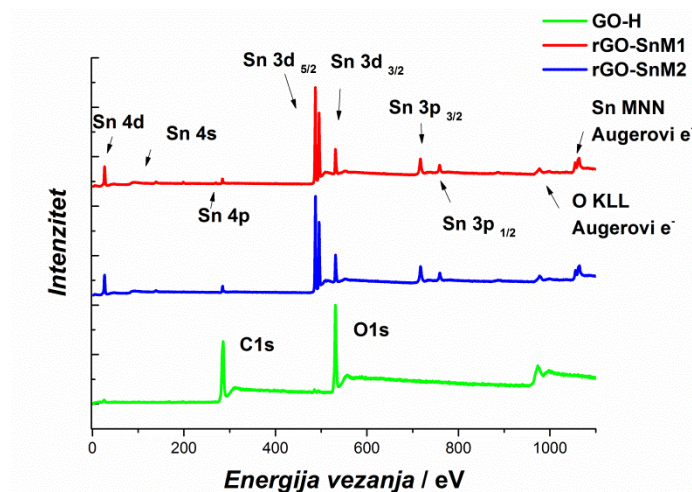
Rezultati TEM analize prikazani su na *slici* 4.56. Pri najmanjem povećanju vidljivo je da se struktura dobivenih kompozita značajno razlikuje. Kompozit rGO-SnM1 nije u potpunosti prekriven česticama SnO<sub>2</sub> dok kompozit rGO-SnM2 na grafenskom listu sadrži mnogo veće količine čestica SnO<sub>2</sub> i značajnije je aglomeriran. Nadalje, na površini kompozita rGO-SnM1 pri srednjim i većim povećanjima uočavaju se SnO<sub>2</sub> koje nisu homogeno raspoređene

međutim njihova veličina kristalita iznosi od 3 – 5 nm. Ista veličina kristalita zabilježena je i kod kompozita rGO-SnM2 što ukazuje na brzu nukleaciju tijekom procesa mikrovalnog zagrijavanja koje je praćeno naglim porastom tlaka u reaktoru pri toj sintezi. Uz to vidljivo je da je kompozit rGO-SnM2 znatno bolje prekriven većim brojem slojeva SnO<sub>2</sub> koji se talože jedan na drugog. Bolja prekrivenost česticama SnO<sub>2</sub> pokazana je i SEM analizom.

### 4.5.3. Spektroskopska karakterizacija rGO-SnM kompozita

#### *Karakterizacija rGO-SnM kompozita XPS spektroskopijom*

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom okarakterizirani su GO-H te kompoziti rGO-SnM1 i rGO-SnM2. Na slici 4.57 prikazani su vrhovi karakteristični za Sn, C i O elemente u širokom spektru energija vezanja. U spektru GO-H vidljiva je snažna rezonancija karakteristične za O1s elektrone pri 520 eV i C1s elektrone pri 280 eV. Nakon provedenog procesa redukcije u spektrima kompozita primjećuje se značajno smanjenje rezonancija u području C1s elektrona. U spektrima kompozita, pojavljuju se snažne rezonancije na 490 eV i 510 eV karakteristične za različite spinove Sn 3d elektrona. To upućuje na visoku prekrivenost površine grafena česticama SnO<sub>2</sub>. Prisutne su i rezonancije pri višim energijama karakteristične za Sn 3p elektrone (710 i 750 eV) te Augerove elektrone u atoma kisika i kositra (>900 eV). Udjeli pojedinih elemenata određeni na temelju širokog spektra prikazani su u tablici 4.28.

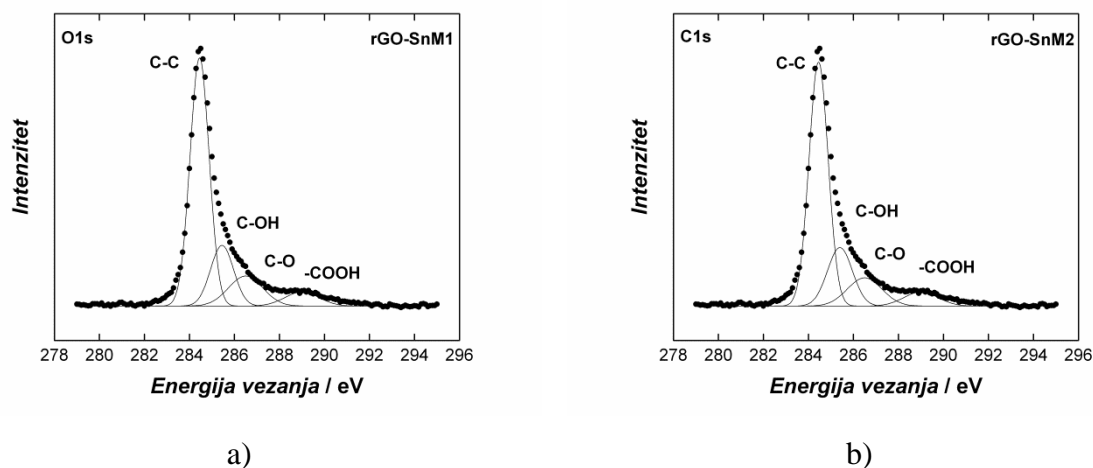


**Slika 4.57.** Široki spektar energija vezanja zabilježen za uzorke GO-H, rGO-SnM1 i rGO-SnM2.

**Tablica 4.28.** Udio pojedinog elementa zastupljenog u GO-H, kompozitu rGO-SnM1 i kompozitu rGO-SnM2.

Uzorak	GO-H	rGO-SnM1	rGO-SnM2
at. % (C)	67,04	22,38	18,87
at. % (O)	32,96	50,17	51,68
at. % (Sn)	--	27,45	29,45

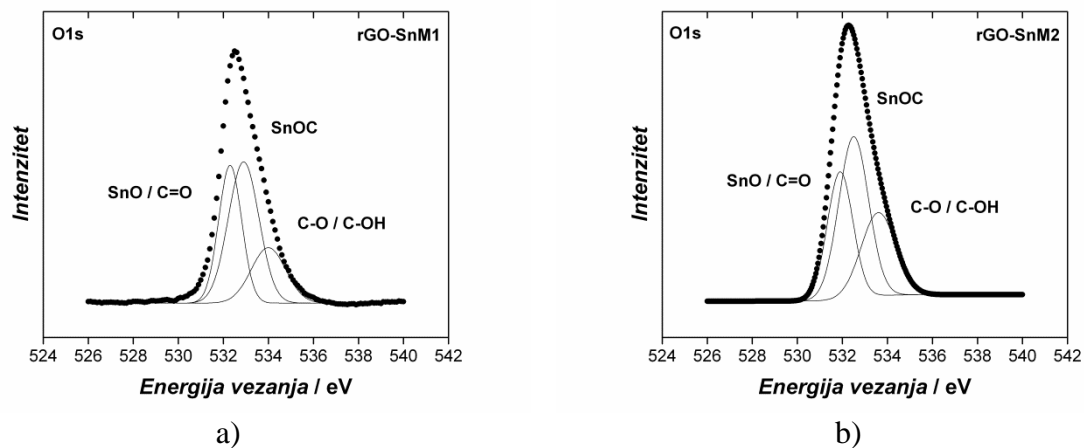
Slika 4.58. prikazuje spektre sa rezonancijom vezanom za C1s elektrone. Široka rezonancija dobivena u području 282 – 289 eV odnosi se na ugljik – ugljik (C-C /  $sp^2$  i  $sp^3$ ) veze i ugljik-kisik (C=O, COOH, C-O-C i C-OH) veze. Nakon procesa redukcije, u području od 286 eV pa prema višim energijama vezanja primijećen je drastičan pad rezonancija vezanih za ugljik-kisik veze. Na temelju rezultata, vidljivo je da je proces redukcije kisikovih skupina uspješno proveden međutim ne vidi se koje i u kojem udjelu su uklonjene C-O veze.



**Slika 4.58.** C1s spektar energija vezanja dobiven za rGO-SnM1 i rGO-SnM2 uzorak.

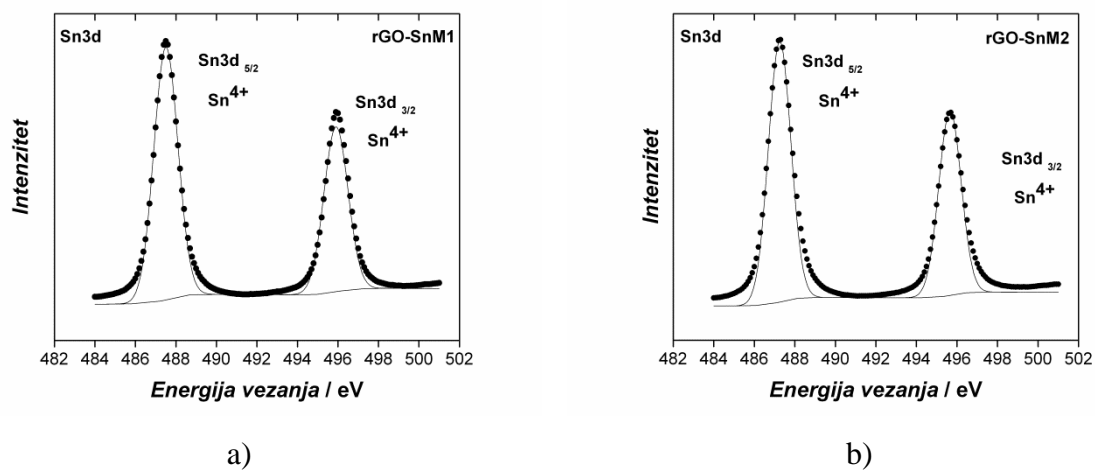
Slika 4.59 prikazuje spektar rezonancija O1s elektrona. Energije vezanja u spektru grafenova oksida pri 530 eV karakteristične su za C-OH/C-O-C skupine. Njihova rezonancije značajno je smanjena nakon procesa redukcije. U spektrima kompozita rGO-SnM1 i kompozita rGO-SnM2 prisutna je rezonancija vezana za kisik SnO<sub>2</sub> ili Sn(OH)<sub>2</sub> faze. Pri višim energijama 533 eV u kompozitima se pojavljuje naglašena rezonancija koja odgovara C=O doprinosu prema literaturi.





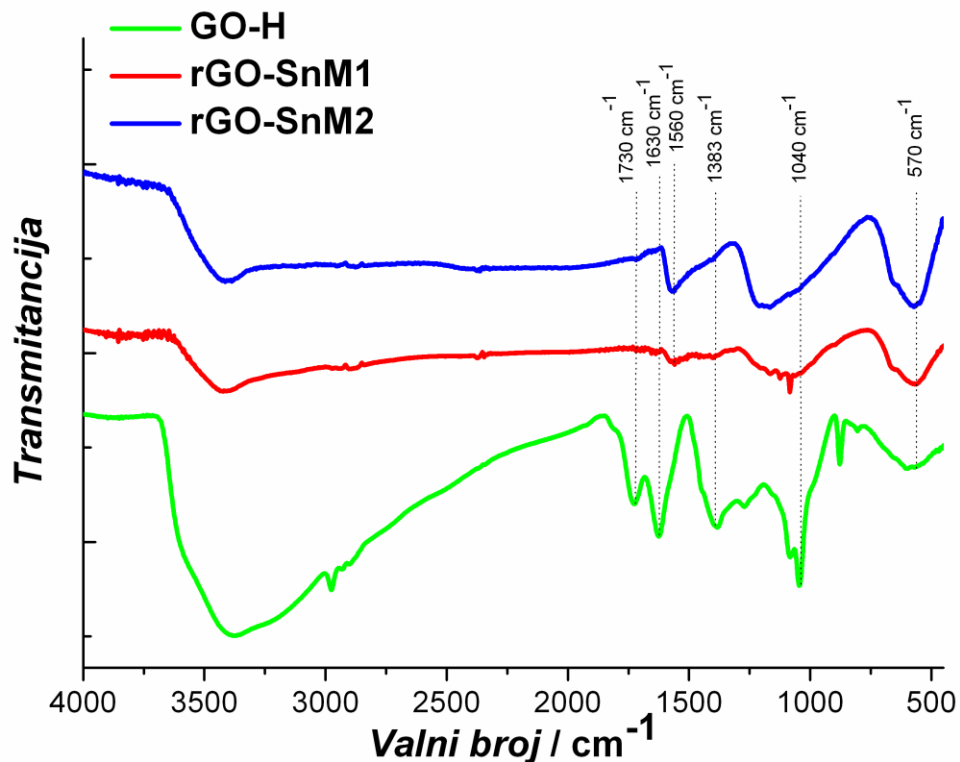
**Slika 4.59.** O1s spektar energija vezanja dobiven za a) rGO-SnM1 i b) rGO-SnM2 uzorak.

Slika 4.60 prikazuje spektar sa dvije rezonancije 3d orbitala kositrova atoma u oksidacijskom stanju +4. To također dokazuje da unutar kompozita rGO-SnM1 i rGO-SnM2 zastupljena SnO<sub>2</sub> faza u značajnom udjelu. Udio Sn u oksidacijskom stanju +4 unutar Sn(OH)<sub>4</sub> faze nije zabilježen što bi značilo da je nastala isključivo faza SnO<sub>2</sub>.



**Slika 4.60.** Rendgenski fotoelektronski spektra u uskom području energija vezanja za Sn 3d elektrone u kompozitima a) rGO-SnM1 i b) rGO-SnM2.

### Karakterizacija rGO-SnM kompozita FTIR spektroskopijom

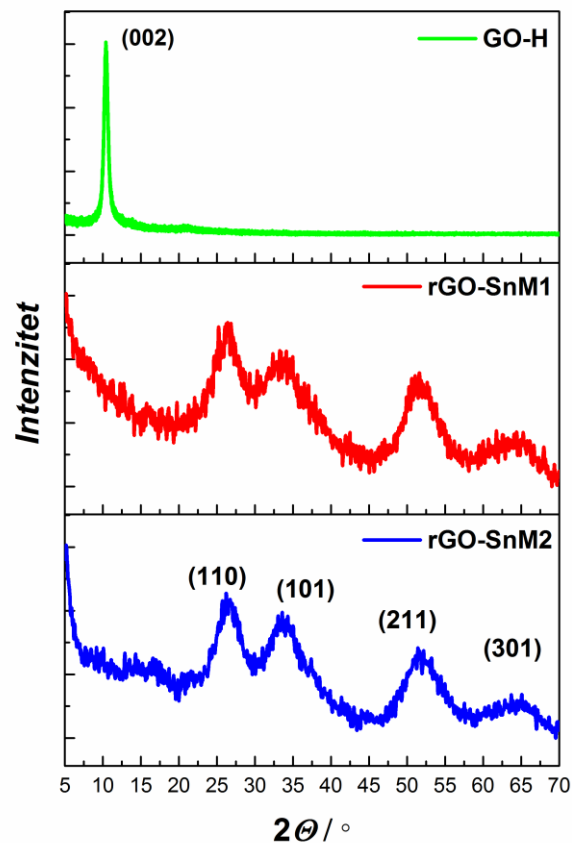


Slika 4.61. FTIR spektar zabilježen za uzorke GO-H, rGO-SnM1 i rGO-SnM2.

Slika 4.61. prikazuje FTIR spektre uzoraka GO-H, rGO-SnM1 i rGO-SnM2. U spektru GO zabilježeni su karakteristični vrhovi koji nestaju u spektrima kompozita što ukazuje na uspješnu redukciju. Široka vibracijska vrpca pri  $3400 \text{ cm}^{-1}$  vezana za  $-\text{OH}$  skupine nakon redukcije je sužena te spektri ukazuju na prisutnost tercijarnih alkohola u strukturi kompozita rGO-SnM1 i rGO-SnM2. Vidljivo je da su nakon procesa redukcije u strukturi GO uklonjene vrpce karakteristične za karbonilnu skupinu pri  $1730 \text{ cm}^{-1}$  i asimetrične  $\text{C}=\text{C}$  vibracije pri  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Nadalje, valencijske vibracije karakteristične za alkoksidge, epoksidge, eterske veze u području  $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  također nestaju iz spektra. Pojava novih vibracijskih vrpca pri  $1560 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na simetrične  $\text{C}=\text{C}$  veze karakteristične za grafen dok vrpce pri niskim valnim brojevima ukazuju na  $-\text{Sn}-\text{O}-$  veze u kompozitima rGO-SnM1 i rGO-SnM2.

Uvid u strukturu kompozita dobiven je na temelju difraktograma XRD analize. Zabilježeni difrakcijski maksimumi pri kutu  $2\theta = 26,5^\circ; 33,7^\circ; 51,7^\circ$  i  $64,8^\circ$  na difraktogramima uzoraka karakteristični su za  $\text{SnO}_2$  kristalnu fazu čime je potvrđena njezina prisutnost u kompozitu.

Difrakcijski maksimumi karakteristični za SnO fazu nisu registrirani što ukazuje da je nastao isključivo SnO<sub>2</sub> na listovima rGO. [215] Određena je veličina kristalita SnO<sub>2</sub> koja u prosjeku iznosi 3 – 5 nm što je dodatno potvrđeno TEM mikroskopijom. Difrakcijski maksimumi karakteristični za rGO ili GO nisu zabilježeni u difraktogramu rGO-SnM uzoraka što ukazuje da SnO<sub>2</sub> čestice sprječavaju aglomeraciju rGO.



*Slika 4.62.* Difraktogram dobiven za uzorke *rGO-SnM1* i *rGO-SnM2*.

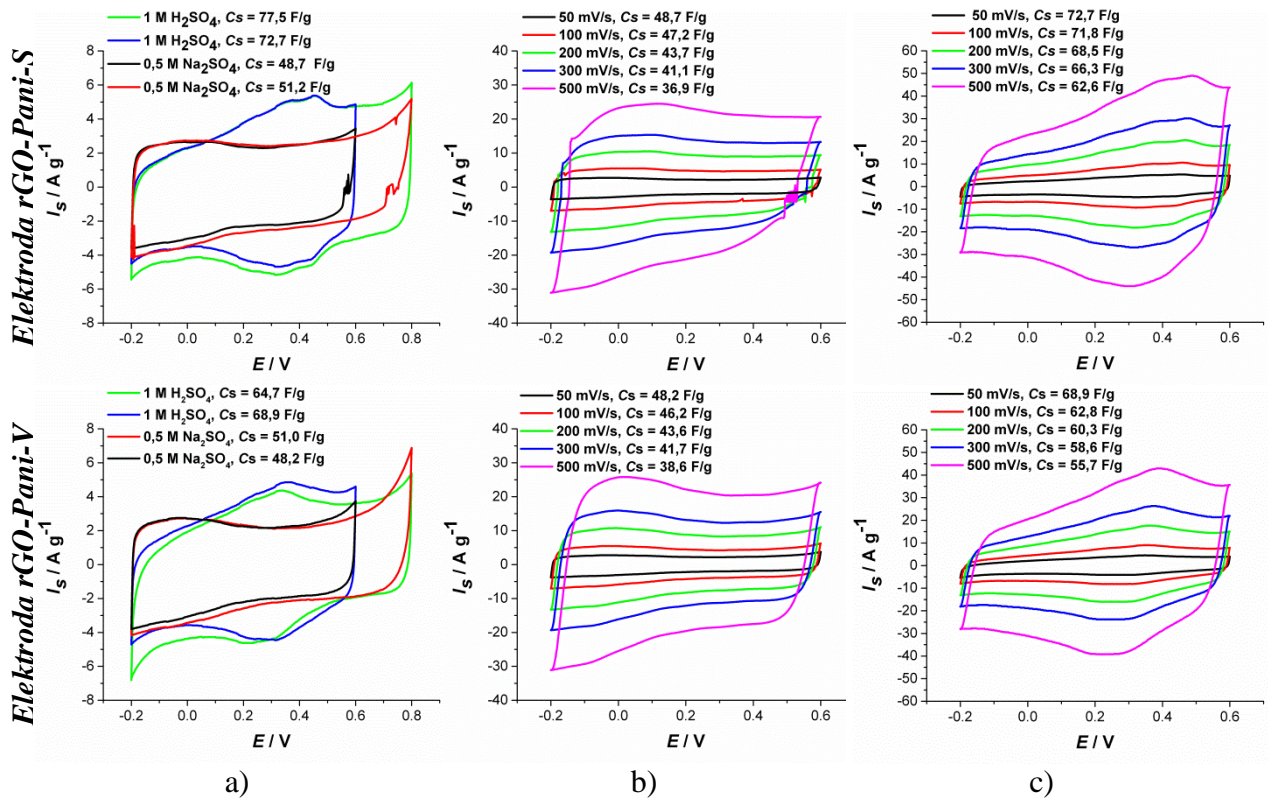
## 4.6. Karakterizacija GO elektroda modificiranih anilinom i *o*-PDA

Ispitivanje elektrokemijskih svojstava modificiranih GO elektroda provodilo se metodom cikličke voltametrije. Prilikom svih mjerenja kao elektrolit korišteni su  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  i  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , a ispitivanja su provedena u rasponu potencijala od  $-0,2 \text{ V}$  –  $0,6 \text{ V}$  uz različite brzine promjene potencijala od  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  do  $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$ . Nakon ispitivanja provedena je polarizacija do konačnog potencijala  $0,8 \text{ V}$  kroz 100 ciklusa kako bi došlo do oksidacije eventualno zaostalog monomera. Kao dodatna metoda za karakterizaciju modificiranih GO elektroda korištena je EIS spektroskopija, FTIR spektroskopija, XPS i SEM.

### 4.6.1. Elektrokemijska karakterizacija GO elektroda modificiranih anilinom

Ispitivanje modificiranih uzoraka cikličkom voltametrijom je provedeno u širokom području potencijala  $-0,2 - 0,8 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (slika 4.63. a). U cikličkim voltamogramima modificiranih uzoraka zabilježene su više struje u odnosu na GO elektrodu te su zabilježene razlike u elektrokemijskom ponašanju u dva različita elektrolita. U tablici 4.30 prikazani su specifični kapaciteti izračunati na temelju zabilježenih cikličkih voltamograma.

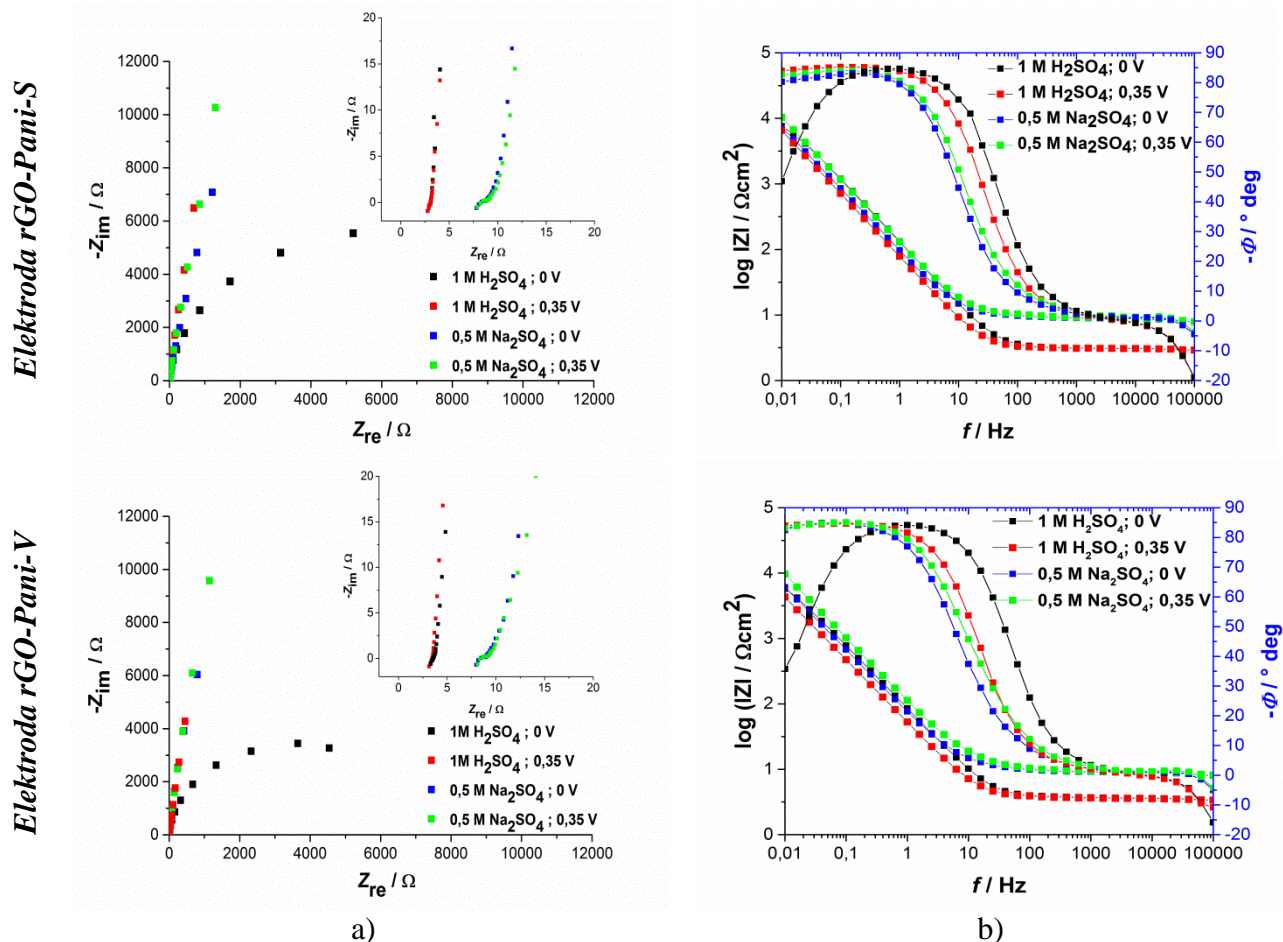
Slike 4.63.b – c prikazuju specifične kapacitete zabilježene u ovisnosti o brzini promjene potencijala gdje je vidljivo da porastom brzine polarizacije dolazi do pada specifičnog kapaciteta u oba elektrolita. Viši kapaciteti zabilježeni su kod obje elektrode u kiselom elektrolitu u odnosu na neutralni elektrolit. Specifični kapaciteti u neutralnom elektrolitu su približno jednaki do  $\nu = 300 \text{ mV s}^{-1}$  nakon čega rGO-Pani-V elektroda ima nešto veći kapacitet. Ispitivanje kod različitih brzina promjene potencijala pokazalo je da je postignuta dobra reverzibilnost u oba elektrolita za sve ispitane brzine.



**Slika 4.63.** Ciklički voltamogrami elektroda rGO-Pani-S i rGO-Pani-V zabilježeni a) u raznim granicama potencijala u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i pri različitim brzinama promjene potencijala u b) 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i c) 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tablica 4.29.** Specifični kapaciteti izračunati za rGO-Pani-S i rGO-Pani-V elektrode na temelju zabilježenih cikličkih voltamograma u različitim područjima potencijala, uz različite brzine promjene potencijala i u različitim elektrolitima.

	<i>Područje potencijala prema ZKE</i>	<i>Brzina promjene potencijala / V s<sup>-1</sup></i>	<i>Elektroda rGO-Pani-S C<sub>s</sub> / F g<sup>-1</sup></i>	<i>Elektroda rGO-Pani-V C<sub>s</sub> / F g<sup>-1</sup></i>
<i>Elektrolit 0,5 mol dm<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	-0,2 – 0,8 V	0,05	51,2	51,0
	-0,2 – 0,6 V	0,05	48,7	48,2
	-0,2 – 0,6 V	0,1	47,2	46,2
	-0,2 – 0,6 V	0,2	43,7	43,6
	-0,2 – 0,6 V	0,3	41,1	41,7
	-0,2 – 0,6 V	0,5	36,9	38,6
<i>Elektrolit 1 mol dm<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	-0,2 – 0,8 V	0,05	77,5	64,7
	-0,2 – 0,6 V	0,05	72,7	68,9
	-0,2 – 0,6 V	0,1	71,8	62,9
	-0,2 – 0,6 V	0,2	68,5	60,3
	-0,2 – 0,6 V	0,3	66,3	58,6
	-0,2 – 0,6 V	0,5	62,6	55,7



**Slika 4.64.** a) Nyquistovi dijagrami i b) Bodeovi dijagrami elektroda rGO-Pani-S i rGO-Pani-V pri 0 V i 0,35 V u dva različita osnovna elektrolita.

Slika 4.64. a prikazuje Nyquistove dijagrame zabilježene pri 0 V i 0,35 V pri ispitivanju modificiranih elektroda gdje je u slučaju oba uzorka zabilježen spektar s izraženim kapacitivnim komponentama impedancije pri niskim frekvencijama. Prilikom ispitivanja u kiselom elektrolitu pri 0 V kod obje elektrode registriran je pad kapacitivnih i izražen porast realne komponente impedancije u području niskih frekvencija što ukazuje na porast otpora u sustavu. Prilikom ispitivanja pri 0,35 V, vrijednosti kapacitivnih impedancija se smanjuju u kiselom mediju u odnosu na 0 V dok u neutralnom mediju rastu. Vrijednosti otpora elektrolita,  $R_{el}$  kod obje elektrode su jednake i iznose  $\sim 3 \Omega$  u kiselom i  $8 \Omega$  u neutralnom elektrolitu. Vrijednosti  $R_{ct}$  otpora, zabilježene kod obje elektrode, pri ispitivanju u kiselom elektrolitu su manje u odnosu na neutralnu otopinu, što je posljedica bolje elektronske provodnosti materijala u kiselom elektrolitu.

Na slici 4.64.b. prikazan je Bodeov dijagram zabilježen pri 0 V i 0,35 V pri ispitivanju modificiranih slojeva u oba osnovna elektrolita. Pri visokim i srednjim frekvencijama ( $10^5$  Hz

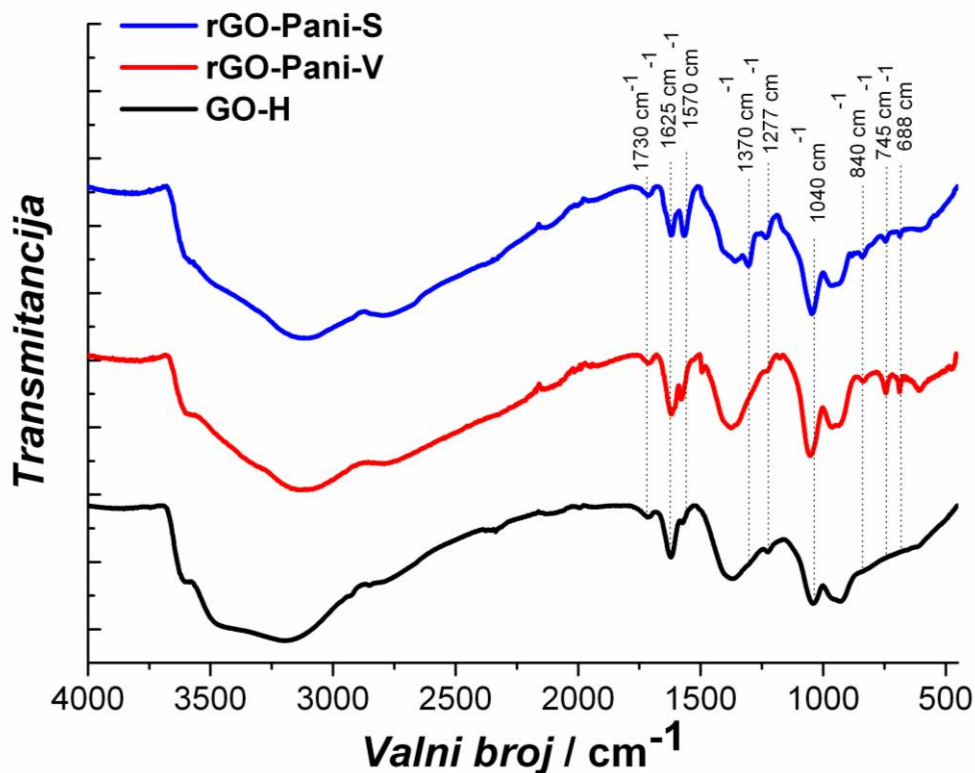
$-10^2$  Hz) zabilježena je niža vrijednost ukupne impedancije  $\log|Z|$ , odnosno otpora elektrolita,  $R_{el}$ , u kiselom elektrolitu u odnosu na neutralni. U području nižih frekvencija ukupna impedancija u kiselom mediju je manja kod 0,35 V dok je u neutralnom mediju manja kod 0 V.

Fazni kut zabilježen za elektrode kod niskih frekvencija pri oba ispitivana potencijala iznosi  $\sim 80 - 85^\circ$  što je karakteristika kapacitivnih materijala, međutim prilikom ispitivanja pri 0 V u kiselom elektrolitu zabilježen je pad vrijednosti faznog kuta što ukazuje na porast otpora u sustavu odnosno otežan prijenos naboja.

#### 4.6.2. Spektroskopska karakterizacija elektroda rGO-Pani-S i rGO-Pani-V

##### *Karakterizacija modificiranih elektroda FTIR-ATR spektroskopijom*

FTIR spektroskopijom dokazana je modifikacija GO molekulama anilina i zabilježeno formiranje novih vibracija kemijskih veza što je prikazano na slici 4.65.



Slika 4.65. FTIR-ATR spektri zabilježeni za uzorke GO-H, rGO-Pani-S i rGO-Pani-V.

U spektru GO elektrode široki apsorpcijski maksimum iznad  $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  rezultat je prisustva rastezних vibracija hidroksilne skupine ( $-\text{OH}$ ) u strukturi GO. Vidljive su karakteristične vrpce na  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , slabijeg intenziteta, koje su posljedica rastezних vibracija karbonilnih skupina ( $-\text{C}=\text{O}$ ) i vrpca na  $1625 \text{ cm}^{-1}$ , koja je posljedica vibracija asimetričnih  $-\text{C}=\text{C}-$  veza unutar strukture GO ili  $-\text{OH}$  vibracija adsorbirane vode. Naime, prilikom redukcije GO smanjuje se intenzitet vrpce pri  $1620 \text{ cm}^{-1}$  naprema intenzitetu vrpce kod  $1730 \text{ cm}^{-1}$  što je povezano s uklanjanjem hidrofilnih kisikovih funkcijskih skupina i vode iz GO. Prema literaturi, odnos intenziteta između ovih dviju vrpca obično se tumači kao stupanj redukcije GO. [216] Rastezne vibracije dvostrukih  $\text{C}=\text{C}$  veza, u benzoidnim i kinoidnim strukturama produkata nastalih oksidacijom anilina, uzrokuju pojavu vrpca na valnim brojevima oko  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (slika 4.65). Ove vrpce se uočavaju i na spektru čistog GO, što je vjerojatno posljedica prisutnosti benzoidnih struktura u GO. U slučaju modifikacije u vodenoj otopini ova vrpca nižeg je intenziteta dok je u slučaju modifikacije u otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$  većeg intenziteta. Zabilježeni trend potvrđuje rezultate dobivene metodom cikličke voltametrije gdje su u slučaju modifikacije GO u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini (slika 4.63. b) zabilježene više struje tijekom ispitivanja elektroda za što su zaslužne redoks reakcije oligomernih ili polimernih molekula tj. kinoidne i benzoidne strukture Pani koje doprinose ukupnom kapacitetu.

Pri valnim brojevima  $1370 \text{ cm}^{-1}$  i  $1227 \text{ cm}^{-1}$  karakteristične su vrpce za vibracije eterskih veza te veza u karboksilnim skupinama GO. [204] U slučaju modifikacije GO anilinom u vodenoj otopini (slika 4.65) ove vrpce su prisutne i nakon modifikacije što ukazuje da anilin nije vezan preko karboksilnih skupina na GO. Međutim, u slučaju modifikacije GO anilinom u otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dolazi do deformacije vrpce na  $1370 \text{ cm}^{-1}$  što bi moglo značiti da je dio anilina kemijski reagirao s karboksilnim skupinama GO i stvorio amidnu vezu ili Schiffovu bazu pri reakciji s karbonilnom skupinom karboksilne kiseline. Ovi rezultati su također u skladu s rezultatima cikličke voltametrije gdje GO elektrode modificirane u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini pokazuju više struje prilikom ispitivanja u odnosu na GO elektrode koje su inkubirane u vodenoj otopini. Dodatan dokaz kemijskog vezanja anilina, u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini je i vrpca na  $1304 \text{ cm}^{-1}$  koja je posljedica vibracije  $-\text{C}-\text{N}$  veza [192, 217], a koja nije prisutna kod GO modificiranog u vodenoj otopini što bi moglo značiti da je u slučaju modifikacije u vodenoj otopini, anilin vezan samo fizikalnim vezama između slojeva GO.

Karakteristična vrpca na  $1040 \text{ cm}^{-1}$  posljedica je vibracija  $-\text{C}-\text{O}$  veza, što ukazuje na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO [192, 217], a prisutna je i

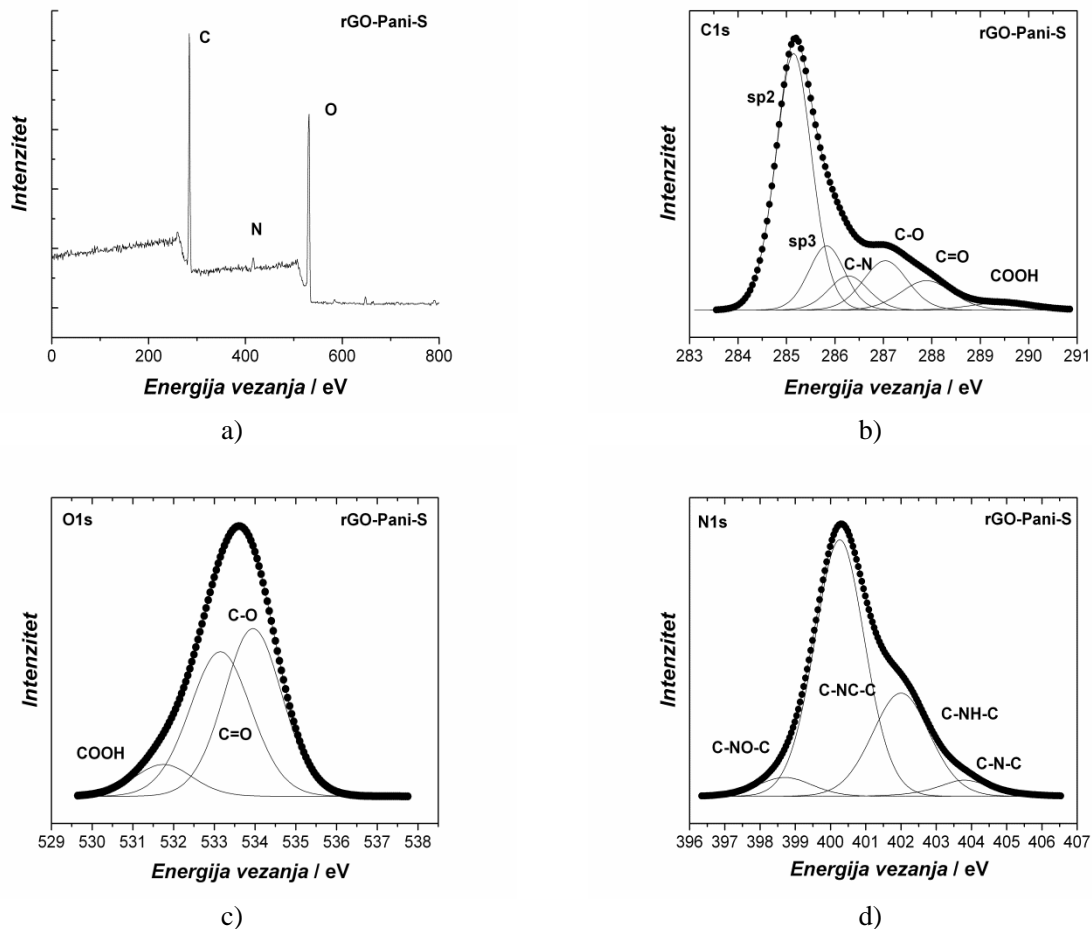


kod modificiranih uzoraka. Također, nakon ispitivanja zabilježen je porast intenziteta vrpce pri  $1060\text{ cm}^{-1}$  vezan za adsorbirane sulfatne ione zaostalog elektrolita nakon ispitivanja. Vrpce slabijih intenziteta na valnim brojevima  $840$ ,  $745$  i  $688\text{ cm}^{-1}$  posljedica su aromatskih C-H vibracija i deformacija fenazenskih struktura i polianilina. [203, 218] Polianilinska struktura s 1,4-povezivanjem rezultira vrpcom pri  $840\text{ cm}^{-1}$  dok fenazenska rezultira vrpcom pri  $750\text{ cm}^{-1}$  što je karakteristično za 1,3-povezivanje aromatskih spojeva. Uspoređujući te dvije vrpce, evidentno je da je vrpca pri  $750\text{ cm}^{-1}$  više naglašena u rGO-Pani-V uzorku u odnosu na rGO-Pani-S uzorak. Vrpca pri  $1042\text{ cm}^{-1}$  odgovara GO strukturi i uspoređujući intenzitete pri  $750/840\text{ cm}^{-1}$  i  $1042\text{ cm}^{-1}$  moguće je zaključiti o udjelu vodljivog polimera u modificiranim filmovima. Iz toga moguće je zaključiti da su kod rGO-Pani-V uzorka formirani lanci razgranate strukture (bez linearnog lanca karakteristične polianilinske strukture). U ovom slučaju je izražena i vrpca pri  $1494\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara C-N vibracijama benzoidnog prstena polianilina.

### ***Karakterizacija uzorka rGO-Pani-S rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom***

Elektroda rGO-Pani-S podvrgnuta je ispitivanjima rendgenske fotoelektronske spektroskopije s ciljem utvrđivanja strukturnih karakteristika materijala nakon modifikacije GO-H. *Slika 4.66* prikazuje široki fotoemisijski spektar rGO-Pani-S uzorka gdje je vidljivo smanjenje udjela kisika nakon procesa modifikacije u odnosu na GO-H (*slike 4.6. i 4.7. c, tablice 4.2 i 4.3*). Također je vidljivo da je nakon modifikacije dušik ugrađen u strukturu rGO-Pani-S.

Doprinos energija vezanja C1s nivou fotoelektrona značajno je smanjen nakon procesa modifikacije što je prikazano na *slici 4.66. b*. Smanjenje intenziteta doprinosa elektrona povezanih s  $sp^3$  ugljikom uz smanjenje doprinosa vezanih za kisikove funkcijske skupine u rGO-Pani-S upućuje da je prilikom modifikacije došlo do ugradnje dušika, ali i uklanjanja značajne količine kisika iz strukture GO-H (*slike 4.6, 4.7 i 4.8, tablice 4.3, 4.4, 4.31–4.33*) čime je dokazana djelotvornost anilina kao redukcijskog sredstva.



**Slika 4.66.** Široki fotoemisijijski spektar a), C1s spektar b), O1s spektar c) i N1s spektar d) doprinosa zabilježen za rGO-Pani-S elektrodu.

Doprinos energija vezanja O1s nivou fotoelektrona nakon procesa modifikacije u rGO-Pani-S prikazan na *slici 4.66. c.* razlikuje se u odnosu na GO-H uzorak (*slika 4.8*). Značajno smanjenje udjela kisika u rGO-Pani-S elektrodi također upućuje na uklanjanje kisikovih skupina s površine GO-H (*slika 4.8., tablice 4.4. i 4.29.*). Najizraženije smanjenje doprinosa veza registrirano je kod epoksidne i karbonilne skupine koje su značajno uklonjene nakon procesa modifikacije u rGO-Pani-S što je prikazano u *tablicama 4.31. i 4.32.*

U uzorku GO-H nije primijećeno prisustvo dušika u strukturi prije procesa modifikacije što dokazuje da je prilikom procesa došlo do ugradnje dušika u strukturu rGO-Pani-S. Pritom najizraženiji je doprinos pirolskih i kvaternih atoma dušika što je prikazano u *tablici 4.33.*

**Tablica 4.30.** Prikaz zastupljenosti doprinosa pojedinih atoma u uzorcima.

Uzorak	C, at. %	O, at. %	N, at. %
GO-H	32,96	67,04	~ 0
rGO-Pani-S	47,53	37,20	15,45

**Tablica 4.31.** Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa C1s nivou.

C1s spektar doprinosa	sp <sup>2</sup> C (285,1 eV) (at. %)	sp <sup>3</sup> C (285,8 eV) (at. %)	C-N (286,3 eV) (at. %)	C-O (286,9 eV) (at. %)	C-O (287,7 eV) (at. %)	-COOH (289,4 eV) (at. %)
GO-H	42,38		~ 0	38,45	15,61	3,53
rGO-Pani-S	54,34	13,49	7,89	12,77	8,83	2,67

**Tablica 4.32.** Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa O1s nivou

O1s spektar doprinosa	O-C (%) (533,9 eV) (at. %)	O=C (%) (533,2 eV) (at. %)	-COOH (%) (531,7 eV) (at. %)
GO-H	56,9	25,8	17,2
rGO-Pani-S	47,73	43,48	8,78

**Tablica 4.33.** Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa N1s nivou

N1s spektar doprinosa	Kvaterni- (402,0 eV) (at. %)	Pirolski (400,2 eV) (at. %)	Piridinski (398,7 eV) (at. %)	Oks. piridinski (403,8 eV) (at. %)
rGO-Pani-S	28,55	62,38	4,94	4,41

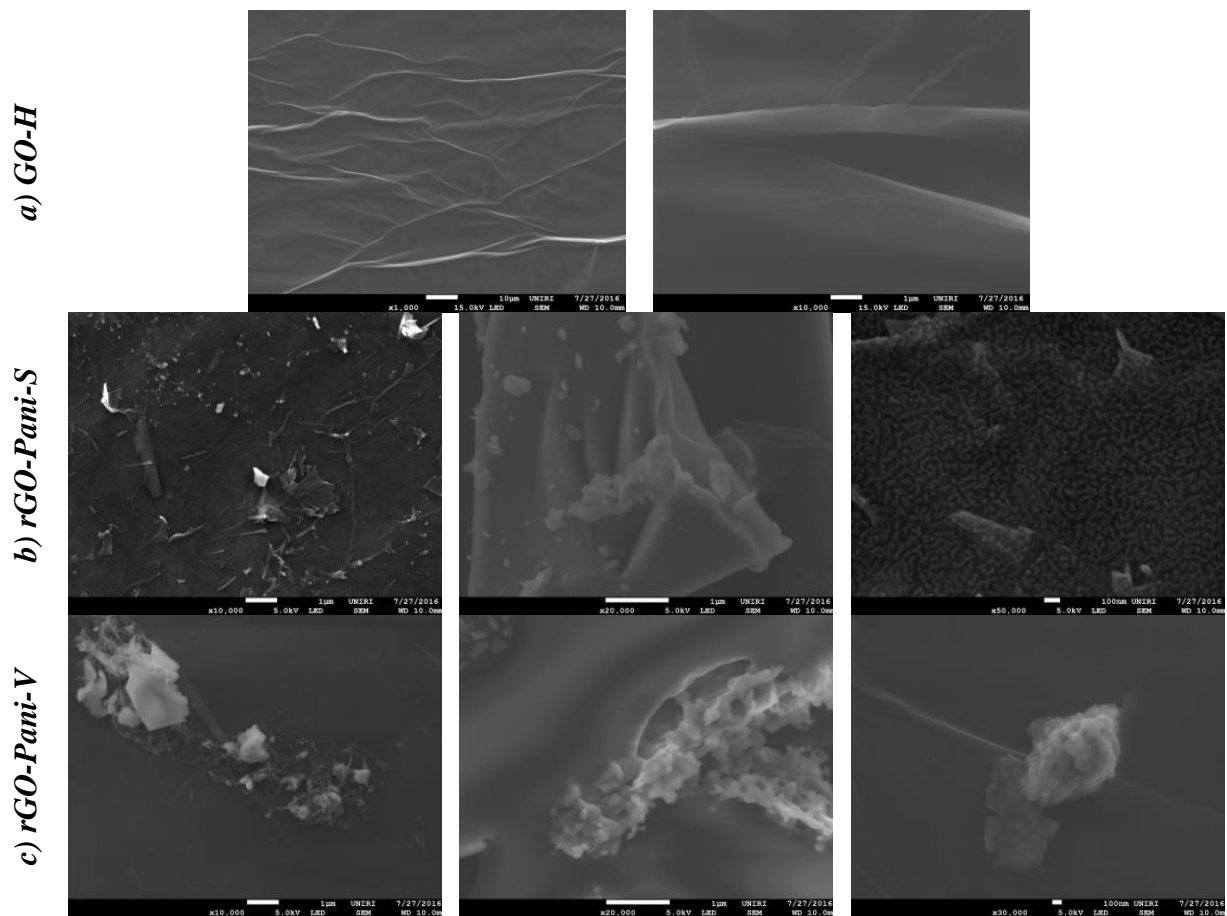
### 4.6.3. Mikroskopska analiza uzoraka rGO-Pani-S i rGO-Pani-V

Prikaz morfoloških karakteristika modificiranih slojeva na *slici 4.67* prikazuje mikrostrukturu rGO-Pani-S sloja pri malim povećanjima gdje se ukazuju gusto povezani i nepravilno posloženi listovi karakteristični za GO sloj. Svjetlije linije predstavljaju mjesta nabora ili preklapanja pojedinih listova. Pri većim povećanjima uz strukturu GO oksida uočavaju se i čestice kristalnog oblika moglo ukazivati na kristaliničnu prirodu produkata nastalih oksidacijom anilina. Pri najvećim povećanjima primjećuju se čestice štapićastog i kristaliničnog oblika nastalih produkata vezanih za površinu GO što nije vidljivo na uzorku GO. Pri najvećim povećanjima vide se i manje čestice koje su adsorbirane na površinu grafenova oksida.

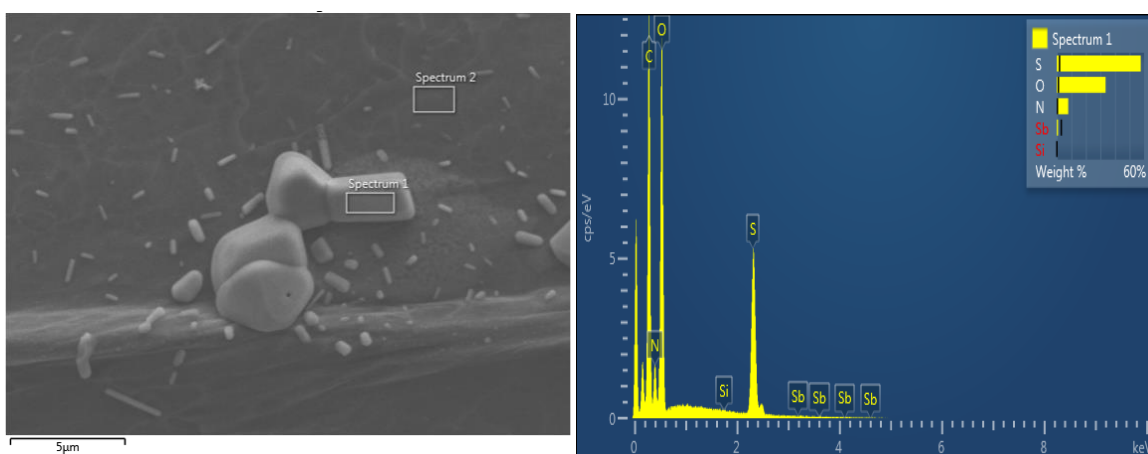
Prikaz morfoloških karakteristika modificiranih slojeva na *slici 4.65* prikazuje mikrostrukturu rGO-Pani-S sloja pri malim povećanjima gdje se ukazuju gusto povezani i nepravilno posloženi listovi neuređene strukture, karakteristične za GO sloj. Svjetlije linije predstavljaju mjesta nabora ili preklapanja pojedinih listova. Pri većim povećanjima uz strukturu GO oksida uočavaju se i čestice kristalnog oblika što bi moglo ukazivati na kristaliničnu prirodu produkata nastalih oksidacijom anilina. Pri najvećim povećanjima primjećuje se čestice štapićastog i kristaliničnog oblika nastalih produkata vezanih za površinu GO što nije vidljivo na uzorku GO. Pri najvećim povećanjima vide se i manje čestice koje su adsorbirane na površinu grafenova oksida.

Morfologija rGO-Pani-V sloja prikazana je na *slici 4.67* ukazuju na kompaktniju strukturu površine elektrode bez izraženih morfoloških karakteristika za GO sloj. Kod većih povećanja uočavaju se slojevite strukture karakteristične za listove GO. Uz to zabilježene su nepravilne amorfne čestice spužvaste strukture što je različito u odnosu na rGO-Pani-S elektrode. Amorfna struktura je u skladu s FTIR mjerenjima.

Na *slici 4.68* prikazana je SEM-EDS snimka uzorka rGO-Pani-S. EDS analizom određen je atomski sastav pri čemu je dokazana prisutnost C, O, N i S atoma na površini uzorka što potvrđuje da su nastali sulfatom dopirani produkti.



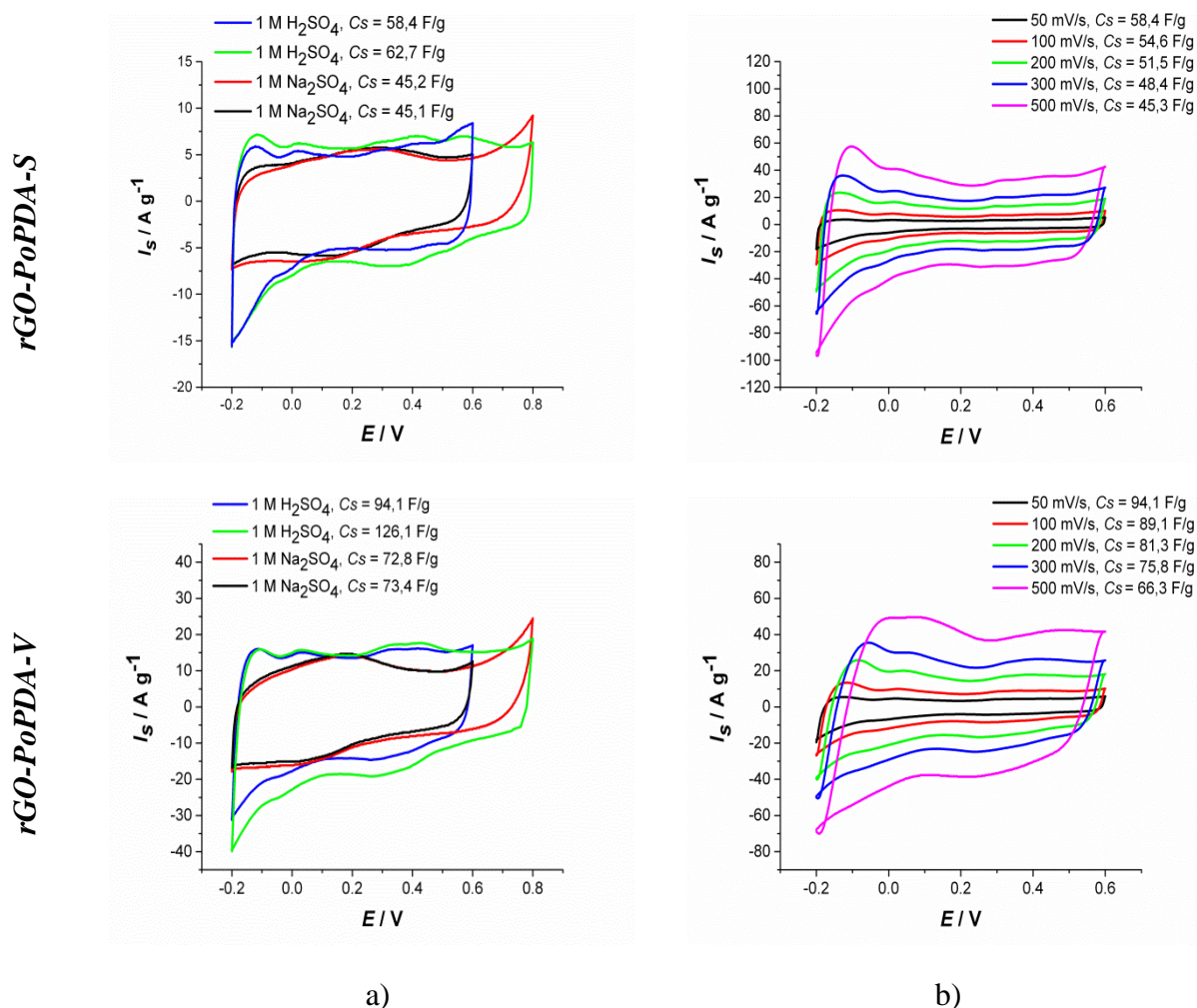
**Slika 4.67.** SEM analize dobivenih kompozitnih materijala a) GO-H, b) rGO-Pani-S i c) rGO-Pani-V nakon procesa polarizacije od 100 ciklusa.



**Slika 4.68.** SEM/EDS analiza rGO-Pani-S elektrode.

#### 4.6.4. Elektrokemijska karakterizacija GO elektroda modificiranih s *o*-fenilendiaminom

Ispitivanje modificiranih uzoraka cikličkom voltametrijom je provedeno u širokom području potencijala - 0,2 – 0,8 V uz brzinu promjene potencijala od  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (slika 4.69. a) te u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  pri  $v = 50 - 500 \text{ mV s}^{-1}$  (slika 4.69. b). U cikličkim voltamogramima modificiranih uzoraka zabilježene su više struje u odnosu na GO elektrodu te je zabilježena promjena u elektrokemijskom ponašanju u dva različita elektrolita. U tablici 4.34 prikazani su izračunati specifični kapaciteti na temelju zabilježenih ciklički voltamograma u oba osnovna elektrolita.



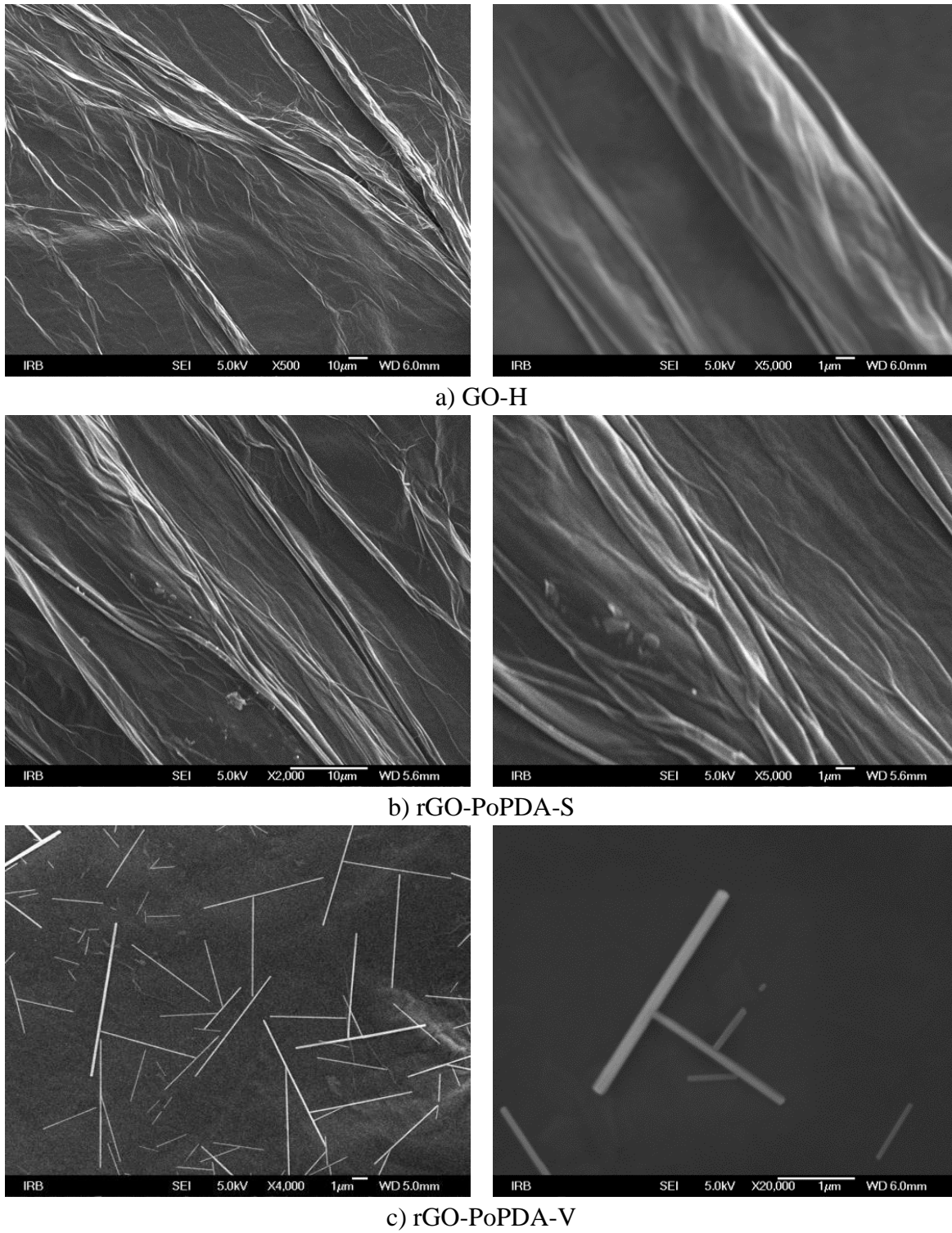
Slika 4.69. Ciklički voltamogrami elektroda rGO-PoPDA-S i rGO-PoPDA-V zabilježeni a) u raznim granicama potencijala u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  i  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  uz  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  i b) pri različitim brzinama promjene potencijala u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

**Tablica 4.34.** Izračunati specifični kapaciteti za rGO-PoPDA-S i rGO-PoPDA-V elektrode na temelju zabilježenih cikličkih voltamograma u različitim područjima potencijala, uz različite brzine promjene potencijala i u različitim elektrolitima.

Elektrolit	Područje potencijala prema ZKE	Brzina promjene potencijala $v / V s^{-1}$	Elektroda rGO-PoPDA-S $Cs / F g^{-1}$	Elektroda rGO-PoPDA-V $Cs / F g^{-1}$
0,5 mol dm <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,2 – 0,8 V	0,05	46,2	73,4
	- 0,2 – 0,6 V	0,05	46,1	72,8
1 mol dm <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,2 – 0,8 V	0,05	62,7	126,1
	- 0,2 – 0,6 V	0,05	58,4	94,1
	- 0,2 – 0,6 V	0,1	54,6	89,1
	- 0,2 – 0,6 V	0,2	51,5	81,3
	- 0,2 – 0,6 V	0,3	48,4	75,7
	- 0,2 – 0,6 V	0,5	45,3	66,3

#### 4.6.5. Mikroskopska analiza elektroda GO modificiranih s *o*-PDA

S ciljem analize površine, svi su uzorci analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom. Morfologija dobivenih slojeva ispitana je SEM mikroskopijom što je prikazano na *slici 4.70*. Površina uzorka rGO-PoPDA-V prekrivena je mnoštvom igličastih struktura jednakog oblika. Takva igličasta morfologija u slučaju *o*-PDA primijećena je i kod drugih autora [219–221] i odnosi se na niskomolekularne produkte sastavljene od 2 – 7 fenazenskih monomernih jedinica.[220] *Kar i sur.* [222] također su dokazali stvaranje niskomolekularnih produkata pri višim pH vrijednostima dok je stvaranje polimera primijećeno pri niskim vrijednostima pH od 1-2. Morfologija rGO-PoPDA-S sloja ne pokazuje značajnije morfološke razlike u odnosu na GO pa se može zaključiti da je polimer nastao između slojeva GO a ne na površini GO. U kiselom mediju favorizirano je nastajanje sfernih i nepravilnih čestica polimera [223] kao što je prikazano na *slici 4.70*, uzorak rGO-PoPDA-S. Taj fenomen mogao bi se pripisati većoj topljivosti monomera *o*-PDA ili oligomera u kiselom mediju.

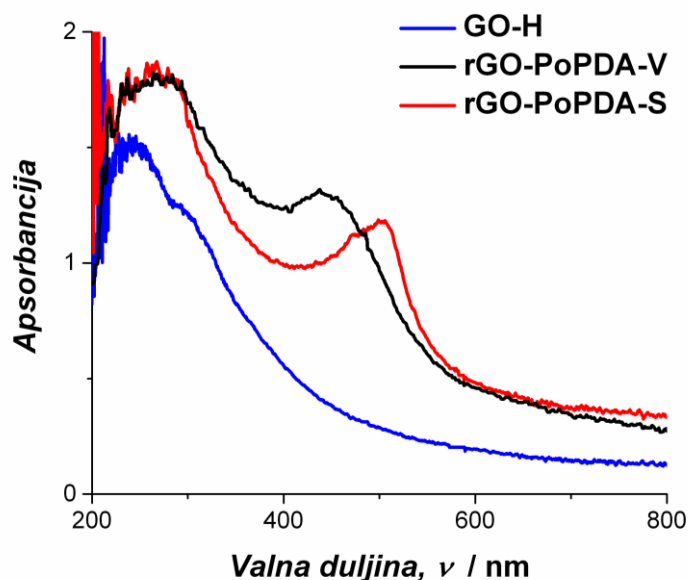


**Slika 4.70.** SEM analiza a) GO-H, b) rGO-PoPDA-S i c) rGO-PoPDA-V elektroda pri različitim povećanjima.

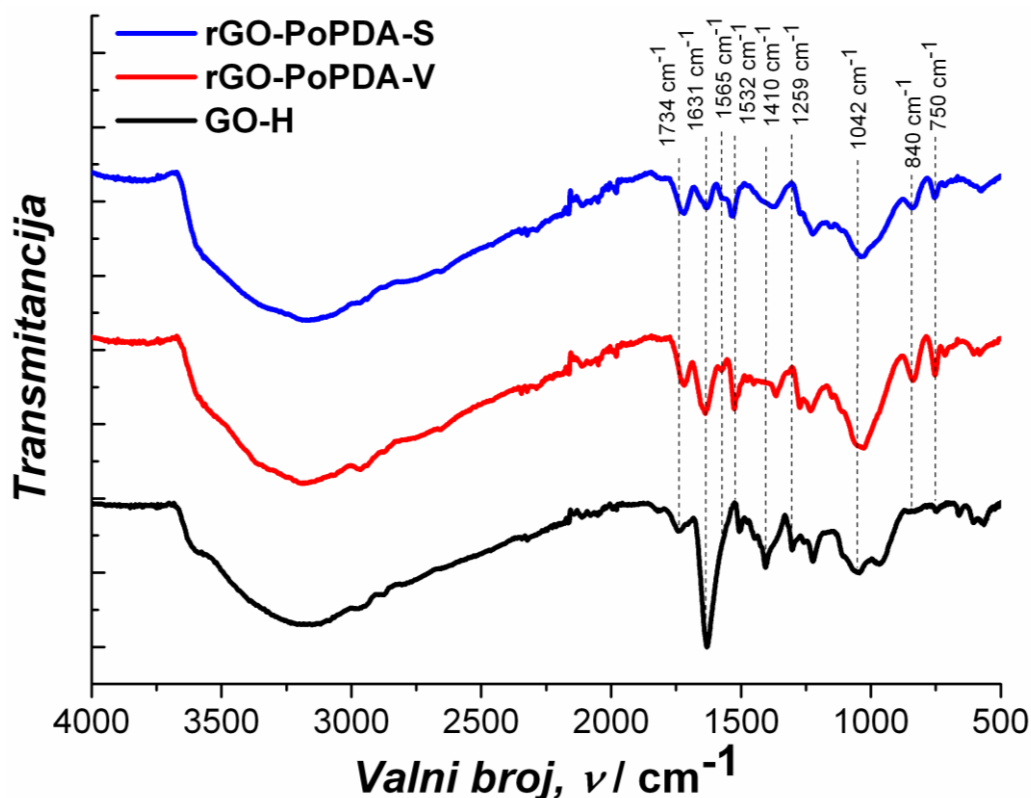


#### 4.6.6. Spektroskopska analiza elektroda GO modificiranih s *o*-PDA

UV/Vis spektroskopijom ispitani su elektronski prijelazi u uzorcima. Spektar GO-H, rGO-PoPDA-V i rGO-PoPDA-S elektrode prikazan je na slici 4.71. U spektru GO uočena su dva karakteristična adsorpcijska vrha s adsorpcijskim maksimumom na 230-250 nm ( $\pi$ - $\pi^*$  prijelazi delokaliziranih C=C veza) i karakterističnim ramenom pri 300 nm ( $\nu$ - $\pi^*$  prijelazi kisikovih C=O ili C-O-C veza) što upućuje na prisutnost kisikovih skupina u strukturi GO [45]. Nakon modifikacije površine GO, apsorpcijski maksimum povezan s  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazima pomiče se prema višim valnim duljinama od 270 nm što upućuje na niži energetski prijelaz koji je karakterističan za reducirani oblik GO [224]. To je dodatno potvrđeno uklonjenjem ramena pri 300 nm što ukazuje na smanjenu prisutnost kisikovih skupina na površini modificiranih uzoraka. Kod modificiranih uzoraka pojavljuje se dodatni apsorpcijski maksimum pri 450 nm što odgovara ekscitonskom prijelazu u kinoidnoj iminskoj vezi [68] kod rGO-PoPDA-V uzorka dok pomak u apsorpcijskom maksimumu na 500 nm u rGO-PoPDA-S uzorku upućuje na polaronske prijelaze [68] u sulfatnom kiselinom dopiranom polimeru. [220]



Slika 4.71. UV-Vis spektar GO-H, rGO-PoPDA-S i rGO-PoPDA-V uzoraka.



**Slika 4.72.** FTIR-ATR spektri zabilježeni za uzorke GO-H, rGO-PoPDA-S i rGO-PoPDA-V.

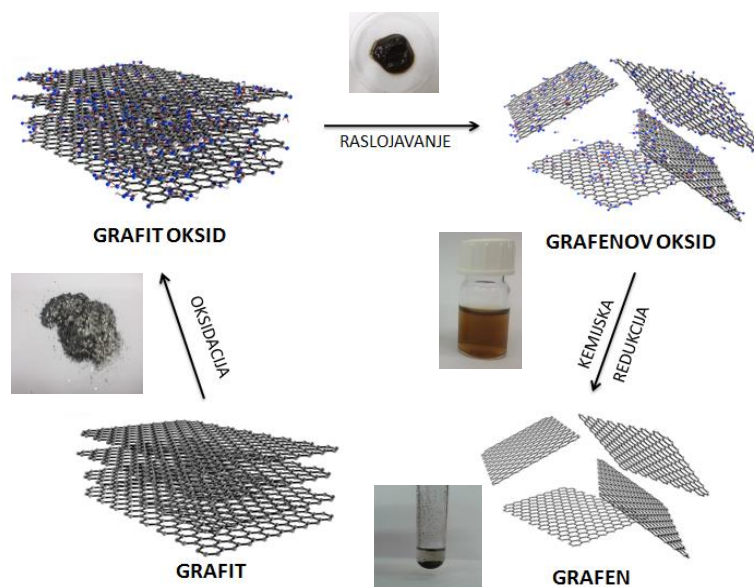
FTIR spektar prikazan na *slici* 4.72. koji odgovara uzorku GO-H pokazuje široku apsorpcijsku vrpcu u području valnih brojeva  $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  karakterističnu za  $\text{--OH}$  rastezanja vode inkorporirane unutar strukture GO kao i alkoksidnih skupina. Karakteristične apsorpcijske vrpce za GO pri  $1734\text{ cm}^{-1}$  pripisane su karbonilnim i karboksilnim skupinama, aldehida ili ketona. Vrpca pri  $1631\text{ cm}^{-1}$  pripisan je asimetričnim  $\text{C}=\text{C}$  rastezanjima ili  $\text{--OH}$  savijanjima vode fizikalno adsorbirane na GO. [101] Dodatna vrpca pripisana  $\text{--OH}$  deformaciji registrirana je pri  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Apsorpcijske vrpce pri  $1259\text{ cm}^{-1}$  i  $1042\text{ cm}^{-1}$  pripisane su redom epoksidnim ili alkoksidnim rasteznim vibracijama. Nakon modifikacije GO s *o*-PDA, intenziteti vrpce karakterističnih za kisikove skupine su smanjeni što upućuje na redukciju kisikovih skupina [225] dok nakon modifikacije primijećeno stvaranje novih vrpce karakteristično za PoPDA polimer. Najizraženiji pik u spektru GO pri  $1631\text{ cm}^{-1}$  gotovo je potpuno eliminiran te pomaknut prema nižim valnim brojevima ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) što upućuje na višu simetriju  $\text{C}=\text{C}$  veze modificiranih uzoraka odnosno da su prilikom postupka modifikacije kisikove skupine odgovorne za asimetrične vibracije uklonjene. [226] Proces je povezan s regeneracijom  $\text{sp}^2$  domena na epoksidnim funkcijskim skupinama uz prisutnost  $\text{NH}_2^-$  skupine aromatskog amina što je u suglasnosti s literaturom. [80] Vrlo slabi intenzitet registriran pri  $1532\text{ cm}^{-1}$ ,  $1565\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  i  $840\text{ cm}^{-1}$  sugerira prisustvo malog udjela fenazenskih

struktura ili linearnih struktura polianilinskog tipa u sloju. [226] Pik pri  $1532\text{ cm}^{-1}$  i rame pri  $1565\text{ cm}^{-1}$  potvrđuju prisutnost benzenoidne i kinoidne strukture. [226, 227] Vrpca pri  $750\text{ cm}^{-1}$  i  $840\text{ cm}^{-1}$  karakteristična je za C-H deformacije van ravnine i pokazuje različite tipove povezivanja aromatskih prstenova te dokazuje prisutnost linearne i razgranate strukture polimera. Polianilinska struktura s 1,4-povezivanjem rezultira vrpcom pri  $840\text{ cm}^{-1}$  dok fenazenska rezultira vrpcom pri  $750\text{ cm}^{-1}$  što je karakteristično za 1,3-povezivanje aromata. Uspoređujući te dvije vrpce, očito je da je vrpca pri  $750\text{ cm}^{-1}$  više naglašena u rGO-PoPDA-V uzorku u odnosu na rGO-PoPDA-S uzorak. Vrpca pri  $1042\text{ cm}^{-1}$  odgovara GO strukturi i uspoređujući intenzitete pri  $750/840\text{ cm}^{-1}$  i  $1042\text{ cm}^{-1}$  moguće je zaključiti o udjelu vodljivog polimera u modificiranim filmovima. Dobiveni omjeri pokazuju da je veći dio vodljivog polimera prisutan u rGO-PoPDA-V uzorku. Suprotno tome rGO-PoPDA-S uzorak na temelju odnosa spomenutih vrpca pokazuje manji udio vodljivog polimera u modificiranom sloju GO-H što je u suglasnosti s mjerenjima kontaktnog kuta i SEM mikroskopijom.

## 5. RASPRAVA

Grafen je dvodimenzionalni materijal s  $sp^2$ -hibridiziranim atomima ugljika koji zbog svojih iznimnih svojstava zaokuplja veliku pažnju znanstvenika. Ovisno o njegovoj konačnoj primjeni, koriste se različiti postupci priprave kao što su kemijska sinteza gdje spadaju rastvaranje ugljikovih nanocijevi ili epitaksijalni rast na silicijevom karbidu. Postoje također metode dobivanja grafena mikromehaničkim raslojavanjem grafita i raslojavanjem grafita u tekućoj fazi. Naposljetku grafen se dobiva i kemijskom redukcijom grafenova oksida. Grafen se primjenjuje se u raznim primjenama kao što su senzori, optički transparentne elektrode, „pametni zasloni“, solarne ćelije, tranzistori, superkondenzatori i ostalo.

U postupku dobivanja grafena iz grafita kemijskim putem postoji više koraka (*slika 5.1*). U prvom koraku se provodi oksidacija grafita, a kao produkt se dobiva grafitov oksid. Raslojavanjem grafitova oksida nastaje grafenov oksid. Zadnji i najzahtjevniji korak u sintezi grafena je redukcija grafenova oksida (GO) pri čemu je dobiven grafen odnosno reducirani grafenov oksid (rGO). Osnovni cilj tijekom procesa redukcije GO je ukloniti kisikove funkcijske skupine te dobiti visok stupanj regeneracije  $sp^2$  veza u strukturi grafena. Isto tako, u samom procesu nužno je osigurati uvjete kod kojih neće biti izražena aglomeracija dobivenog produkta.



*Slika 5.1.* Shema dobivanja rGO materijala iz grafita.

U idealnim uvjetima tijekom procesa redukcije ne bi smjelo doći do aglomeracije nastalog rGO, ali u realnim uvjetima ovaj proces najčešće nije moguće izbjeći pa se pokušava u što većoj mjeri smanjiti stupanj aglomeracije. U literaturi je pokazano da je moguće izolirati rGO debljine jednog sloja atoma. [51] Osim dobro poznatih reducensa poput hidrazin hidrata i natrij borhidrida [4] u procesu redukcije GO koriste se i alternativni postupci koji uključuju provođenje redukcije pri povišenom pH i povišenoj temperaturi. Isto tako, u literaturi se koriste i ekstrakti biljaka kao ekonomski isplativija i ekološki prihvatljivija alternativa što je posebno značajno za masovnu proizvodnju rGO. [2,8-11]

### ***Karakterizacija dobivenih grafenovih oksida***

U ovom radu proučavane su različite metode sinteze GO pri čemu su korištene dvije vrste grafita, prirodni (G-1) i sintetski (G-2) grafit. Hoffmanovom metodom oksidacije prirodnog grafita dobiven je uzorak GO-S dok je iz sintetskog grafita dobiven uzorak GOs-S. Hummersovom metodom oksidacije prirodnog grafita priređen je uzorak GO-H. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da vrsta grafita može imati značajan utjecaj na svojstva dobivenog grafena. [60]

Ispitivanjem uzoraka GO AFM–metodom (*slike 4.1, 4.2, 4.3*) određene su njegove dimenzije i broj slojeva od kojih je GO sačinjen. Uzorak GOs-S sastoji se od više slojeva što se vidi na linijskom prikazu AFM mjerenja (*slika 4.1*) gdje je debljina listova reda veličine 2 – 5 nm što ukazuje na nepotpuno raslojavanje ovog uzorka. Uzorak GO-S posjeduje mikrostrukturu tipičnu za GO [7] te je raslojen do monosloja što ukazuje visina sloja od ~ 1 nm (*slika 4.2*). Uzorak GO-H također je raslojen do jednog sloja što je prikazano na *slici 4.3*. Dimenzije listova određene kod uzoraka, GO-S i GO-H u prosjeku su iznosile od 0,5 – 2 μm dok su u uzorku GOs-S zabilježene dimenzije reda veličine od oko 300 nm bez morfologije karakteristične za GO što je prikazano na *slici 4.4. a*. Korištenjem SEM mikroskopije prikazane na *slici 4.4* zabilježena je karakteristična mikrostruktura za GO [7] kod koje dolazi do preklapanja listova GO-S i GO-H što čini kontinuiranu strukturu s izraženim naborima listova (*slike 4.4. b i c*). U slučaju GOs-S dobiveni su listovi nepravilnog oblika manji od 1 μm iz čega se može zaključiti da oksidacijom sintetskog grafita nastaju manje čestice GO koje nisu u potpunosti raslojene.

Na temelju položaja kuteva difrakcijskih maksimuma izmjerenih XRD analizom na uzorcima GO (*slika 4.5*) i Braggove jednadžbe (*jednadžba 2.15*) određena je udaljenost između slojeva u strukturi grafitovog oksida nastalog sušenjem GO (*tablica 4.1*). Indikacija stupnja oksidacije je razmak među slojevima GO koji je, u slučaju kompletnog raslojavanja grafita reda veličine 0,8 – 1 nm. [228] Oksidacijom listova grafena u strukturi grafita uvode se različite kisikove funkcijske skupine koje remete slabe van der Waalove sile između slojeva grafena u grafitu te uzrokuju širenje grafitne strukture. Vrijednosti izračunate na temelju Braggove jednadžbe pokazuju da je Hummersova metoda oksidacije grafita rezultirala najvećim dosegom raslojavanja listova. Isto tako pokazano je da je raslojenost izraženija kod uzorka GO-H priređenog iz prirodnog grafita.

Veličina kristalita određena je na temelju Scherrerove metode (*jednadžba 2.16*) gdje je dobiveno da se veličina kristalita značajno razlikuje kod uzoraka dobivenih iz različitih vrsta grafita [229, 230] pri čemu su manje dimenzije zabilježene kod GOs-S uzorka koji je priređen iz sintetskog grafita. Isto tako veće dimenzije su zabilježene kad je korištena Hummersova metoda odnosno kod GO-H uzorka. Stoga se na temelju dimenzija kristalita može zaključiti da je veličina kristalita kod GO proporcionalna veličini kristalita u grafitu te da je veći stupanj oksidacije kod Hummersove metode rezultirao većim kristalitima nego što je to slučaj kod Hoffmanove metode. Ovi zaključci su u suglasnosti s prethodnim zaključcima ovog rada izvedenim na temelju razmaka među slojevima u grafitovom oksidu.

Elementarni sastav uzoraka GO okarakteriziran je korištenjem XPS spektroskopije. Zabilježeni široki spektri energija vezanja (*slika 4.6*) pokazuju da različite metode pripreve rezultiraju oksidacijom grafita. Odnos količine kisika i ugljika u sloju ovisit će o metodi sinteze odnosno o kiselini ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) i oksidacijskom sredstvu ( $\text{NaNO}_3$  i  $\text{KClO}_3$  ili  $\text{KMnO}_4$ ) koji su upotrijebljeni tijekom reakcije. *Slika 4.6* prikazuje široke fotoelektronske spektre zabilježene za GOs-S, GO-S i GO-H uzorak gdje se uočava različit udio ugljika, kisika i dušika čije vrijednosti su prikazane u *tablici 4.2*.

Energije veza u blizini C1s nivoa zabilježene za sva tri uzorka GO prikazane su na *slici 4.7*. U C1s spektru energija GO-S uzorka zabilježene su dvije snažne rezonancije pri energijama vezanja od 284,5 eV ( $-\text{C}=\text{C}-\text{sp}^2$  i/ili  $\text{sp}^3$ ) i 286,5 eV ( $-\text{C}-\text{O}$ ) što ukazuje na visok stupanj oksidacije GO. [231] Dva doprinosa niskog intenziteta zabilježena su pri 287,4 eV karakteristični za  $-\text{C}=\text{O}$ , [29-31] i pri 289,0 eV karakteristični za  $-\text{COOH}$  [31, 32] funkcijsku skupinu GO.

U C1s spektru GO-H uzorka zabilježene su karakteristične rezonancije pri energijama vezanja od 283 eV i 284,6 eV za (C=C; sp<sup>2</sup>) i (C-C; sp<sup>3</sup>) vezu i rezonancije pri 286,4 eV (-C-O/-C-OH), 287,8 eV (-C=O) te pri 289 eV karakteristične za -COOH skupinu.

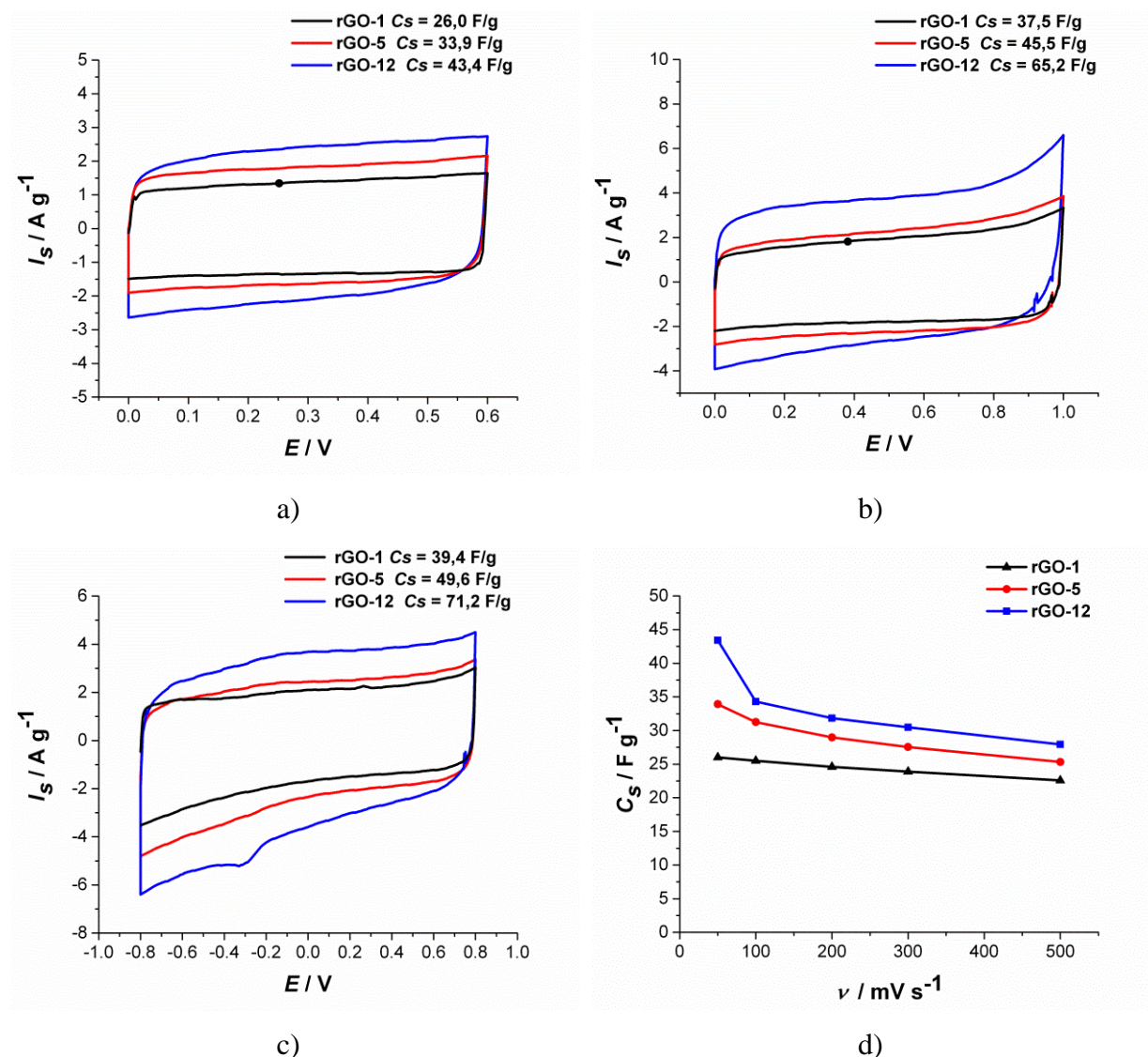
C1s spektar energija zabilježen za GOs-S pri 285,3 eV ukazuje na visok doprinos (-C-OH) hidroksidnih skupina rezonanciji [29,31], međutim rezonancije za -CO veze i -COOH jače su naglašene u odnosu na GO-S što ukazuje na različitosti u strukturi površine uzorka GO-S i GOs-S iako su pripravljene istom metodom.

XPS spektri zabilježeni za O1s elektrone GO prikazani na slici 4.8 pokazuju naglašene rezonancije pri 531,7 eV (-C-O veza) [31,32] u GO-S spektru dok su one u GOs-S spektru značajno manje naglašene. Naprotiv, registrirane su rezonancije doprinosa pri 531,0 eV (-C=O skupina) i 532,1 eV (-C-OH skupina) i 532,8 eV (-COOH) [31,32] Radi boljeg matematičkog usklađivanja GOs-S spektra (slika 4.8) dodatno je uveden doprinos povezan s kontaminacijom površine uzorka vodom pri 533,6 eV. [31]. Takva rezonancija je registrirana kod GOs-S uzorka što ukazuje na adsorpciju vlage što je očito posljedica značajnog udjela -C-OH i -COOH skupina koje uzorku daju izražen hidrofilni karakter. Zbog izraženog hidrofilnog karaktera uzorak GOs-S osušen na zraku ljepljiv je na dodir. Ostale uzorke kod kojih nisu bile izražene -C-OH i -COOH skupine, već epoksidne skupine (-C-O-) moguće je sušenjem na zraku prevesti u tanak savitljivi sloj. U spektru uzorka zabilježena je rezonancija pri 529,4 eV karakteristična za -C=O, snažna rezonancija pri 531,1 eV (C-O/C-OH) i rezonancija pri 542,8 eV što je karakteristično za -COOH skupinu. Doprinosi pojedinih skupina ukazuju na najveći doseg oksidacije pri korištenju Hummersove metode kojom je pripremljen GO-H.

Rezultati mjerenja Ramanovih spektara ukazuju da GO dobiven iz sintetskog grafita sadrži više strukturnih defekata u odnosu na GO priređen iz prirodnog grafita. Mjera uređenosti kristalne strukture je  $I_D/I_G$  omjer koji je u slučaju GOs-S najveći te iznosi 1,07. GO-S ( $I_D/I_G = 0,85$ ) u odnosu na GO-H ( $I_D/I_G = 0,67$ ) pokazuju veći udio defekata što dokazuje da Hoffmanova metoda pripreme rezultira ugradnjom veće količine defekata u strukturu GO u odnosu na Hummersovu metodu.

### Karakterizacija rGO dobivenih klasičnom redukcijom

U ovom dijelu istraživanja ispitan je uzorak GO-S te uzorci rGO-1, rGO-5 i rGO-12. Uzorci rGO-1, rGO-5 i rGO-12 koji su dobiveni redukcijom GO-S s hidrazin hidratom pri povišenoj temperaturi i pH=10 tijekom 1, 5 i 12 sati. Provedena je detaljna karakterizacija produkta spektroskopskim metodama (FTIR, Raman i XPS), XRD-metodom, TGA-metodom te je određena električna provodnost uzoraka metodom s četiri kontakta. Osim toga ispitana su kapacitivna svojstva elektroda na čiju je površinu od 0,07 cm<sup>2</sup> nanoseno 0,29 mg cm<sup>-2</sup> priređenog materijala.



**Slika 5.2.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za uzorak rGO-1, rGO-5 i rGO-12 u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; a, b i c) unutar različitih granica potencijala uz  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup> i d) ovisnost specifičnog kapaciteta o brzini promjene potencijala za ispitivanje provedeno od 0 – 0,6 V.

S ciljem utvrđivanja kapacitivnih svojstava elektroda s rGO uzorcima korištena je metoda



cikličke voltometrije u širokom području potencijala. Konstantne kapacitivne struje zabilježene su u području potencijala 0 – 0,6 V. Porast struja u pozitivnom dijelu voltamograma iznad 0,8 V ukazuje na početak procesa oksidacije ugljika što narušava idealno kapacitivno ponašanje. U katodnom dijelu voltamograma dolazi do trenda blagog porasta katodnih kapacitivnih struja prema negativnim potencijalima. Kapacitivne struje registrirane za elektrode s materijalima pripremljenim tijekom različitih vremena redukcije rastu s porastom vremena redukcije (*slike 5.2 i 4.10*). Dobiveni rezultat može biti posljedica porasta električne provodnosti materijala. Da stupanj redukcije doista raste s porastom vremena vidljivo je iz TGA analize koja je pokazala da je najmanja promjena mase dobivena tijekom zagrijavanja uzorka rGO-12. Najmanja promjena mase znači da je kod rGO-12 najmanji udio kisikovih funkcijskih skupina odnosno ukazuje da se postigao najveći stupanj redukcije pa se očekuje najveća električna provodnost.

Tijekom redukcije GO dolazi do uklanjanja kisikovih skupina na GO te dolazi do regeneracije  $sp^2$  domena. Regeneracija  $sp^2$  domena je u ovom radu dokazana mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke. Tako je kod uzorka rGO-12 zabilježena najveća električna provodnost. Stoga dobiveni rezultati pokazuju da je kontrolom vremena redukcije moguće kontrolirati količinu kisikovih skupina, elektronsku provodnost te kapacitivna svojstva rGO materijala.

Rezultati XPS analize pokazali su, slično kao i TGA, da je tijekom redukcije uklonjen veliki dio kisikovih funkcijskih skupina. Međutim, s porastom vremena redukcije dolazi do ponovnog porasta udjela kisikovih skupina što nije očekivano i suprotno je TGA mjerenjima. Iz rezultata XRD mjerenja zaključeno je da prilikom procesa redukcije dolazi do aglomeracije listova rGO, a s porastom vremena smanjuje se razmak među aglomeriranim listovima rGO što znači da je s vremenom redukcije grafitizacija sve više izražena. Tijekom procesa redukcije dolazi pretežito do eliminacije epoksidne i hidroksidne skupine duž ravnine dok karboksilne i karbonilne skupine zaostaju na rubovima što je potvrđeno XPS–metodom. Porast udjela kisika u širokom spektru energija kod rGO-12 može se objasniti porastom aglomeracije uzorka s vremenom, čime su zaostali oksidirani rubovi listova sve više izloženi prema snopu elektrona u odnosu na bazalne plohe s kojih je uklonjen kisik i koje su međusobno povezane  $\pi$ – $\pi$  interakcijama. S obzirom na to da snop elektrona ne prodire duboko u uzorak dobiveni rezultat je odraz površinskog sastava materijala. Tako kod većih

vremena redukcije, gdje dominantnu ulogu ima aglomeracija, sve više do izražaja dolaze kisikove funkcijske skupine.

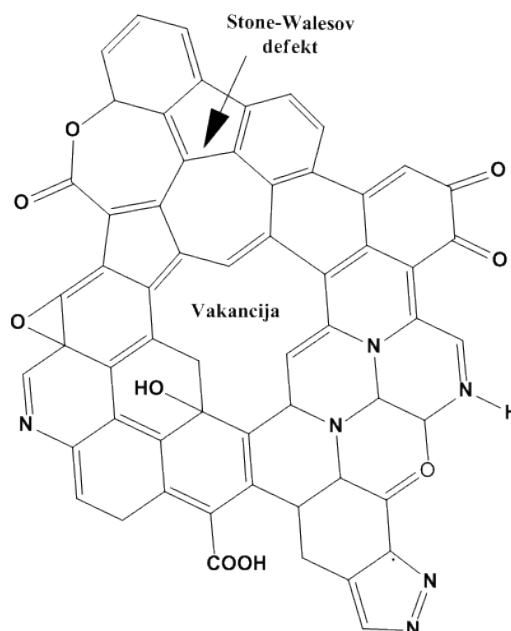
Na XRD spektrima s povećanjem vremena redukcije uočen je postupan pomak pikova prema višim kutevima s trajanjem vremena redukcije. Braggovom jednadžbom određeno je na temelju položaja difrakcijskih maksimuma, udaljenost između listova u grafenu što također ukazuje na aglomeraciju uzorka i smanjenje udaljenosti između listova (*tablica 4.8*). Scherrerovom metodom dobiveno je da se s trajanjem redukcije smanjuje veličina kristalita što je za očekivati s obzirom na to da se u procesu redukcije iz grafenske strukture uklanja kisik te raste broj listova grafena koji se aglomeriraju, a samim time i veličina kristalita ( $L_c$ ). [232] Na temelju rezultata dobivenih u Ramanovim spektrima vidljivo je da u procesu redukcije dolazi do porasta defekata odnosno smanjenja  $sp^2$  domena u strukturi rGO što znači kako raste veličina kristalita ( $L_c$ ) tako se smanjuje dimenzija  $L_a$ . [72]

Metoda FTIR spektroskopije ukazuje na prisustvo određenih kisikovih funkcijskih skupina u uzorku nakon što je provedena redukcija. Tako se iz dobivenih rezultata uočava (*slika 4.13*) uočava da se nakon redukcije značajno smanjuje vrh pri  $1631\text{ cm}^{-1}$ . Naime, ovaj vrh je slabo izražen pri visokoj simetriji veza, a jako izražen u slučaju kad postoji O-C=C skupina pa se može zaključiti da uklanjanjem kisika ovaj vrh gubi na intenzitetu. Suprotno tome intenzitet vrha kod  $1738\text{ cm}^{-1}$  postaje izraženiji kod rGO u odnosu na GO. Dobiveni rezultat se može objasniti činjenicom da je većina skupina uklonjena dok sadržaj C=O skupina nije promijenjen te njen intenzitet dolazi više do izražaja. U procesu redukcije u potpunosti se smanjuje vrh kod  $1045\text{ cm}^{-1}$  pa se može zaključiti da su uklonjene C-O skupine. Iz dobivenih rezultata proizlazi da su u procesu redukcije uklonjene C-O skupine što je u skladu s rezultatima dobivenim XPS spektroskopijom.

Međutim, u XPS spektrima se uočava da je nakon redukcije ipak zaostaju karboksilne skupine koje sadrže C-O vezu što nije u suglasnosti s rezultatima FTIR spektroskopije i što se može objasniti različitom osjetljivošću ove dvije metode.

Struktura grafena je proučavana i upotrebom Ramanove spektroskopije u kojoj je pokazano da u procesu redukcije dolazi do porasta omjera D vrpce u odnosu na G vrpcu (*slika 4.14*). S obzirom da dolazi do regeneracije  $sp^2$  veza bilo bi za očekivati obrnuti trend. Međutim upravo ovakvo ponašanje je dobiveno i u literaturi što je objašnjeno smanjenjem domena sa  $sp^2$  hibridizacijom jer se u reakciji redukcije gubi i dio ugljika [34]. Gubitak ugljika rezultira formiranjem defekata odnosno vakancija koje su prikazane na *slici 5.3*. Osim vakancija za

defekte su odgovorni atomi ugljika sa  $sp^3$  hibridizacijom te peteročlani i sedmeročlani prsteni ugrađeni u grafensku strukturu. Mjerenja XPS metodom pokazala su da prilikom redukcije dolazi do dopiranja strukture rGO atomima dušika što u strukturu uvodi dodatne peteročlane i sedmeročlane aromatske prstene (*slika 5.3*) koji su registrirani i u Ramanovim spektrima na temelju dodatne D' vrpce koja se pojavljuje uz osnovnu G vrpce. [72]



**Slika 5.3.** Shematski prikaz različitih vrsti defekata i skupina prisutnih u rGO.

Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti da su redukcijom u prisustvu hidrazina dobivena dobra kapacitivna svojstva rGO materijala. Redukcijom uz hidrazin hidrat moguće je ukloniti kisik unutar strukture grafenova oksida te ugraditi dušik. [41, 85] Uzorak rGO pokazuje značajno manji udio kisika u strukturi, te znatno povećan udio  $sp^2$  vezanog ugljika u odnosu na GO što je u skladu s literaturom. [7, 130] Prilikom procesa redukcije velikom većinom se uklanjaju epoksidne skupine, nešto manje karbonilne [85, 140] te najmanje karboksilne skupine čiji udio je u svim reduciranim uzorcima približno jednak (41,4 %). U uzorku rGO raste udio dušika u strukturi s vremenom redukcije te on iznosi 2,16 % što odgovara udjelu dobivenom u drugim radovima. [41] Dušik se u strukturu rGO ugrađuje najviše u piridonskom obliku (64,19 %). Manje zastupljen je kvaterni dušik (28,02 %) te u najmanjoj mjeri zastupljen piridinski dušik (7,79 %) kao što je prikazano u *tablici 4.8*. [125, 137, 233]

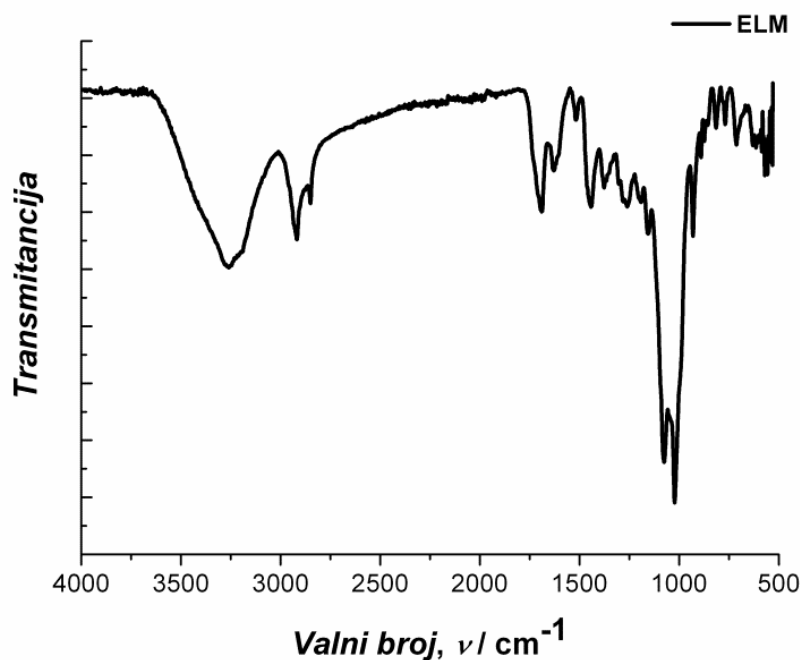
Prisustvo dušika utječe na energetske nivoe elektrona te na konačna svojstva materijala. Poznato je da grafen ima strukturu poluvodiča s nultom energijom zabranjene zone što mu

osigurava dobru električnu provodnost. Nasuprot tome kod dopiranja dušikom grafen poprima svojstva poluvodiča *n*-tipa uslijed čega mu se smanjuje električna provodnost. Osim dušika u strukturi rGO zaostaje je određeni udio kisikovih skupina što također ima negativan utjecaj na električnu provodnost materijala. Međutim, navedeni heteroatomi povećavaju hidrofilnost materijala te osiguravaju bolju interakciju materijala s otapalom uslijed čega se u vodenom mediju veći dio materijala može iskoristiti za nabijanje/izbijanje elektrokemijskog dvosloja. Osim toga navedene skupine su podložne redoks reakcijama što također doprinosi porastu ukupnih specifičnih kapaciteta .

### ***Karakterizacija uzoraka reduciranih u prisustvu ELM***

U ovom dijelu istraživanja korišten je uzorak GO-H. Redukcija GO provedena je u hidrotermalnom procesu u prisustvu fenolnih spojeva pri čemu su sintetizirani uzorci hidrogelova rGO-ELM. Izvor fenolnih spojeva je bio komercijalno dostupan preparat koji je sadržavao ekstrakt lista masline (ELM). Iz literature je poznato da sam hidrotermalni postupak dovodi do djelomične redukcije GO [159], a dodatak fenolnih spojeva dodatno bi trebao povećati stupanj redukcije. Za usporedbu je provedena i hidrotermalna redukcija uz korištenje hidrazina pri čemu je dobiven hidrogel rGO-HH. Svi dobiveni uzorci su u liofilizatoru prevedeni u aerogel te su zabilježene njihove morfološke karakteristike SEM-metodom (*slika 4.36*). U slučaju svih hidrogelova prema očekivanju dobivena je porozna struktura karakteristična za hidrogel. Sa smanjenjem pH vrijednosti tijekom sinteze dobivaju se nešto manje pore rGO-ELM uzoraka. Kod rGO-HH uzoraka zabilježene su znatno manje pore i manje dimenzije slojeva koji tvore aerogel. Svi uzorci upotrijebljeni su u izradi elektroda koje su ispitane elektrokemijskim metodama u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu.

U slučaju kad je kao redukcijsko sredstvo korišten ELM redukcija je provođena kod raznih pH vrijednosti. Naime, iz literature je poznato da se redukcija GO odvija olakšano kod povećane pH vrijednosti [234], ali isto tako je poznato da redoks potencijal fenolnih spojeva ovisi o pH vrijednosti pa se stoga može zaključiti da će pH vrijednost utjecati na svojstva rGO. Tijekom redoks reakcije fenolnih spojeva dolazi do izmjene protona zbog čega se očekuje da je redoks reakcija pH ovisna odnosno oksidacija kateholnih skupina će biti olakšana kod veće pH vrijednosti. [235] Stoga će kod većih pH vrijednosti antioksidativno djelovanje biti jače izraženo pa će pri tim uvjetima navedeni spoj biti efektivniji reducens.



**Slika 5.4.** FTIR spektar komercijalnog ELM.

Provedena je i FTIR analiza praha sadržanog u komercijalnoj kapsuli ELM (*slika 5.4*) kako bi se potvrdio sastav naveden od strane proizvođača (15 % oleuropeina, talk, biljni magnezijev stearat, bojila). Dobiveni vrhovi ukazuju na postojanje karbonilnih skupina te prisustvo C-O veze karakteristične za etere, alkohole i karboksilne kiseline. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da uzorak sadrži fenolne spojeve poput tirosola, hidroksitirosola i oleuropeina (*slika 2.7*) stoga je ELM moguće iskoristiti kao redukcijsko sredstvo u procesu sinteze grafena.

Mehanizam redukcije GO poznat u literaturi uključuje redukciju epoksidne skupine s hidrazin hidratom (*slika 2.5*) [7, 236] pa je prema navedenom mehanizmu moguće pretpostaviti da se redukcija u prisutnosti polifenolnih spojeva odvija prema mehanizmu prikazanom na *slici 2.6*. [92]

Tijekom redukcije GO uklanjaju se kisikove funkcijske skupine te dolazi do regeneracije  $sp^2$  hibridizacije kod ugljikovih atoma. Da bi se utvrdio stupanj redukcije GO dobiveni uzorci rGO su okarakterizirani metodom FTIR spektroskopije, provedena je TGA analiza te određena električna provodnost uzoraka.

Rezultati dobiveni korištenjem FTIR spektroskopije (*slika 4.34*) ukazuju da korištenjem fenolnih spojeva nije u potpunosti moguće ukloniti kisikove funkcijske skupine što je u suglasnosti s TGA analizom (*slika 4.37*). Da je doista došlo do djelomične redukcije GO

može se zaključiti po tome što vrpca kod  $1630\text{ cm}^{-1}$  postaje sve manje izražena dok intenzitet vrpce kod  $1730\text{ cm}^{-1}$  sve više dolazi do izražaja. Vrpca kod  $1630\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji aromatskog skeleta koji sadrži C=C vezu povezanu s atomom kisika. Uklanjanjem kisikovih funkcijskih skupina, navedena vibracija nije više izražena. Kod rGO javlja se dodatna vrpca, koja nije zabilježena kod GO, u području  $1500 - 1550\text{ cm}^{-1}$  koja je povezana s vibracijama skeleta s nezasićenim vezama. Isto tako za slučaj rGO manje su izražene vrpce u području  $1180 - 1440\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na vrpce kod GO. Vrpce koje su izražene kod uzorka ELM ( $2919\text{ cm}^{-1}$ ,  $2945\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021\text{ cm}^{-1}$  i  $1092\text{ cm}^{-1}$ ) (slika 5.5) ne uočavaju se u spektrima pa se može zaključiti da je ELM nakon procesa redukcije u potpunosti uklonjen iz uzorka rGO.

Ispitivanja provedena uz pomoć TGA analize pokazala su da u inertnoj atmosferi dolazi do eliminacije kisika iz strukture rGO i gubitka mase. Količina kisika u ispitivanom uzorku proporcionalna je gubitku mase. Dobiveni rezultat pokazuje (slika 4.37) da se kisik nije u potpunosti uklonio u procesu redukcije međutim FTIR metoda je pokazala da su karakteristike GO i rGO različite. Dobiveni rezultat također pokazuje da je najveće smanjenje mase zabilježeno kod rGO reduciranog s ELM kod  $\text{pH}=7$ , dok je najmanje smanjenje mase zabilježeno kod rGO reduciranog s ELM kod  $\text{pH}=3$ . Iz dobivenih rezultata se zaključuje da je proces uklanjanja kisikovih funkcijskih skupina djelotvorniji kod niže vrijednosti  $\text{pH}$ . Dobiveni rezultat je u suglasnosti s dosadašnjim ispitivanjima gdje je pokazano da oksidacija fenola  $\text{pH}$  ovisna međutim trend je suprotan od očekivanja. [100, 235]

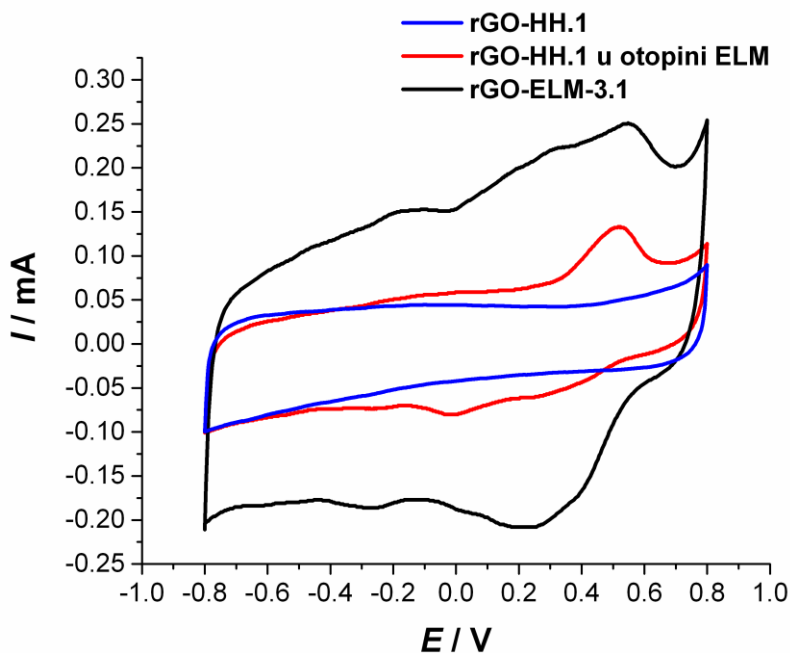
Vrijednost  $I_D/I_G$  omjera izračunata na temelju integracije površine izmjerenih Raman spektara prikazanih na slici 4.35 i u tablici 4.18. najviša je za uzorak rGO-HH ( $I_D/I_G = 1,62$ ) što govori da je u strukturi uzorka prisutno najviše defekata vezanih za  $\text{sp}^3$  ugljik. Manji porast  $I_D/I_G$  omjera zabilježen je za uzorke rGO-ELM-3 ( $I_D/I_G = 1,35$ ) i rGO-ELM-7 ( $I_D/I_G = 1,29$ ) dok je najmanji zabilježen za rGO-ELM-10 ( $I_D/I_G = 1,12$ ). Takav trend ukazuje da se s porastom  $\text{pH}$  vrijednosti smanjuje koncentracija defekata u strukturi reduciranih uzoraka čime je veća prosječna veličina  $\text{sp}^2$  grafitnih domena s porastom  $\text{pH}$ . [237]

Na temelju XRD-analize izračunate su vrijednosti udaljenosti slojeva rGO u rGO-ELM i rGO-HH. Redukcijom uz ELM u difraktogramu rGO uzoraka zabilježen je nestanak difrakcijskog maksimuma kod  $\theta = 10,4^\circ$  povezanog s GO fazom (slike 4.38 i 4.5). U uzorku rGO-ELM-7 na kutevima difrakcije karakterističnim za GO primijećeno je rame zaostalo nakon procesa redukcije što upućuje na niži stupanj redukcije pri tim uvjetima. Udaljenosti ekvidistantnih ploha u rGO uzorcima izračunate su putem *jednadžbe 2.14* i prikazane u *tablici*

4.20. Vrijednosti dobivenih razmaka,  $d$  u slučaju rGO-ELM, reda su veličine  $\sim 3,66 - 3,84 \text{ \AA}$  što je više u odnosu na rGO-HH uzorak ( $d = 3,61 \text{ \AA}$ ). Takav trend ukazuje na bolja redukcijska svojstva hidrazina u odnosu na ELM. Time je dodatno dokazano da je rGO-HH uzorak najviše reducirani te udaljenost listova rGO u strukturi najmanja dok je za rGO-ELM-3 zabilježen nešto niži kut difrakcije i porast udaljenosti između dva rGO sloja. Najniži kut difrakcije koji odgovara najvećoj udaljenosti listova rGO materijala zabilježen je za rGO-ELM-10 i rGO-ELM-7 koji su slabije reducirani odnosno posjeduju više kisikovih skupina vezanih za površinu slojeva što rezultira raslojenijom strukturom.

S ciljem da se potvrdi da je redukcija provedena uspješno određena je električna provodnost rGO uzoraka metodom četiri točke (*tablica 4.19*). Pri tome je dobiveno da najveću električnu provodnost pokazuje rGO reducirani s ELM kod  $\text{pH}=10$  ( $1,15 \text{ S cm}^{-1}$ ), dok najmanju električnu provodnost pokazuje uzorak reducirani s ELM kod  $\text{pH}=3$  ( $0,32 \text{ S cm}^{-1}$ ). Uzorak koji je sadržavao najmanje kisika u svojoj strukturi rGO-ELM-3 pokazuje lošiju električnu provodnost od rGO-ELM-7 i rGO-ELM-10. Takav rezultat može se objasniti činjenicom da su pri nižim  $\text{pH}$  vrijednostima dobiveni GO listovi manjih dimenzija [235] na što navodi rezultat dobiven XRD–metodom koji ukazuje na amorfniiju strukturu u odnosu na rGO-ELM-7 i rGO-ELM-10. Osim toga ispitivanja u troelektrodnom sustavu ukazala su na prisutnost ELM unutar strukture rGO što može smanjiti električnu provodnost. Električne provodnosti izmjerene za rGO-ELM0 uzorke niže su od vrijednosti izmjerenih za uzorke reducirane u prisustvu ELM što upućuje na djelotvornost ELM u eliminaciji kisikovih skupina.

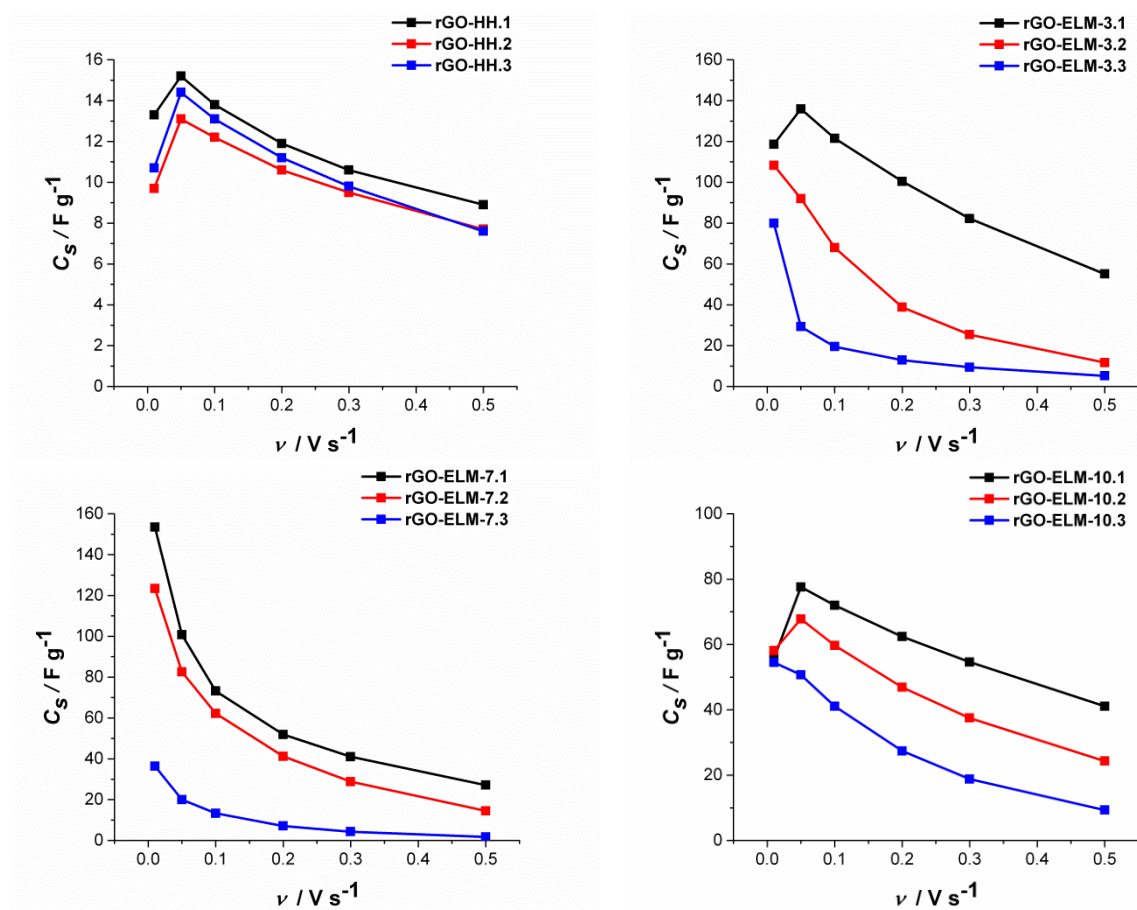
Dobiveni uzorci su nanoseni na elektrodu od staklastog ugljika te su provedena elektrokemijska ispitivanja s ciljem da se utvrde njihova kapacitivna svojstva. Iz oblika cikličkog voltamograma može se zaključiti da je kod svih uzoraka rGO koji su reducirani s ELM dobiveno dobro kapacitivno ponašanje s visokim vrijednostima struja u širokom području potencijala. Gotovo u svim cikličkim voltamogramima zapažaju se strujni vrhovi (*slike 4.21 - 4.23*) koji se mogu pripisati redoks reakciji fenolnih spojeva. [235] Oni ukazuju da je dio fenolnih spojeva zaostao u grafenu iako je u FTIR spektroskopiji utvrđeno da nisu dobivene vrpce karakteristične za fenolne spojeve. Stoga se može zaključiti da je ciklička voltimetrija osjetljivija metoda za detekciju ovih spojeva u odnosu na FTIR–metodu. Ovi vrhovi bi također mogli odgovarati redoks reakcijama zaostalih kisikovih funkcijskih skupina u grafenskoj strukturi iako je uranjanjem grafena u otopinu ELM potvrđeno da ovi vrhovi odgovaraju odzivu karakterističnom za ELM kao što je prikazano na *slici 5.5*.



**Slika 5.5.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode rGO-HH.1, rGO-ELM-3.1 u 0,5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i rGO-HH.1 u otopini ELM.

Cikličkom voltametrijom provedeno je ispitivanje ovisnosti odziva, različito pripremljenih slojeva rGO-HH i rGO-ELM, o brzini promjene potencijala (*tablice 4.13 – 4.16*). Za sve uzorke vrijednosti specifičnih kapaciteta opadaju povećanjem brzine promjene potencijala, budući da se pri manjim brzinama veći dio aktivnog materijala uspije iskoristiti. Što je pad kapaciteta s brzinom promjene potencijala manji, to će materijal imati bolja svojstva za primjenu u superkondenzatorima. Uočeno je također da s porastom količine aktivnog materijala koji je nanesen na elektrodu dolazi do smanjenja reverzibilnosti odziva te padaju vrijednosti dobivenih specifičnih kapaciteta. Tako su pri povećanju mase s 0,02 mg na 0,1 mg kapaciteti za rGO-ELM-3 smanjeni sa  $132 \text{ F g}^{-1}$  na  $41 \text{ F g}^{-1}$ , za rGO-ELM-7 smanjeni sa  $119 \text{ F g}^{-1}$  na  $22 \text{ F g}^{-1}$  te za rGO-ELM-10 smanjeni s  $80 \text{ F g}^{-1}$  na  $54 \text{ F g}^{-1}$ . Vrijednosti specifičnih kapaciteta osim što su određene za razne debljine slojeva određene su i za slučaj kad je elektroda polarizirana u raznim područjima potencijala (*tablice 4.14. – 4.16., slika 5.6.*) gdje je dobiveno da su vrijednosti specifičnih kapaciteta veće kad se ispitivanje provodi u širem području potencijala.





**Slika 5.6.** Ovisnost specifičnih kapaciteta o promjeni brzine potencijala za rGO-HH i rGO-ELM elektrode.

Uzevši u obzir sve dobivene vrijednosti može se zaključiti da su za elektrode s uzorcima priređenim kod nižih pH vrijednosti dobivene veće vrijednosti specifičnih kapaciteta. Stoga iako je kod klasične sinteze pogodnija veća vrijednost pH u slučaju hidrotermalne sinteze veći stupanj redukcije će se postići kod nižih pH vrijednosti te se dobivaju veće vrijednosti specifičnog kapaciteta. Osim toga kod nižih pH vrijednosti dobiva se stabilniji hidrogel [238] kod kojeg je olakšano ispiranje te primjena materijala u superkondenzatorima.

Superkondenzatori priređeni iz hidrogelova rGO-HH i rGO-ELM prikazani u *tablici 4.17.* ispitani su cikličkom voltametrijom i EIS–metodom u dvoelektrodnom sustavu što je prikazano na *slikama 4.25., 4.26. i 4.27* čime su dokazana dobra kapacitivna svojstva superkondenzatora. Na *slici 4.24* prikazani su ciklički voltamogrami superkondenzatora koji su sadržavali podlogu od GC ili Ni bez hidrogela. Zabilježene su znatno niže struje u odnosu na superkondenzatore koji su sadržavali hidrogel što ukazuje da struje podloge ne utječu značajno na ukupne struje superkondenzatora kad se koristi hidrogel.

Za sve ispitane superkondenzatore koji su sadržavali hidrogel zabilježene su konstantne struje u ispitivanom području potencijala što je karakteristika materijala koji pokazuju dobra kapacitivna svojstva. Konstantne struje posljedica su kapacitivnog ponašanja rGO, ali pri tome treba napomenuti da će na ukupnu struju imaju utjecaj i redoks reakcije zaostalih kisikovih skupina, odnosno pseudokapacitivne reakcije.

Na *slici 4.25.a* prikazani su elektrokemijski odzivi superkondenzatora koji su sadržavali hidrogel priređen u prisustvu hidrazina na podlozi od Ni ili GC. Odzivi pokazuju gotovo idealno kapacitivno ponašanje. Porast struja nakon ispitivanja moguće je objasniti otvaranjem novih kanala kojima elektrolit difundira u masu aktivnog materijala tijekom ispitivanja. Prilikom korištenja Ni podloge zabilježen je veći porast struja unutar cijelog područja ispitivanih napona.

Superkondenzatori priređeni u prisustvu hidrazina pokazuju odličnu stabilnost odnosno minimalne promjene tijekom 1000 ciklusa punjenja/praznjenja kondenzatora što je pokazano mjerenjima elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazane na *slici 4.25.b – c* gdje su zabilježeni slični otpori prije i nakon ispitivanja superkondenzatora kroz 1000 ciklusa punjenja/praznjenja. Korištenjem Ni kao podloge zabilježen je manji otpora elektrolita,  $R_{el}$ , i niži kontaktni otpor,  $R_k$ , (0.5  $\Omega$ ; 1  $\Omega$ ) u odnosu na GC podlogu (17  $\Omega$ ; 2  $\Omega$ ) Zbroj dobivenih otpora u slučaju korištenja podloge od Ni odgovara ukupnom serijskom otporu,  $R_{ESR}$ , koji je izračunat iz rezultata dobivenog punjenjem/praznjenjem pri konstantnoj struji što je prikazano na *slici 4.33*.

Ciklički voltamogrami SK-rGO-ELM superkondenzatora pokazuju dobro kapacitivno ponašanje koje je međutim lošije reverzibilnosti u odnosu na SK-rGO-HH što je pokazano metodom cikličke voltametrije (*slika 4.26.a i 4.27.a*) te elektrokemijske impedancijske spektroskopije (*slici 4.26. b – c i 4.26. b – c*). U cikličkim voltamogramima registrirane su konstantne struje u rasponu napona od -0,5 V – 0,5 V koje izraženije rastu pri većim naponima. Porast struja nakon 1000 ciklusa punjenja/praznjenja kondenzatora zabilježen je u slučaju SK-rGO-ELM-3 kondenzatora dok je kod SK-rGO-ELM-7 i SK-rGO-ELM-10 pri pozitivnim naponima zabilježeno smanjenje struja te blago povećanje struja tijekom suprotne polarizacije elektroda.

EIS metodom pokazano je da nakon 1000. ciklusa punjenja/praznjenja u nekim slučajevima, kao što je to slučaj kod rGO-ELM-10, dolazi do porasta zbroja otpora elektrolita,  $R_{el}$ , i kontaktnog otpora,  $R_k$ , dok u većini slučajeva nije došlo do značajnije promjene.

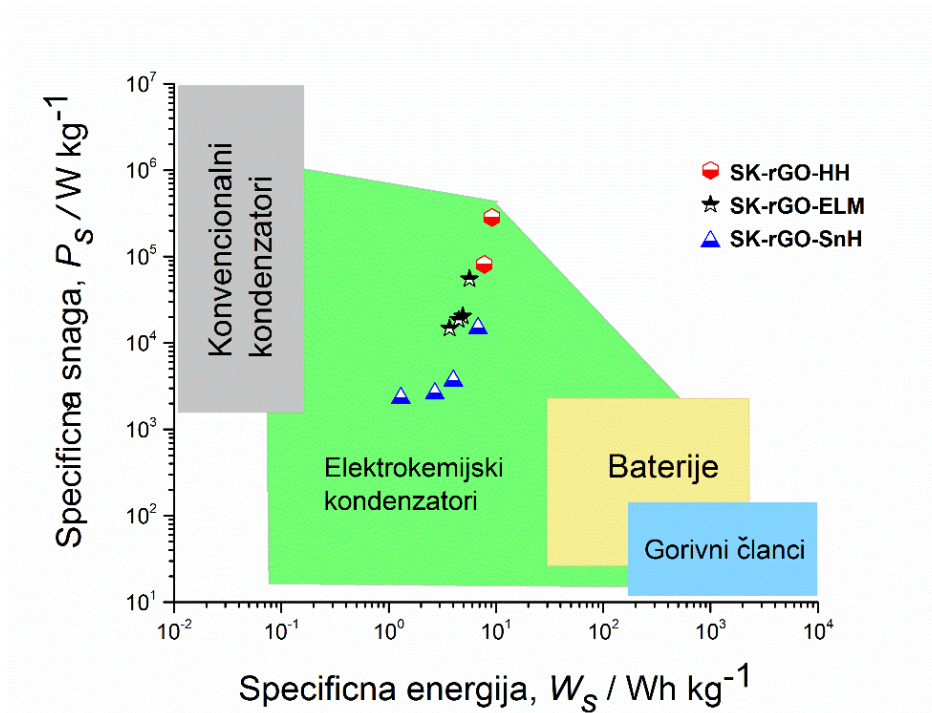
Dobiveni superkondenzatori su ispitani i metodom punjenja/praznjenja pri konstantnoj struji gdje su podvrgnuti ispitivanju tijekom 1000 ciklusa. Tijekom punjenja i praznjenja uz gustoće struja  $2,15 - 2,77 \text{ A g}^{-1}$  praćen je odziv napona za svih šest sastavljenih superkondenzatora. S obzirom na to da hidrogelovi nisu sušeni prije ispitivanja nije bilo moguće precizno odrediti masu aktivnog materijala prije nanošenja, već je količina hidrogela procijenjena vizualno, a masa korištenog hidrogela je određena nakon ispitivanja i kretala se u granicama od  $0,27 - 0,75 \text{ mg}$  što je rezultiralo različitim specifičnim strujama kod kojih je provođeno punjenje i praznjenje. Za sva ispitivanja napon kontinuirano pada tijekom praznjenja što je karakteristika superkondenzatora. Ispitivanja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa punjenja/praznjenja uz konstantu struju prikazana su na *slici 4.28*. Superkondenzatori priređeni uz hidrazin pokazuju skoro idealno ponašanje karakterizirano potpuno linearnom krivuljom praznjenja, dok hidrogelovi priređeni u prisustvu ELM pokazuju smanjenu linearnost. Smanjena linearnost kod SK-rGO-ELM kondenzatora posljedica je odvijanja redoks reakcija zaostalog ELM koje su zabilježene u cikličkim voltamogramima u troelektrodnom sustavu pri pozitivnim potencijalima. Zabilježen je i trend smanjenja vremena potrebnog za praznjenje kondenzatora s povećanjem broja ciklusa. U svim slučajevima nakon punjenja pri otvorenom krugu dolazi do pada napona zbog trošenja naboja uslijed redoks reakcije ELM, reakcija zaostalih funkcijskih skupina ili raspada materijala što je najviše izraženo za SK-rGO-ELM-10 superkondenzator a najmanje za SK-rGO-HH-Ni i SK-rGO-HH-GC superkondenzator.

Vrijednosti specifičnih kapaciteta za sve superkondenzatore se nakon sastavljanja ne razlikuju međusobno previše, međutim tijekom procesa punjenja praznjenja razlike postaju sve izraženije. Tako su nakon 1000 ciklusa punjenja/praznjenja najviši kapacitet zabilježen je kod hidrogelova priređenih uz hidrazin, SK-rGO-HH, što rezultira najvišom zabilježenom energijom kod tih superkondenzatora (*jednadžba 2.2*). Isto tako za navedene superkondenzatore je zabilježen najveći otpor samopraznjenja i najniži ukupni serijski otpor. Veći otpor samopraznjenja kod SK-rGO-HH su vjerojatno posljedica činjenice da je redukcijom uz hidrazin nastao materijal manje sklon reakciji oksidacije kad je superkondenzator napunjen te da kod materijala dobivenog u prisustvu ELMA zaostaju fenoli koji reagiraju na nabijenim elektrodama i tako smanjuju napon superkondenzatora. Zbog većeg stupnja redukcije i veće električne provodnosti kod rGO-HH uzorka manji je ekvivalentni serijski otpor,  $R_{ESR}$ . Kao posljedica manjeg  $R_{ESR}$  dobivaju se i veće snage (*jednadžba 2.3*).

Isto tako može se uočiti da SK-rGO-ELM u odnosu SK-rGO-HH pokazuju smanjenu reverzibilnost prije i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja što je prikazano na slikama 4.26 i 4.28. i što je posljedica povećanog otpora aktivnog materijala u superkondenzatoru. Koristeći dvije različite podloge, GC i Ni, uočeno je da će o vrsti podloge ovisiti otpor elektrolita i kontaktni otpor. Tako se u slučaju GC podloge dobiva veći otpor elektrolita i manji kontaktni otpor. Izuzetak je superkondenzator SK-rGO-HH kod kojeg je značajno smanjen kontaktni otpor na Ni podlozi što se objašnjava dobrom električnom provodnošću rGO-HH aktivnog materijala.

Uspoređujući superkondenzatore koji koriste različite rGO-ELM aktivne materijale vidi se da su najveći kapaciteti nakon pripreve dobiveni za SK-rGO-ELM-10, a najmanji za SK-rGO-ELM-3. Ovaj rezultat nije u suglasnosti s prethodnim zaključcima pa je moguće da je tijekom izvedbe superkondenzatora došlo do krive procjene mase. Ono što se također uočava je da kod superkondenzatora SK-rGO-ELM-10 kapacitet naglo pada tijekom punjenja/pražnjenja što ukazuje na loša svojstva ovog materijala i što se može povezati s niskim stupnjem redukcije rGO-ELM-10 materijala.

Na temelju usporedbe iznosa snage i energije s podacima u Ragoneovom dijagramu proizlazi da priređeni superkondenzatori po svojim karakteristikama odgovaraju superkondenzatorima visoke energije i nižih do srednjih snaga kao što je to prikazano na slici 5.7.



Slika 5.7. Ragoneov dijagram.

**Karakterizacija uzoraka dobivenih hidrotermalnom redukcijom uz kositrov (II) klorid**

Hidrotermalnom redukcijom u prisustvu kositrova (II) klorida uspješno je provedena sinteza rGO/SnO<sub>2</sub> kompozita u obliku hidrogela. Poznato da SnCl<sub>2</sub> posjeduje slabije reducirajuće djelovanje u odnosu na klasična redukcijska sredstva, ali je ekološki prihvatljiviji, jeftiniji te uz to njegovo prisustvo u kompozitu može spriječiti aglomeraciju rGO listova. Svrha rada bila je priprema i karakterizacija rGO/SnO<sub>2</sub> kompozita hidrotermalnom sintezom te hidrotermalnom sintezom potpomognutom mikrovalovima. Struktura i morfologija određene su SEM, FTIR, Raman i XPS–metodom dok su elektrokemijska svojstva ispitana cikličkom voltametrijom i EIS metodom.

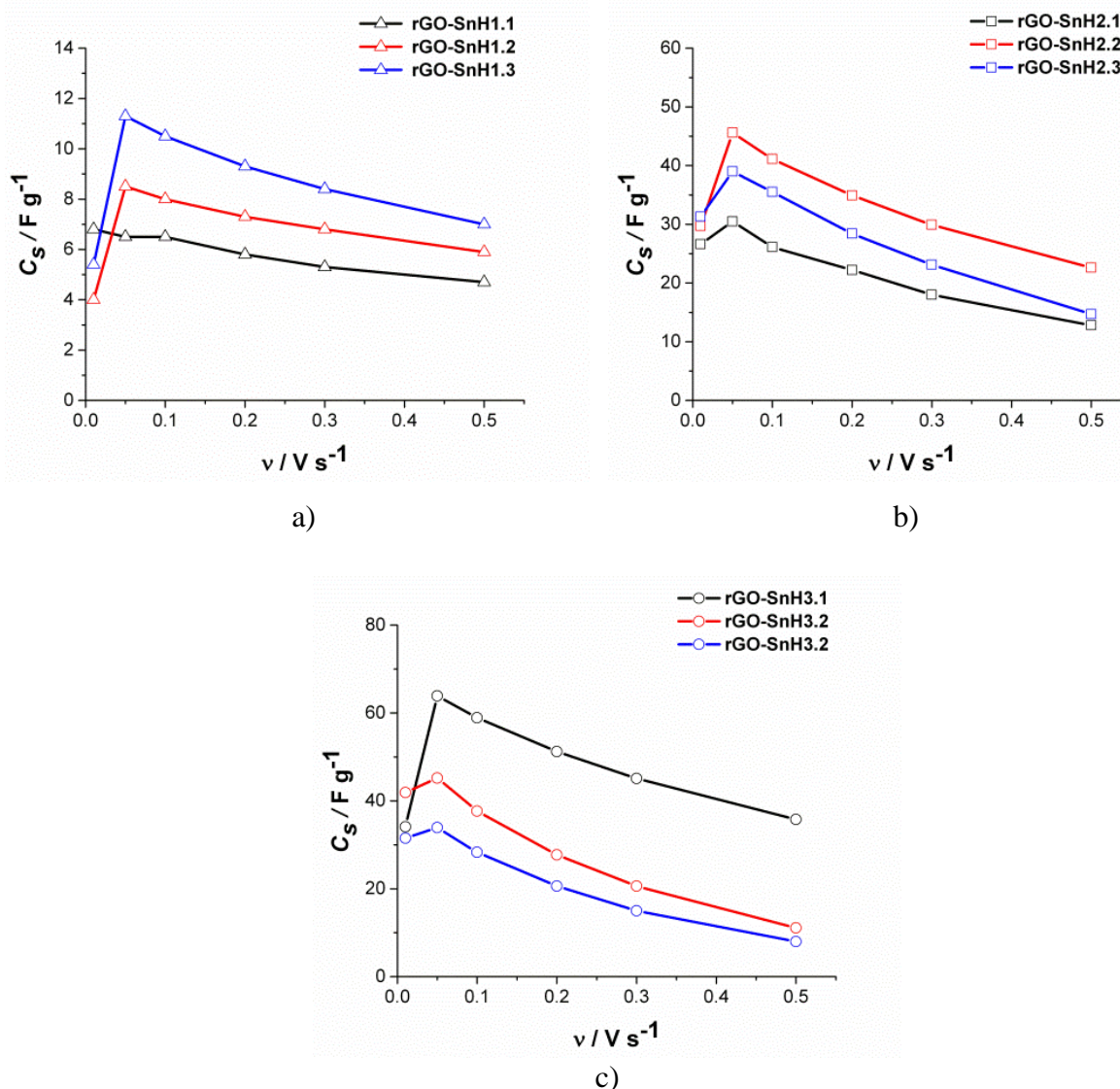
Da je došlo do redukcije GO tijekom hidrotermalnog procesa u prisustvu SnCl<sub>2</sub> pokazano je FTIR i Raman spektroskopijom te mjerenjem električne provodnosti što je prikazano na slikama 4.49 i 4.50 i u tablicama 4.23 i 4.24. Udio SnO<sub>2</sub> u uzorcima određen je korištenjem TGA metode te je on najveći kod rGO-SnH1 uzorka i najmanji kod rGO-SnH3 uzorka (slika 4.51).

Kod rGO-SnH1 dobivena je i manje porozna struktura u odnosu na rGO-SnH2 i rGO-SnH3 uzorak dok je najmanja poroznost zabilježena kod rGO-SnH4 uzorka što je vidljivo iz SEM rezultata na slici 4.52. Kod rGO-SnH1 uzorka veliki je udio SnO<sub>2</sub> što sprječava kontinuirano povezivanje slojeva rGO-SnH1 pa su tako dobivene veće pore. Isto tako kod manjih povećanja uočavaju dijelovi materijala čija morfologija je različita od grafenske što vjerojatno pripada područjima s aglomeriranim SnO<sub>2</sub>. Visok stupanj poroznosti uočava se kod uzoraka gdje je nastala manja količina SnO<sub>2</sub> (rGO-SnH2 i rGO-SnH3). U slučaju rGO-SnH2 i rGO-SnH3 uzoraka, SnO<sub>2</sub> je omogućio visok stupanj disperzije grafenskih listova, a zbog manje količine SnO<sub>2</sub> nije došlo do njegove aglomeracije. Kako bi se poboljšala mehanička svojstva hidrogela u jedan uzorak je tijekom sinteze dodana hidroksipropil-metil celuloza čije prisustvo je međutim smanjilo poroznost sloja. Isto tako dodatkom hidroksipropil-metil celuloze mehanička svojstva sloja nisu se poboljšala što navodi na zaključak da ovaj dodatak nije pogodan za pripremu aktivnih materijala za superkondenzatore. U slučaju kad je provedena hidrotermalna sinteza bez SnO<sub>2</sub> (rGO-SnH4) došlo je do aglomeracije listova pa je rezultirajuća morfologija znatno kompaktnija. Stoga se može zaključiti da će sinteza uz manju količinu SnCl<sub>2</sub> rezultirati slojem najveće poroznosti koji bi trebao biti pogodan za primjenu kao aktivni materijal u superkondenzatoru.

Kapacitivna svojstva uzoraka rGO-SnH ispitana su metodom cikličke voltametrije što je prikazano na *slikama 4.39 – 4.41*. Kod svih uzoraka zabilježene su gotovo konstantne struje uz slabo izražene strujne vrhove u širokom području potencijala. Prema *jednadžbi 2.7* izračunati specifični kapaciteti. Kod rGO-SnH1 uzorka dobiveni su manji kapaciteti (*tablica 4.14*) u odnosu na rGO-SnH2 (*tablica 4.15*) i rGO-SnH3 uzorak (*tablica 4.16*). S obzirom na to da je SnO<sub>2</sub> teži u odnosu na grafen, a kod svih elektroda je dodana ista masa materijala očito je da su elektrode rGO-SnH2 i rGO-SnH3 sadrže veću količinu grafena u odnosu na rGO-SnH1 pa je pa su stoga kod njih zabilježeni veći specifični kapaciteti. Metodom cikličke voltametrije ispitane su elektrode koje su sadržavale različitu količinu uzorka. Kod najmanje količine uzorka vidljiv je utjecaj podloge zbog čega je reverzibilnost nešto lošija u odnosu na deblje slojeve. U negativnom dijelu cikličkog voltamograma registriran je porast katodne struje prema negativnijim vrijednostima potencijala te anodni strujni vrh u području potencijala od -0,8 do -0,6 V što je posljedica redoks procesa vezanih za SnO<sub>2</sub>. [239] Dodatan strujni vrh javlja se u području potencijala -0,3 – 0,3 V i on se također pripisuje redoks reakciji SnO<sub>2</sub> prikazanoj u *jednadžbi 2.4*. Iz dobivenih rezultata se također zapaža da su struje nešto veće u području negativnih potencijala u odnosu na pozitivne potencijale.

Kod uzoraka rGO-SnH2 i rGO-SnH3 zabilježen je samo jedan strujni vrh u području potencijala od -0,3 do 0,3 V. Dobivene struje su znatno veće u području negativnih potencijala i razlika zabilježena u iznosu između katodnih i anodnih struja je veća kod rGO-SnH materijala u odnosu na ostale grafenske materijale pa se može zaključiti da je navedeni porast posljedica redoks aktivnosti SnO<sub>2</sub>. [239]

Ovisnost specifičnih kapaciteta o brzini promjene potencijala za različite debljine slojeva na elektrodi prikazana je na *slici 5.8*. Na *slici 5.8* uočava se da kod svih slojeva dolazi do smanjenja specifičnog kapaciteta s porastom brzine promjene potencijala. Što se tiče različite mase nanesenog uzorka može se zaključiti da ne postoji neka pravilna ovisnost kao što je to dobiveno u slučaju rGO-ELM slojeva. To pokazuje da je iskorištenje materijala slično bez obzira na količinu nanesenog uzorka što je vjerojatno posljedica manje količine grafena kod ovog uzorka u odnosu na rGO-ELM uzorke.

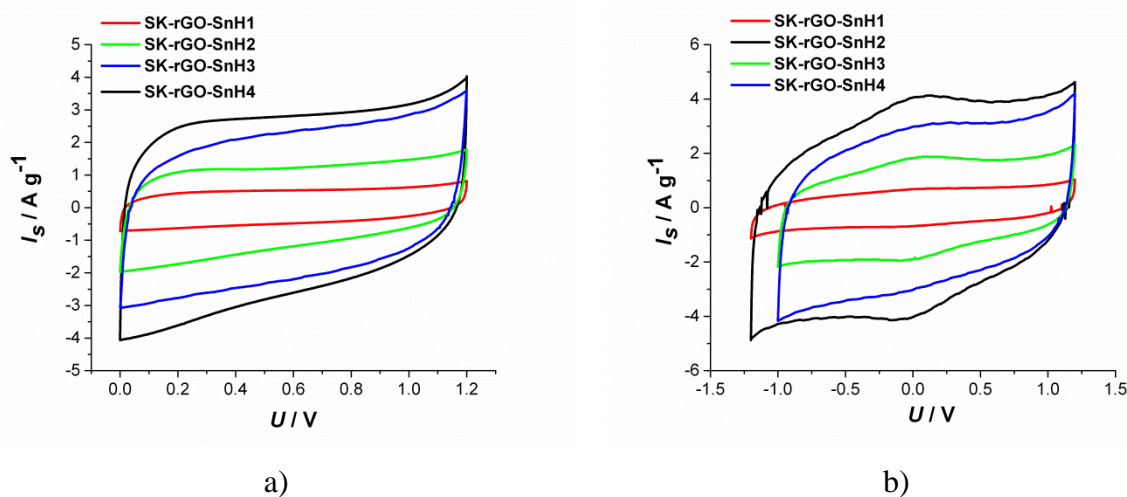


**Slika 5.8.** Ovisnost specifičnog kapaciteta o brzini promjene potencijala,  $v$ , za a) rGO-SnH1 b) rGO-SnH2 i c) rGO-SnH3 elektrode.

Na način opisan u *poglavlju 3.2.6* priređeni su superkondenzatori te ispitani na način opisan u *poglavlju 3.3.1*. Uvjeti ispitivanja superkondenzatora prikazani su u *tablici 3.6*. Na *slici 5.8* prikazani su ciklički voltamogrami simetričnih superkondenzatora. Za sve superkondenzatore zabilježene su konstantne struje u širokom području napona što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje. Uzorak rGO-SnH1 sadrži najveću količinu  $SnO_2$  koji posjeduje lošiju elektronsku provodnost što je rezultiralo nižim strujama odnosno kapacitetima. Najviše specifične struje zabilježene su za SK-rGO-SnH2 koji sadrži manji udio  $SnO_2$  u odnosu na SK-rGO-SnH1. Dodatak hidroksipropil-metil celuloze kod SK-rGO-SnH3 rezultira smanjenje specifičnih struja u odnosu na SK-rGO-SnH3 koji sadrži približno jednaku masu  $SnO_2$  što je dokazano TGA mjerenjima (*slika 4.51*). Manje struje kod SK-rGO-SnH3 su u suglasnosti s manjom

poroznošću ovog materijala u odnosu na SK-rGO-SnH2 što je zabilježeno SEM-metodom. Ispitivanje je provedeno do maksimalnog napona od 1,2 V (slika 5.9. a), a u nekim slučajevima ispitivanje je provedeno tako da je elektrodama mijenjan polaritet unutar jednog eksperimenta (slika 5.9.b). U slučaju kad je mijenjan polaritet zabilježene su nešto veće struje i strujni vrh oko 0 V. Obje spomenute karakteristike odraz su smanjene reverzibilnosti sustava.

Ispitivanje superkondenzatora je provedeno tijekom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja uz konstantnu struju ( $0,5 - 2,2 \text{ A g}^{-1}$ ) pri čemu je dobivena gotovo linearna ovisnost napona o vremenu. Na temelju vrijednosti dobivenih iz krivulja punjenja/pražnjenja izračunati su specifični kapaciteti za 1. i 1000. ciklus ispitivanja superkondenzatora čiji iznosi su prikazani u tablici 4.22. Vrijednosti specifičnih kapaciteta izračunatih prema *jednadžbi 2.10* najveće su kod SK-rGO-SnH2, a najmanje kod SK-rGO-SnH1 što je u suglasnosti s rezultatima dobivenim tijekom ispitivanja ovog uzorka u troelektrodnom sustavu.



**Slika 5.9.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za razne superkondenzatore u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a) pri pozitivnim naponima, b) u širokom području napona ( $-1,2 - 1,2 \text{ V}$ ) uz brzinu promijene potencijala od  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Značajke bitne kod ispitivanja superkondenzatora poput specifičnog kapaciteta, ekvivalentnog serijskog otpora, otpora samopražnjenja i specifične snage i energije praćeni su tijekom 1000 ciklusa ispitivanja. Pad specifičnog kapaciteta zabilježen je kod svih superkondenzatora što je prikazano na slici 4.43. U slučaju SK-rGO-SnH1 zabilježena je najveća stabilnost kapaciteta dok je kod SK-rGO-SnH4 zabilježen značajan pad kapaciteta tijekom ispitivanja.

Promjena otpora samopražnjenja za SK-rGO-SnH kondenzatore prikazana je na slici 4.44 gdje se uočava značajan porast vrijednosti otpora tijekom prvih 50 ciklusa te daljnji blagi



porast vrijednosti otpora tijekom ispitivanja. Značajniji porast otpora samopražnjenja zabilježen je kod SK-rGO-SnH4 superkondenzatora. Najveći otpor samopražnjenja izmjeren je kod SK-rGO-SnH1, nešto manji kod SK-rGO-SnH2 i SK-rGO-SnH4 te najmanji kod SK-rGO-SnH3 što ukazuje na najlošiju stabilnost uskladištenog naboja kod superkondenzatora SK-rGO-SnH4. Naime, porast otpora samopražnjenja u sustavu ukazuje na sve bolju distribuciju naboja na elektrodama, otvaranja ionskih kanala te da se gube parazitske reakcije koje bi trošile naboj akumuliran na međufazi. [240, 241]

Promjena unutarnjeg otpora superkondenzatora prikazana je na *slici 4.45* gdje je vidljivo da je u slučaju SK-rGO-SnH4 uzorka dobiven gotovo dvostruko veći ekvivalenti serijski otpor koji značajnije raste iznad 300. ciklusa. Kod SK-rGO-SnH3 zabilježen je slabije izražen porast otpora dok je kod SK-rGO-SnH2 superkondenzatora zabilježen najmanji unutarnji otpor koji pada tijekom ispitivanja što dodatno potvrđuje izvrsna svojstva ovog superkondenzatora

Izračunata specifična snaga i energija najveće su u slučaju superkondenzatora SK-rGO-SnH2. Kod drugih superkondenzatora zabilježen je pad specifične snage u nizu SK-rGO-H4 > SK-rGO-H3 > SK-rGO-H1. Isti trend zabilježen je na prikazu promjene specifične energije s brojem ciklusa (*slike 4.46 i 4.47*).

Na temelju rezultata zabilježenih EIS–metodom pokazano je da nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja dolazi do porasta ukupne impedancije,  $\log |Z|$  (*slika 4.48. a i b*) kod svih superkondenzatora. Pritom su kod SK-rGO-H2 i SK-rGO-H3 superkondenzatora, otpor elektrolita,  $R_{el}$ , i kontaktni otpor,  $R_k$  konstantni tijekom ispitivanja. U slučaju SK-rGO-SnH1 superkondenzatora zabilježen je porast  $R_{el}$  dok je u slučaju SK-rGO-SnH4 zabilježen porast  $R_{el}$  i  $R_k$ . S obzirom na to da zbroj  $R_{el}$  i  $R_k$  odgovara  $R_{ESR}$  može se zaključiti da su EIS rezultati u suglasnosti s rezultatima zabilježene tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

Iz rezultata dobivenih ispitivanjem različitih superkondenzatora može se zaključiti da najbolja svojstva pokazuje superkondenzator SK-rGO-SnH2 što znači da male količine SnO<sub>2</sub> nastale tijekom sinteze hidrogela doprinose povećanju vrijednosti ukupnih specifičnih kapaciteta. Prisustvo SnO<sub>2</sub> sprječava aglomeraciju listova rGO dok rGO osigurava dobar kontakt SnO<sub>2</sub> s podlogom te tako osigurava veće iskorištenje SnO<sub>2</sub>. Navedena svojstva doprinose porastu specifičnog kapaciteta. Kod ispitivanja u troelektrodnom sustavu zabilježeni su strujni vrhovi koji odgovaraju redoks reakciji SnO<sub>2</sub> što potvrđuje da osim nabijanja/izbijanja dvosloja i redoks reakcije SnO<sub>2</sub> doprinose ukupnim kapacitivnim strujama. Da je prisustvo SnO<sub>2</sub> značajno pokazuju i rezultati dobiveni za SK-rGO-SnH4 koji su lošiji u odnosu na SK-rGO-

SnH<sub>2</sub>. Međutim, količina SnO<sub>2</sub> treba biti kontrolirana jer u slučaju većih količina SnO<sub>2</sub> (SK-rGO-SnH1) naglo se narušavaju svojstva superkondenzatora.

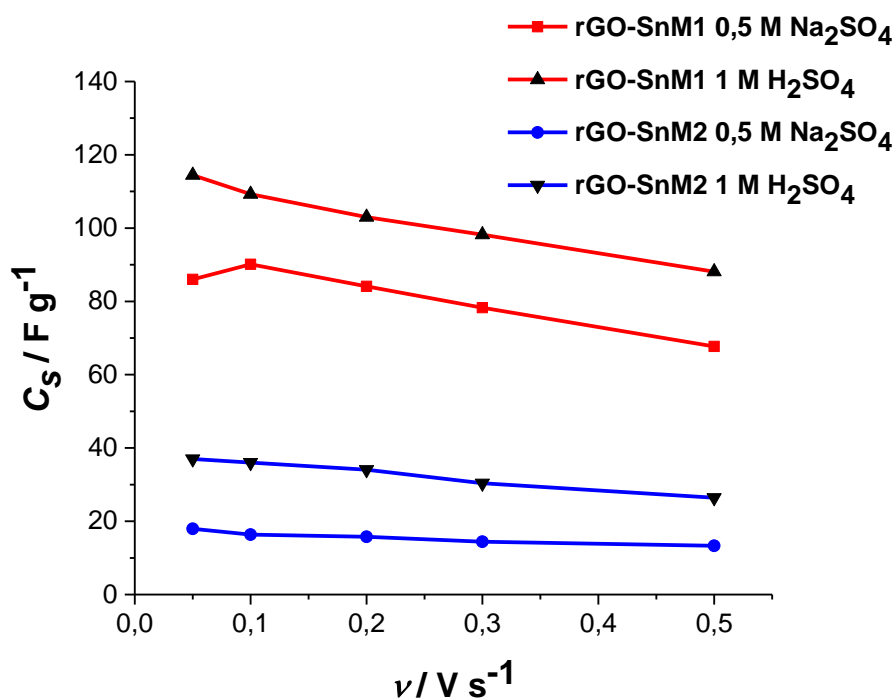
### ***Karakterizacija uzoraka dobivenih mikrovalno potpomognutom hidrotermalnom redukcijom uz kositrov (II) klorid***

Hidrotermalna sinteza potpomognuta mikrovalovima provedena je korištenjem iste količine kositrova (II) klorida koji je otopljen u apsolutnom alkoholu ili smjesi alkohol/voda. Sol je otopljena u apsolutnom alkoholu kako bi se usporio procesa hidrolize Sn<sup>2+</sup> iona što bi trebalo rezultirati boljom interakcijom reducensa i GO te većim stupnjem redukcije. GO nije bilo moguće otopiti u apsolutnom alkoholu tako da je u vodenu otopinu GO dodana otopina SnCl<sub>2</sub> u apsolutnom alkoholu ili otopina SnCl<sub>2</sub> u smjesi alkohol/voda. Cilj je bio utvrditi kako će procedura pripreme otopine utjecati na svojstva konačnog produkta. U procesu su korištene niske temperature (60 °C) tijekom 5 minuta pri čemu su dobiveni kompoziti rGO-SnM1 u slučaju kad je reducens otopljen u smjesi alkohol/voda i rGO-SnM2 u slučaju kad je reducens otopljen u apsolutnom alkoholu.

Redukcija je dokazana FTIR spektroskopijom što je vidljivo na *slici 4.61*. Nestanak vrpci karakterističnih za GO u spektru rGO dokaz je da je došlo do eliminacije kisikovih funkcijskih skupina prilikom procesa redukcije. Apsorpcijski maksimum zabilježen pri niskim valnim brojevima odgovara Sn-O- vezi što je dodatan dokaz prisutnosti SnO<sub>2</sub> u kompozitu. XPS spektroskopijom dokazano je prisustvo Sn, C i O atoma u produktu na temelju registriranih energija vezanja što je prikazano na *slici 4.57* gdje je vidljiv različit odnos karakterističnih vrpci u GO i rGO-SnM kompozitima što je dokaz da je redukcija provedena uspješno te da je nastao SnO<sub>2</sub>. Dekonvolucijom spektara energija Sn3d fotoelektrona registrirano je da je u uzorku rGO-SnM2 prisutan veći udio Sn<sup>4+</sup> iona u obliku SnO<sub>2</sub>.

Utjecaj procedure pripreme otopine na sintezu vidljiv je iz SEM rezultata (*slika 4.55*) gdje se uočavaju značajnije razlike na površini uzoraka rGO-SnM1 i rGO-Sn-M2. Na površini od rGO-SnM2 vidljive su čestice karakteristične za SnO<sub>2</sub> koje su jednoliko raspoređene, dok se kod kompozita rGO-SnM1 osim SnO<sub>2</sub> uočava prisustvo struktura karakterističnih za listove rGO. EDS analizom utvrđeno je kako oba uzorka sadrže Sn, O i C u strukturi. Pritom kompozit rGO-SnM1 sadrži nešto manji udio SnO<sub>2</sub> (53,5 %) u odnosu na rGO-SnM2 uzorak (59,8 %).

TEM mikrofotografije prikazane na slici 4.56 kod najmanjih povećanja ukazuju da su grafenski listovi kod rGO-SnM2 uzorka u potpunosti prekriveni sa SnO<sub>2</sub> dok su kod rGO-SnM1 dobiveni listovi rGO na kojima su vidljive nasumično distribuirane SnO<sub>2</sub> čestice kojih je znatno manje što je u suglasnosti s SEM/EDS mjerenjima. Kod većih povećanja uočava se da je površina rGO-SnM2 uzorka gotovo potpuno prekrivena SnO<sub>2</sub> nanočesticama kod kojih se veličina kristalita kreće od 3–5 nm. Nadalje, specifični kapaciteti zabilježeni za SnO<sub>2</sub> su mnogo manji u odnosu na rGO materijale [242] stoga je za očekivati da će specifični kapaciteti GO-SnM2 materijala biti manji u slučaju veće prekrivenosti listova česticama SnO<sub>2</sub>. Negativan utjecaj visoke prekrivenosti česticama SnO<sub>2</sub> vidljiv je iz rezultata cikličke voltametrije prikazanih na slici 4.54 a i 5.10. Ispitivanja uzoraka provedena su u neutralnom i kiselom elektrolitu.



**Slika 5.10.** Ovisnost specifičnog kapaciteta o brzini promjene potencijala zabilježenog pri ispitivanju elektroda rGO-SnM1 i rGO-SnM2 u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u granicama potencijala 0 - 0,6 V.

Uzorak rGO-SnM1 pokazuje veće specifične kapacitete u odnosu na rGO-SnM2 uzorak u oba elektrolita. U neutralnom elektrolitu u području potencijala od -0,2 V do 0,2 V zabilježen je strujni vrh koji odgovara redoks reakciji SnO<sub>2</sub>. Na temelju prethodno objavljenih radova koji su proučavali kapacitivna svojstva SnO<sub>2</sub> nije u potpunosti jasno koja se redoks reakcija odvija i u kojem području potencijala. [242] Iako je općenito prihvaćen mehanizam zadan

*jednadžbom 2.4.* neka istraživanja su pokazala da mehanizam redoks reakcije koja se odvija u području negativnih potencijala ne odgovara mehanizmu u *jednadžbi 2.4.* te da uključuje strukturne promjene u materijalu. [239] Isti uzorci ispitani su u kiselom elektrolitu gdje je zabilježen porast struja kod obje elektrode te pomak strujnog vrha u područje pozitivnijih potencijala, od -0,1 do 0,5 V. Očekivana reakcija je redukcija SnO<sub>2</sub> u SnOOH što je u ovom radu potvrđeno na temelju pomaka strujnih vrhova u otopinama različitih pH vrijednosti. Uzevši u obzir da mehanizam reakcije u *jednadžbi 2.4.* uključuje izmjenu protona te da se strujni vrh zabilježen u kiselom mediju pomiče prema pozitivnijim vrijednostima može se zaključiti da navedeni mehanizam odgovara redoks reakciji koja se odvija kod ispitivanih uzoraka. Zbog veće koncentracije protona u kiselom mediju se dobivaju veće struje i veće vrijednosti specifičnih kapaciteta što znači da će zbog veće koncentracije protona koji se izmjenjuju u reakciji biti iskorišten veći dio materijala. Ispitivanje uzoraka rGO-SnH pokazalo je da se tijekom ispitivanja u širokom području potencijala što uključuje raspon do -0,8 V javljaju dva strujna vrha (*slika 4.39*) pa je moguće da su kod navedenog uzorka zastupljena oba mehanizma samo svaki u različitom području potencijala. Kod rGO-SnM uzorka nije provedena polarizacija kod potencijala negativnijih od -0,4 V jer je kao podloga korišteno zlato dok je u slučaju uzoraka rGO-SnH kao podloga korišten staklasti ugljik. Međutim prethodna istraživanja uzorka rGO-SnM na podlozi od ugljika pokazala su da su zabilježena oba strujna vrha.

Vrijednosti specifičnog kapaciteta u neutralnom elektrolitu za rGO-SnM1 veće su u odnosu na rGO-SnM2 što je prikazano u *tablici 4.25*. Zbog veće prekrivenosti uzorka rGO sa SnO<sub>2</sub> kod rGO-SnM2 uzorka manje je iskoristiva površina rGO te su stoga dobiveni manji specifični kapaciteti u odnosu na vrijednosti kod rGO-SnM1. rGO-SnM1 elektroda pokazuje lošiju reverzibilnost u odnosu na rGO-SnM2 što je vidljivo na *slici 4.54. c – f* na što moguće utječe kontakt čestica koji je bolji kod uzorka rGO-SnM2 koji je gotovo u potpunosti prekriven sa SnO<sub>2</sub>.

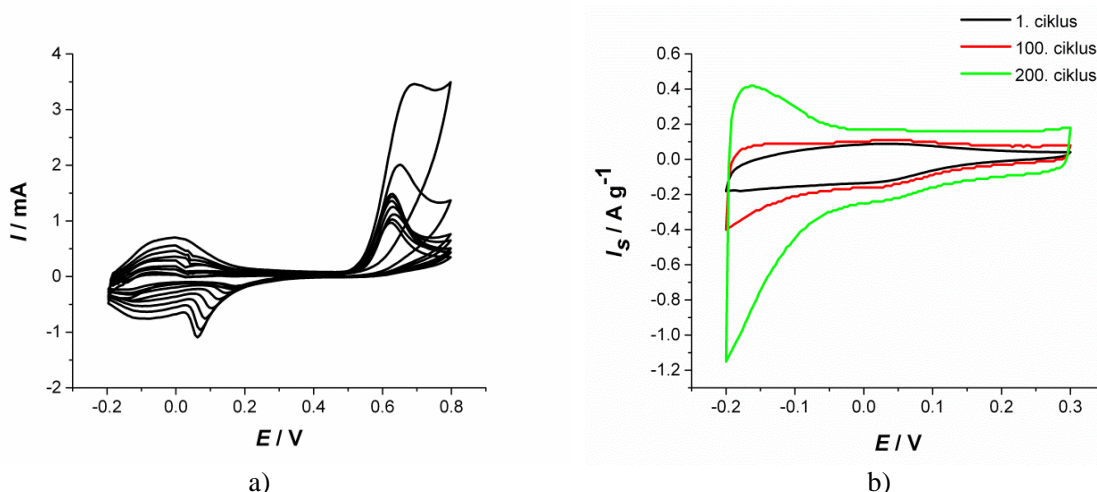
### ***Karakterizacija GO modificiranih anilinom i o-PDA***

Elektrode GO modificirane su anilinom i *o*-PDA na način opisan u eksperimentalnom dijelu, ***poglavlje 3.3.1.*** s ciljem poboljšanja elektrokemijskih karakteristika GO. Struktura i morfologija modificiranih elektroda ispitane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom uz spektrometar X-zraka (SEM/EDS), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala (FTIR).

Elektrokemijske karakteristike modificiranih elektroda ispitane su cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

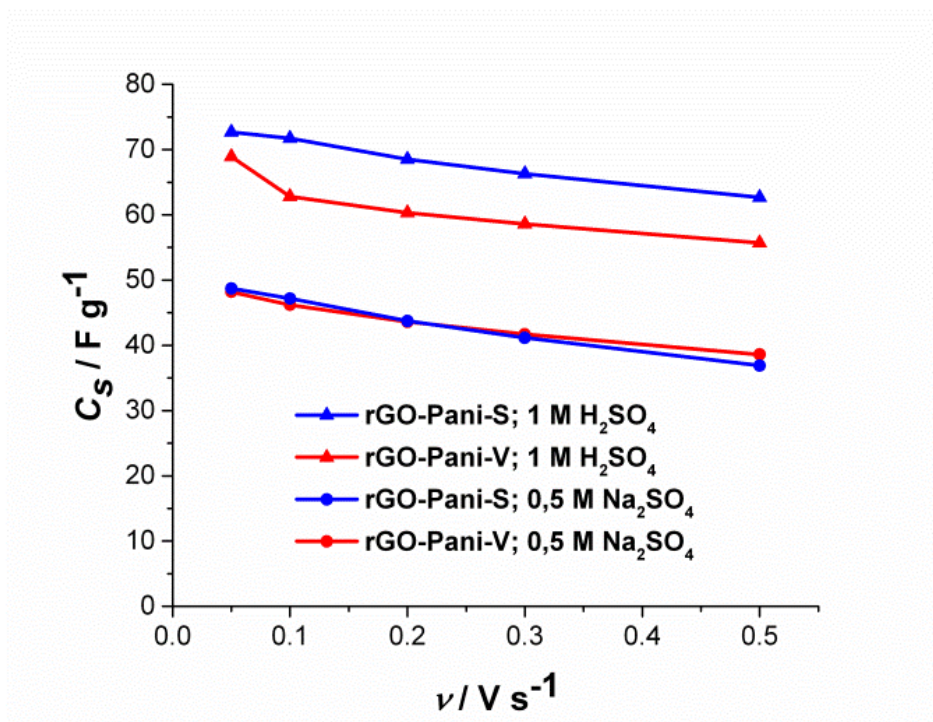
Elektrode dobivene modifikacijom GO molekulama anilina ili *o*-PDA zadržavaju reverzibilnost i pri visokim brzinama promjene potencijala što je karakteristika materijala pogodnih za superkondenzatore (*slike 4.63 i 4.69*).

Mehanizam anodne oksidacije anilina i *o*-PDA na metalnim podlogama utvrđen je u literaturi. [224, 225, 228, 238, 239, 240] Kao što je prikazano u cikličkim voltamogramima na *slici 5.11.a*, oksidacija *o*-PDA na zlatnoj elektrodi započinje na potencijalima od oko 0,5 V što rezultira naglim porastom struje. Oksidacijski potencijal *o*-PDA je niži nego oksidacijski potencijal anilina (0,5 V) zbog pozitivnog rezonancijskog efekta druge aminske skupine aromatskog prstena koja se nalazi u *orto*- položaju. Iz tog razloga mogućnost nastajanja većih količina produkata izglednija je korištenjem *o*-PDA nego anilinom kod kojeg je oksidacijski potencijal iznosi 0,75 V [244] stoga je *o*-PDA korišten u sljedećem eksperimentu. Da bi se ispitala hipoteza o spontanim redoks reakcijama između *o*-PDA i GO, proveden je eksperiment prikazan na *slici 5.11. b* gdje se polarizacija provodi u 0.1 mol dm<sup>-3</sup> otopini *o*-PDA u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do konačnog potencijala od 0,3 V kako bi se izbjegla elektrokemijska oksidacija monomera zaostalog na grafenu. Značajnije povišenje struja zabilježeno je s porastom broja ciklusa što je osobito izraženo u potencijalnom rasponu od 0,2 V do - 0,2 V i što odgovara redoks reakciji PoPDA. Navedeno ponašanje ukazuje na spontano nastajanje polimera kemijskom interakcijom *o*-PDA i kisikovih funkcijskih skupina na GO površini bez zabilježenog procesa oksidacije monomera. Stoga se može zaključiti da osim PoPDA na elektrodi nastaje i reducirani oblik grafena (rGO) što rezultira dodatnim porastom kapacitivnih struja rGO unutar ispitivanih granica potencijala. Da je doista nastao PoPDA potvrđeno je FTIR i UV spektroskopijom te SEM–metodom kojom je dokazano prisustvo polimera na površini elektrode (*slike 4.63, 4.64, 4.65 i 4.66*). Rezultati također pokazuju da je veća količina polimera nastala u slučaju PoPDA-V slojeva te da oni pokazuju veće specifične kapacitete.



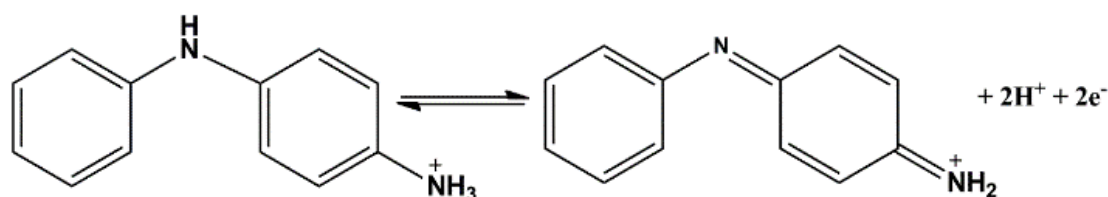
**Slika 5.11.** Ciklički voltamogrami zabilježeni prilikom a) anodne depozicije PoPDA na Au elektrodu tijekom 100. ciklusa polarizacije u granicama potencijala - 0,2 – 0,8 V i b) polarizacije elektrode tijekom 200 ciklusa u granicama potencijala - 0,2 – 0,3 V u otopini o-PDA u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  pri brzini promjene potencijala,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Prilikom ispitivanja GO elektroda modificiranih anilinom zabilježene su više struje kod rGO-Pani-S elektrode u odnosu na rGO-Pani-V elektrodu prilikom ispitivanja u kiselom elektrolitu. S obzirom na to da je količina GO nanesenog prije modifikacije bila približno jednaka, dobiveni ciklički voltamogrami ukazuju da je količina nastalih produkata veća prilikom modifikacije u kiselom mediju što je vidljivo iz registriranih struja u cikličkim voltamogramima (*slika 4.63. a*). Izračunati specifični kapaciteti prikazani su u *tablici 4.27*. Ispitivanjem u neutralnom elektrolitu elektrode pokazuju jednake vrijednosti specifičnih kapaciteta dok pri brzinama promjene potencijala višim  $200 \text{ mV s}^{-1}$  dolazi do smanjenja kapaciteta rGO-Pani-S u odnosu na rGO-Pani-V elektrodu što je prikazano na *slici 5.12*. Navedena razlika mogla bi se objasniti većim udjelom redoks aktivnih molekula na rGO-Pani-S elektrodi koji u neutralnom elektrolitu sakriva površinu dostupnu za brzi proces elektrostatske akumulacije naboja.



**Slika 5.12.** Ovisnost specifičnih kapaciteta o brzini promijene potencijala za dva različita osnovna elektrolita u području potencijala  $-0,2 - 0,6 \text{ V}$  za rGO-Pani-S (plava linija) i rGO-Pani-V (crvena linija) elektrode.

Prilikom ispitivanja oba modificirana uzorka rGO-Pani registriran je strujni vrh u području potencijala  $0,3 - 0,5 \text{ V}$  u kiselom elektrolitu koji prema redoks potencijalu odgovara redoks reakciji dimera anilina, *p*-amino difenilamina (slika 5.13) ili benzidina. Kao posljedica navedene reakcije u cikličkom voltamogramu rGO-Pani-S elektrode registrirana su dva spojena strujna vrha (slika 4.63. a). Strujni vrhovi karakteristični za Pani nisu registrirani u cikličkim voltamogramima što ukazuje da nije došlo do nastajanja polimera.



**Slika 5.13.** Shematski prikaz redoks reakcije *p*-amino difenilamina.

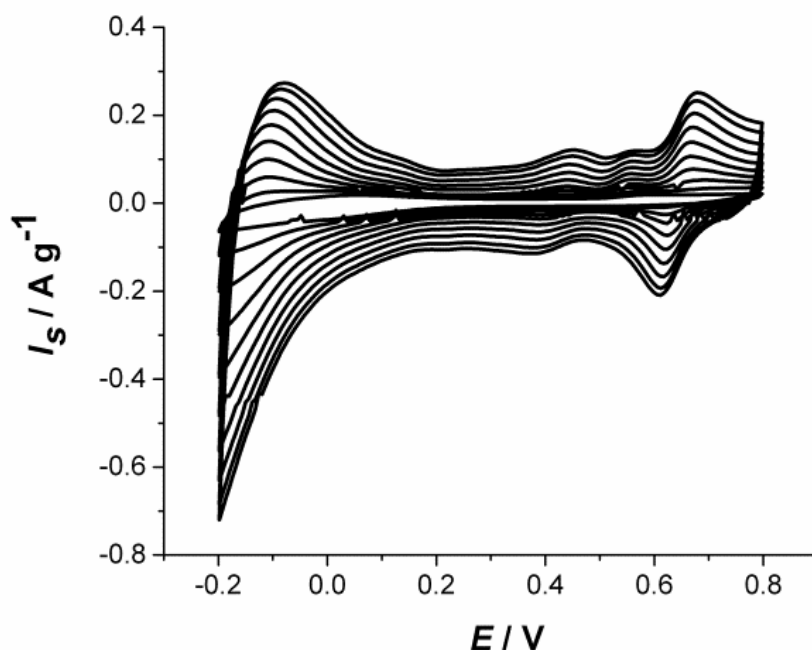
Pri polarizaciji u neutralnom elektrolitu nisu registrirani strujni vrhovi što je posljedica izostanka navedenog redoks procesa za koji je da bi se odvijao potreban  $\text{H}^+$  ion prema reakciji na slici 5.13. U području potencijala od  $-0,2$  do  $0,2 \text{ V}$  zabilježene su više struje.

Ako se u obzir uzmu različita redoks stanja površinski vezanih funkcijskih skupina kisika na GO, moguća je heterogena redoks reakcija između GO i *o*-PDA. Kao rezultat takvog procesa očekivano je stvaranje faze rGO i raznih oblika PoPDA. Moguće da su produkti većinski fizikalno adsorbirani između slojeva GO,  $\pi$ - $\pi$  interakcijama između aromatske jezgri konjugirane  $\pi$  strukture GO ili H-vezama te interakcijama pozitivno nabijenih protoniranih molekula anilina i negativno nabijenih karboksilnih kiselina na sloju GO.

Za usporedbu je provedena elektrokemijska sinteza PoPDA na GO modificiranoj Au-elektrodi (*slika 5.14*). Registriran je ciklički voltamogram s nekoliko strujnih vrhova koji su različiti u odnosu na one dobivene tijekom depozicije PoPDA na Au elektrodi (*slika 5.11. a*). Struja oksidacije *o*-PDA na GO modificiranoj elektrodi je zanemariva u odnosu na struje zabilježene na čistoj Au elektrodi. Međutim, bez obzira na niske struje oksidacije, registrirane struje u širokom području potencijala rastu gotovo linearno s brojem ciklusa što ukazuje na spontanu reakciju *o*-PDA i GO odnosno kontinuirani porast količine polimera.

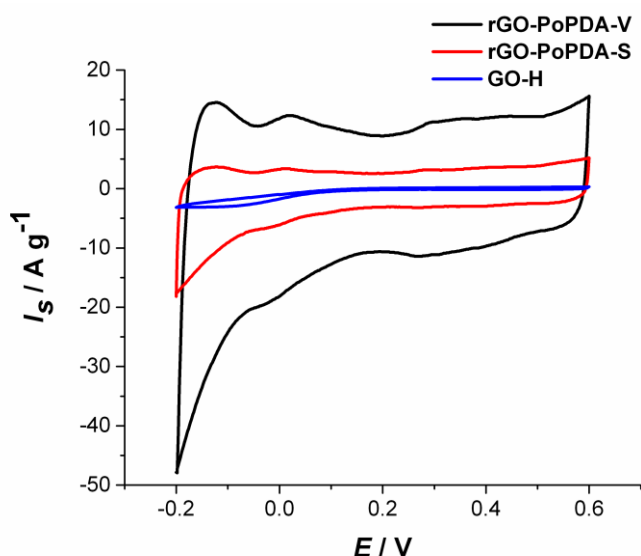
Osim redoks reakcija koje su karakteristične za PoPDA (*slika 5.11. a i b i slika 5.14*) uočava se da redoks reakcije u slučaju elektrokemijske polimerizacije PoPDA na GO nisu ograničene samo na potencijale između - 0,2 i 0,2 V, već je već je materijal aktivan u širokom području potencijala. Dobiveni rezultat ukazuje da su PoPDA redoks reakcije energetski distribuirane što rezultira značajnim doprinosom pseudokapacitivnosti u ovom materijalu. Uz to, registriran je dodatni skoro reverzibilni strujni vrh pri potencijalima od oko 0,7 V, dok je drugi registriran na potencijalu 0,45 V. Nakon premještanja sloja u osnovni elektrolit bez monomera, strujni vrhovi su i dalje prisutni u cikličkim voltamogramima što ukazuje na to da su nastale redoks aktivne molekulske vrste čvrsto vezane za površinu elektrode. Budući da su potencijali strujnih vrhova mnogo viši od onih karakterističnih za sam PoPDA polimer, najvjerojatnije su rezultat dimernih ili oligomernih vrsta *o*-PDA. Bitno je također za napomenuti da osim doprinosa PoPDA ukupnim strujama dio struja odgovara nabijanju/izbijanju dvosloja na površini rGO.





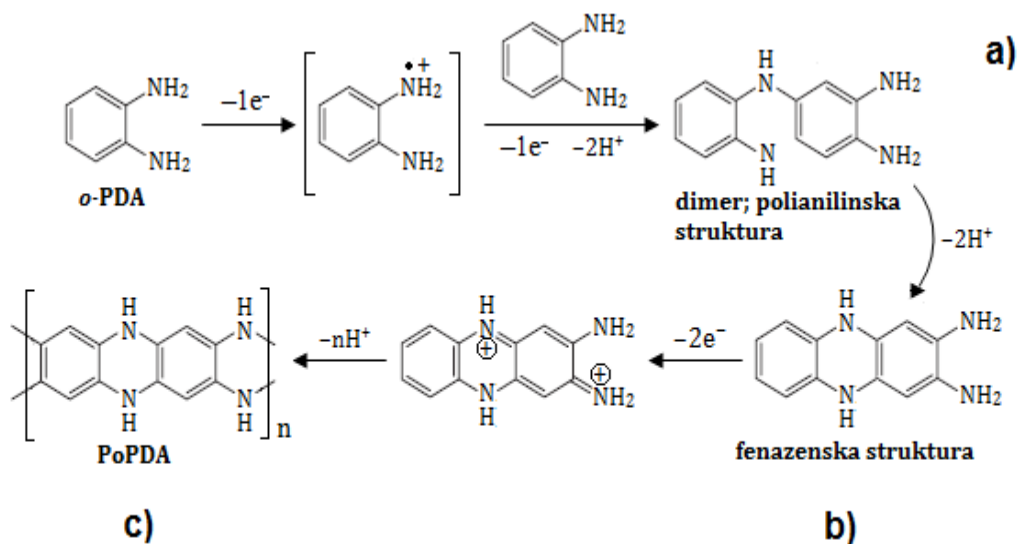
**Slika 5.14.** Anodna depozicija PoPDA na Au/GO modificiranu elektrodu tijekom 100 ciklusa polarizacije u granicama potencijala - 0,2 – 0,8 V u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> *o*-PDA u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini promjene potencijala,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Redoks transformacije PoPDA koje se odvijaju u području potencijala - 0,2 – 0,2 V mogu se pripisati fenazenskom ili polianilinskom obliku strukture polimera. [223, 242, 245] Prisustvo dvije različite strukture je moguće, što se uočava u dva različita strujna vrha pri katodnim i anodnim polarizacijama, u navedenom području potencijala, iako su dva vrha bolje vidljiva i definirana u anodnom dijelu cikličkih voltamograma prikazanim na *slici 4.69*. Izgleda da je nastajanje PoPDA favorizirano u neutralnom mediju gdje su registrirane mnogo veće struje prilikom ispitivanja rGO-PoPDA-V u odnosu na rGO-PoPDA-S elektrodu (*slike 4.69 i 5.15*).



Slika 5.15. Usporedba elektrode GO i modificiranih rGO-PoPDA elektroda.

Također, FTIR spektroskopijom je dodatno potvrđeno da se da se struktura oligomernih molekula nastalih modifikacijom razlikuje. Pri nižim pH vrijednostima korištenog elektrolita nastaje fenazenska struktura PoPDA (slika 5.16) a pri povišenim vrijednostima pH, prilikom polimerizacije, nastat će polianilinska struktura što je dodatno potvrđeno FTIR spektroskopijom prikazanom na slici 4.72.



Slika 5.16. Mehanizam oksidacije monomera *o*-PDA i nastanka dimera a) polianilinske strukture, b) fenazenske strukture i c) polimera PoPDA.

## 6. ZAKLJUČAK

Uspješno je okarakteriziran GO priređen iz različitih uzoraka grafita pri čemu je određen stupanj raslojenosti grafita i količina kisikovih funkcijskih skupina. Kod sintetskog grafita zabilježen je viši stupanj oksidacije te različite funkcijske skupine u odnosu na prirodni grafit što je potvrđeno Ramanovom spektroskopijom, rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) te rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD).

Kod prirodnog grafita postignuto je potpuno raslojavanje dok je kod sintetskog grafita stupanj raslojavanja niži. Određene su dimenzije listova grafenova oksida (GO) koje se kreću za GOs-S od 100 nm do 300 nm dok se za GO-S i GO-H kreću od 0,5  $\mu\text{m}$  do 2  $\mu\text{m}$  što je potvrđeno mikroskopijom atomskih sila (AFM). Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) je potvrđeno da struktura GO-S i GO-H odgovara strukturama dobivenim u literaturi dok struktura GOs-S odstupa od struktura dobivenih u literaturi stoga su tijekom sinteze rGO korišteni uzorci GO-S i GO-H. Kod prirodnog grafita veći stupanj oksidacije postignut je Hummersovom metodom u odnosu na Hoffmanovu metodu.

Redukcija GO hidrazinom pri povišenoj temperaturi rezultirala je porastom elektronske provodnosti i dobrim kapacitivnim svojstvima dobivenih materijala. Kapaciteti se kreću od 22,6 – 71,2 F g<sup>-1</sup> što ovisi o vremenu redukcije GO te uvjetima provedbe elektrokemijskih ispitivanja. Rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) ukazali su na dobra kapacitivna svojstva te su pokazali da s porastom vremena redukcije GO raste električna provodnost materijala. Da je redukcija uspješno provedena dokazano je termogravimetrijskom analizom (TGA), Raman spektroskopijom, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), XRD, XPS, cikličkom voltametrijom te mjerenjem elektronske provodnosti. Porast aglomeracije s vremenom redukcije dokazan je XRD-metodom. Međutim bez obzira na to što aglomeracija postaje sve izraženija za uzorke priređene u ovom radu kapaciteti i dalje rastu s porastom vremena redukcije jer raste i električna provodnost uzoraka.

Hidrotermalna redukcija GO u prisustvu ELM je uspješno provedena što je potvrđeno nizom metoda kao što su FTIR spektroskopija, TGA analiza te određivanjem električne provodnosti. Iz rezultata TGA analize dokazano je da je proces uklanjanja kisikovih funkcijskih skupina djelotvorniji kod niže vrijednosti pH. FTIR spektroskopija je također pokazala da je u procesu

redukcije došlo do promjena u strukturi GO koje ukazuju na uklanjanje kisikovih funkcijskih skupina. Elektrokemijska ispitivanja su ukazala na dobro kapacitivno ponašanje priređenih elektroda. Iz oblika cikličkog voltamogram rGO-HH može se zaključiti da je kod uzorka rGO koji je reducirani s hidrazinom dobivena konstantna struja s promjenom potencijala što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje. U slučaju rGO reduciranog s ELM osim kapacitivnog ponašanja zabilježen je i strujni vrh koji je najvjerojatnije posljedica zaostalih fenolnih spojeva koji podliježu redoks reakciji u ispitivanom području potencijala. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da je najveći stupanj redukcije GO i najbolja kapacitivna svojstva rGO zabilježeni kad je redukcija provedena kod pH=3. Mjerenja provedena cikličkom voltametrijom u troelektrodnom sustavu pokazuju da reverzibilnost i kapacitet elektrode ovise o debljini sloja i pH vrijednosti tijekom sinteze. Vrijednosti određenih kapaciteta iznose od 110 – 150 F g<sup>-1</sup>. Za usporedbu je priređen hidrogel u prisustvu hidrazina u čijem slučaju je zabilježen drugačiji izgled cikličkog voltamograma, bolja reverzibilnost i manji kapaciteti zbog utjecaja aglomeracije. Hidrotermalnom redukcijom u prisustvu ELM i hidrazina dobiven je porozni hidrogel čija je struktura dokazana SEM-metodom U ovom radu je također dokazano da je redukcija uspješnija ako se u hidrotermalnom postupku koristi ELM u odnosu na redukciju bez prisustva ELM. Superkondenzatori priređeni iz hidrogelova na Ni ili GC pokazuju dobro kapacitivno ponašanje unutar napona od 1,2 V što je potvrđeno metodom cikličke voltametrije, EIS-metodom te kronopotencijometrijom. Dobivene su gotovo konstantne struje u cikličkim voltamogramima, linearnu ovisnost napona o vremenu pražnjenja te izražena promjena imaginarnog komponente impedancije uz gotovo zanemarivu promjenu realne komponente impedancije u niskofrekventnom području. Otpori zabilježeni metodom EIS u visokofrekventnom području ukazuju na prisustvo  $R_{el}$  i  $R_k$  čiji zbroj daje vrijednost  $R_{ESR}$ . Otpor  $R_{ESR}$  ovisi o vrsti podloge i aktivnom materijalu, veći je podlozi od Ni u odnosu GC te je veći u slučaju kad je kao reducens korišten ELM od vrijednosti koja je dobivena za uzorak priređen u prisutnosti hidrazina. Nakon pripreve gotovo svi superkondenzatori imaju slične kapacitete (nešto su veći kod hidrogela dobivenog uz hidrazin). Međutim, pad kapaciteta tijekom 1000 ciklusa ispitivanja značajno ovisi o aktivnom materijalu. Pad kapaciteta je najmanje izražen kod uzoraka priređenih u prisustvu hidrazina dok je najviše izražen kod uzorka rGO-ELM-10. Ovakvo ponašanje je posljedica stupnja redukcije uzorka koji je najmanji kod rGO-ELM-10. Energija i snaga imaju sličnu ovisnost kao i kapacitet. Otpor samopražnjenja,  $R_s$  veći je u slučaju uzorka sintetiziranog uz hidrazin jer nema zaostalog

ELM i uzorak je manje podložan redoks reakcijama. Ekvivalentni serijski otpor  $R_{ESR}$  manji je kod materijala s boljom električnom provodnošću pa je tako u slučaju rGO-HH uzoraka dobiven najmanji  $R_{ESR}$ .

Hidrotermalnom redukcijom u prisustvu  $\text{SnCl}_2$  dokazana je redukcija GO u rGO i istovremena sinteza  $\text{SnO}_2$  čestica na listovima rGO. Nastajanje kompozitnog materijala potvrđeno je transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM), SEM/EDS, XRD–metodom te cikličkom voltametrijom. Hidrotermalnim postupkom dobiveni su grafenski hidrogelovi. Provedbom metode cikličke voltometrije dokazano je da se odziv sastoji od pseudokapacitivnih svojstava  $\text{SnO}_2$  i kapacitivnih svojstva grafena. Najbolja kapacitivna svojstva pokazuje uzorak rGO-SnH2 s izmjerenim specifičnim kapacitetima između 50,6 – 67,2  $\text{F g}^{-1}$ , a od priređenih superkondenzatora SK-rGO-SnH2 s specifičnim kapacitetima između 43 – 37  $\text{F g}^{-1}$ .

Tijekom 1000 ciklusa punjenja/praznjenja vrijednosti specifičnih kapaciteta superkondenzatora se ne mijenjaju značajnije. Pri tome se vrijednosti unutarnjeg otpora smanjuju što pozitivno utječe na snagu superkondenzatora. Isto tako s povećanjem broja ciklusa punjenja/praznjenja raste otpor samopraznjenja što također pozitivno utječe na svojstva superkondenzatora, najveći porast otpora samopraznjenja i najveći pad unutarnjeg otpora zabilježen je za SK-rGO-SnH2.

Prilikom hidrotermalne redukcije potpomognute mikrovalovima vrijednosti specifičnog kapaciteta u neutralnom elektrolitu za rGO-SnM1 kreću se u granicama od 18 – 86,0  $\text{F g}^{-1}$ . U kiselom elektrolitu vrijednosti specifičnih kapaciteta kreću se u granicama od 37,0 – 114,0  $\text{F g}^{-1}$ . Veće vrijednosti specifičnog kapaciteta su zabilježene za uzorak rGO-SnM1 kod kojeg grafenski listovi nisu u potpunosti pokriveni sa  $\text{SnO}_2$ . SEM analizom uzoraka dokazano je da je došlo do stvaranja kompozitnog materijala rGO/ $\text{SnO}_2$  te da količina oksida i homogenost uzorka ovisi o uvjetima pripreme kompozita. XPS analizom uzoraka dokazano je da je došlo do redukcije GO u rGO te oksidacije  $\text{Sn}^{2+}$  u  $\text{Sn}^{4+}$  te je XRD analizom potvrđena prisutnost  $\text{SnO}_2$  faze. Provedbom FTIR spektroskopije utvrđeno je da je došlo do djelomične redukcije GO. Prisustvo  $\text{SnO}_2$  nanočestica na listovima rGO je potvrđeno TEM mikroskopijom.

Prednost kod korištenja hidrogela priređenih u ovom radu je visoki stupanj poroznosti aktivnog materijala te činjenica da uzorak nije potrebno sušiti prije ispitivanja već se direktno ugrađuje u superkondenzator.

Kemijskom modifikacijom GO aromatskim aminima moguće je poboljšati kapacitivna svojstva GO. Vrijednosti specifičnih kapaciteta ovise o mediju iz kojeg je uzorak pripremljen te o otopini u kojoj je provedeno ispitivanje kapacitivnih svojstava.

Modifikacijom GO u vodenoj otopini anilina dolazi do nastajanja dimera anilina koji su zaslužni za povećanje kapaciteta. Vrijednosti specifičnih kapaciteta za rGO-Pani-S u kiselom elektrolitu kreću se u granicama od 77,5 – 62,6 F g<sup>-1</sup> dok se za rGO-Pani-V kreću u granicama 64,7 – 55,7 F g<sup>-1</sup>. U neutralnom elektrolitu zabilježeni su manji kapaciteti u odnosu na kiseli elektrolit koji su kod obje elektrode približno jednaki i kreću se u granicama od 51 – 36,9 F g<sup>-1</sup>. EIS–metodom utvrđeno je kapacitivno ponašanje kod obje elektrode. Uz XPS i FTIR spektroskopiju dokazana je redukcija GO te prisutnost Pani kod oba uzorka. SEM mikroskopijom dokazano je prisustvo oligomera na površini modificiranih elektroda.

GO modificiran molekulama *o*-PDA u vodenoj otopini (rGO-PoPDA-V), sadrži kemijski vezani polimer koji je u velikoj mjeri polimeriziran u obliku fenazenskih struktura dok je modifikacijom u kiseloj otopini (rGO-PoPDA-S) udio fenazenskih struktura manji što je dokazano FTIR i UV/Vis spektroskopijom. Također je dokazano da je prilikom modifikacije došlo do redukcije GO što je također pokazano FTIR i cikličkom voltametrijom. Stoga je i specifični kapacitet rGO-PoPDA-S elektrode manji u odnosu na rGO-PoPDA-V elektrodu. Vrijednosti specifičnih kapaciteta u kiselom elektrolitu za rGO-PoPDA-V kreću se u granicama od 94,1 – 66,3 F g<sup>-1</sup> dok se za rGO-PoPDA-S kreću od 58,4 – 45,3 F g<sup>-1</sup>. U neutralnom elektrolitu zabilježeni su niži kapaciteti u odnosu na kiseli elektrolit te oni za rGO-PoPDA-V elektrodu iznose 73,4 F g<sup>-1</sup> dok za rGO-PoPDA-S iznosi 46,2 F g<sup>-1</sup>. Prisustvo oligomera na površini modificiranih elektroda dokazano je SEM mikroskopijom.

Dobiveni materijali temeljeni na rGO pokazuju odlična svojstva za primjenu u superkondenzatorima, te predstavljaju nove izazove za istraživanja na području elektroaktivnih materijala u elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije.

## 6. LITERATURA

1. Ciszewski M, Mianowski A (2013) Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids. *Chemik* 67:267–274
2. Dreyer DR, Murali S, Zhu Y, et al (2011) Reduction of graphite oxide using alcohols. *J Mater Chem* 21:3443–3447 . doi: 10.1039/c0jm02704a
3. Pei S, Cheng HM (2012) The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* 50:3210–3228 . doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
4. Chua CK, Pumera M (2013) Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *J Mater Chem A* 1:1892–1898 . doi: 10.1039/c2ta00665k
5. Thakur S, Karak N (2012) Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon N Y* 50:5331–5339 . doi: 10.1016/j.carbon.2012.07.023
6. Chua CK, Pumera M (2014) Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem Soc Rev* 43:291–312 . doi: 10.1039/c3cs60303b
7. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, et al (2007) Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N Y* 45:1558–1565 . doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
8. Ramachandran R, Saranya M, Velmurugan V, et al (2015) Effect of reducing agent on graphene synthesis and its influence on charge storage towards supercapacitor applications. *Appl Energy* 153:22–31 . doi: 10.1016/j.apenergy.2015.02.091
9. Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, et al (2009) Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon N Y* 47:145–152 . doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.045
10. Konios D, Stylianakis MM, Stratakis E, Kymakis E (2014) Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J Colloid Interface Sci* 430:108–112 . doi: 10.1016/j.jcis.2014.05.033
11. Chen W, Yan L, Bangal PR (2010) Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon N Y* 48:1146–1152 . doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.037
12. Matsumoto Y, Tateishi H, Koinuma M, et al (2013) Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties. *J Electroanal Chem* 704:233–241 . doi: 10.1016/j.jelechem.2013.06.012
13. Jorio A, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS (2011) *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*
14. Wu P, Cai Z, Gao Y, et al (2011) Enhancing the electrochemical reduction of hydrogen peroxide based on nitrogen-doped graphene for measurement of its releasing process from living cells. *Chem Commun* 47:11327–11329 . doi: 10.1039/c1cc14419g
15. Park S, An J, Jung I, et al (2009) Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett* 9:1593–1597 . doi:

- 10.1021/nl803798y
16. Fan D, Zhang C, He J, et al (2012) Redox chemistry between graphene oxide and mercaptan. *J Mater Chem* 22:18564–18571 . doi: 10.1039/c2jm33467d
  17. Jin Y, Jia M, Zhang M, Wen Q (2013) Preparation of stable aqueous dispersion of graphene nanosheets and their electrochemical capacitive properties. *Appl Surf Sci* 264:787–793 . doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.130
  18. Chang DW, Lee EK, Park EY, et al (2013) Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for n-type field-effect transistors. *J Am Chem Soc* 135:8981–8988 . doi: 10.1021/ja402555n
  19. Hassan FM, Chabot V, Li J, et al (2013) Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors. *J Mater Chem A* 1:2904–2912 . doi: 10.1039/c2ta01064j
  20. Mandić Z, Roković MK, Pokupčić T (2009) Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology. *Electrochim Acta* 54:2941–2950 . doi: 10.1016/j.electacta.2008.11.002
  21. Curl RF (1997) Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture. *Rev Mod Phys* 69:691–702 . doi: 10.1103/RevModPhys.69.691
  22. Kroto H (1997) Symmetry, space, stars and  $C_{60}$ . *Rev Mod Phys* 69:703–722 . doi: 10.1103/RevModPhys.69.703
  23. Smalley RE (1997) Discovering the Fullerenes (Nobel Lecture). *Angew Chemie (International Ed English)* 36:1594–1601 . doi: 10.1002/anie.199715941
  24. Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56–58 . doi: 10.1038/354056a0
  25. Kim Y-J, Kim Y, Novoselov K, Hong BH (2015) Engineering electrical properties of graphene: chemical approaches. *2D Mater* 2:042001 . doi: 10.1088/2053-1583/2/4/042001
  26. Peres NMR, Guinea F, Castro Neto AH (2006) Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 73:125411 . doi: 10.1103/PhysRevB.73.125411
  27. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, et al (2008) Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 8:902–907 . doi: 10.1021/nl0731872
  28. Shahil KMF, Balandin AA (2012) Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Commun* 152:1331–1340 . doi: 10.1016/j.ssc.2012.04.034
  29. Seo S, Min M, Lee SM, Lee H (2013) Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes. *Nat Commun* 4:1920–1927 . doi: 10.1038/ncomms2937
  30. Becerril HA, Mao J, Liu Z, et al (2008) Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* 2:463–470 . doi:



- 10.1021/nm700375n
31. Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ (2017) Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog Mater Sci* 90:75–127 . doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004
  32. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J (2008) Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* (80- ) 321:385–388 . doi: 10.1126/science.1157996
  33. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, et al (2005) Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci* 102:10451–10453 . doi: 10.1073/pnas.0502848102
  34. Geim AK, Novoselov KS (2007) The rise of graphene. *Nat Mater* 6:183–191 . doi: 10.1038/nmat1849
  35. Yudhistira I, Adam S (2015) Theory for electron transport in graphene. *Synth Met* 210:2–8 . doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.027
  36. Huang H, Chen W, Chen S, Wee ATS (2008) Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001). *ACS Nano* 2:2513–2518 . doi: 10.1021/nm800711v
  37. Xu X, Zhang Z, Dong J, et al (2017) Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil. *Sci Bull* 62:1074–1080 . doi: 10.1016/j.scib.2017.07.005
  38. Chen X, Zhang L, Chen S (2015) Large area CVD growth of graphene. *Synth Met* 210:95–108 . doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.005
  39. Zhang Y, Zhang L, Zhou C (2013) Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Acc Chem Res* 46:2329–2339 . doi: 10.1021/ar300203n
  40. Reina A, Jia X, Ho J, et al (2009) Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett* 9:30–35 . doi: 10.1021/nl801827v
  41. Chua CK, Pumera M (2016) The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. *Chem Commun* 52:72–75 . doi: 10.1039/c5cc08170j
  42. Poh HL, Šaněk F, Ambrosi A, et al (2012) Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* 4:3515–3522 . doi: 10.1039/c2nr30490b
  43. Moo JGS, Khezri B, Webster RD, Pumera M (2014) Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption. *ChemPhysChem* 15:2922–2929 . doi: 10.1002/cphc.201402279
  44. Chua CK, Sofer Z, Pumera M (2012) Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem - A Eur J* 18:13453–13459 . doi: 10.1002/chem.201202320
  45. Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, et al (2010) Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 4:4806–4814 . doi: 10.1021/nm1006368
  46. Park WK, Yoon Y, Song YH, et al (2017) High-efficiency exfoliation of large-area

- mono-layer graphene oxide with controlled dimension. *Sci Rep* 7:16414 . doi: 10.1038/s41598-017-16649-y
47. Wang J, Manga KK, Bao Q, Loh KP (2011) High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte. *J Am Chem Soc* 133:8888–8891 . doi: 10.1021/ja203725d
  48. Zhang M, Gao B, Vanegas DC, et al (2014) Simple approach for large-scale production of reduced graphene oxide films. *Chem Eng J* 243:340–346 . doi: 10.1016/j.cej.2014.01.019
  49. Huang NM, Lim HN, Chia CH, et al (2011) Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. *Int J Nanomedicine* 6:3443–3448 . doi: 10.2147/IJN.S26812
  50. Xu C, Yuan RS, Wang X (2014) Selective reduction of graphene oxide. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* 29:61–66 . doi: 10.1016/S1872-5805(14)60126-8
  51. Solís-Fernández P, Rozada R, Paredes JI, et al (2012) Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide. *J Alloys Compd* 536:S532–S537 . doi: 10.1016/j.jallcom.2012.01.102
  52. Dubal DP, Wu YP, Holze R (2016) Supercapacitors: from the Leyden jar to electric busses. *ChemTexts* 2:13 . doi: 10.1007/s40828-016-0032-6
  53. Yang Y, Asiri AM, Tang Z, et al (2013) Graphene based materials for biomedical applications. *Mater Today* 16:365–373 . doi: 10.1016/j.mattod.2013.09.004
  54. Kim H, Ahn JH (2017) Graphene for flexible and wearable device applications. *Carbon N Y* 120:244–257 . doi: 10.1016/j.carbon.2017.05.041
  55. Han TH, Kim H, Kwon SJ, Lee TW (2017) Graphene-based flexible electronic devices. *Mater Sci Eng R Reports* 118:1–43 . doi: 10.1016/j.mser.2017.05.001
  56. Nag A, Mitra A, Mukhopadhyay SC (2018) Graphene and its sensor-based applications: A review. *Sensors Actuators, A Phys* 270:177–194 . doi: 10.1016/j.sna.2017.12.028
  57. Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari AC (2010) Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photonics* 4:611–622 . doi: 10.1038/nphoton.2010.186
  58. Hu M, Yao Z, Wang X (2017) Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Ind Eng Chem Res* 56:3477–3502 . doi: 10.1021/acs.iecr.6b05048
  59. Aghigh A, Alizadeh V, Wong HY, et al (2015) Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination* 365:389–397 . doi: 10.1016/j.desal.2015.03.024
  60. Wong CHA, Sofer Z, Pumera M (2015) Geographical and geological origin of natural graphite heavily influence the electrical and electrochemical properties of chemically modified graphenes. *Chem - A Eur J* 21:8435–8440 . doi: 10.1002/chem.201500116
  61. Wissler M (2006) Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *J Power Sources* 156:142–150 . doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.064
  62. Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick AK (2011) A review on

- the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog Polym Sci* 36:638–670 . doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003
63. He H, Riedl T, Lerf A, Klinowski J (1996) Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J Phys Chem* 100:19954–19958 . doi: 10.1021/jp961563t
  64. He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A (1998) A new structural model for graphite oxide. *Chem Phys Lett* 287:53–56 . doi: 10.1016/S0009-2614(98)00144-4
  65. Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J (1998) Structure of Graphite Oxide Revisited <sup>1</sup>. *J Phys Chem B* 102:4477–4482 . doi: 10.1021/jp9731821
  66. Szabó T, Berkesi O, Forgó P, et al (2006) Structure evolution of graphene oxide during thermally driven phase transformation: Is the oxygen content really preserved? *Chem Mater* 18:2740–2749 . doi: 10.1021/cm060258
  67. Paulista Neto AJ, Fileti EE (2018) Impact of Edge Groups on the Hydration and Aggregation Properties of Graphene Oxide. *J Phys Chem B* 122:2578–2586 . doi: 10.1021/acs.jpcc.8b00311
  68. Dimiev AM, Alemany LB, Tour JM (2013) Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano* 7:576–588 . doi: 10.1021/nm3047378
  69. Gao W, Alemany LB, Ci L, Ajayan PM (2009) New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* 1:403–408 . doi: 10.1038/nchem.281
  70. Park J, Kim YS, Sung SJ, et al (2017) Highly dispersible edge-selectively oxidized graphene with improved electrical performance. *Nanoscale* 9:1699–1708 . doi: 10.1039/C6NR05902C
  71. Cheng M, Yang R, Zhang L, et al (2012) Restoration of graphene from graphene oxide by defect repair. *Carbon N Y* 50:2581–2587 . doi: 10.1016/j.carbon.2012.02.016
  72. Araujo PT, Terrones M, Dresselhaus MS (2012) Defects and impurities in graphene-like materials. *Mater. Today* 15:98–109
  73. Chua CK, Ambrosi A, Sofer Z, et al (2014) Chemical Preparation of Graphene Materials Results in Extensive Unintentional Doping with Heteroatoms and Metals (Chem. Eur. J. 48/2014). *Chem - A Eur J* 20:16008 . doi: 10.1002/chem.201490201
  74. Gong X, Liu G, Li Y, et al (2016) Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment. *Chem Mater* 28:8082–8118 . doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01447
  75. Ioniță M, Vlăsceanu GM, Watzlawek AA, et al (2017) Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials. *Compos Part B Eng* 121:34–57 . doi: 10.1016/j.compositesb.2017.03.031
  76. Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, et al (2012) Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem Rev* 112:6156–6214 . doi: 10.1021/cr3000412
  77. Kuila T, Bose S, Mishra AK, et al (2012) Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog Mater Sci* 57:1061–1105 . doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002

78. Shin HJ, Kim KK, Benayad A, et al (2009) Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* 19:1987–1992 . doi: 10.1002/adfm.200900167
79. Wei M, Qiao L, Zhang H, et al (2017) Engineering reduced graphene oxides with enhanced electrochemical properties through multiple-step reductions. *Electrochim Acta* 258:735–743 . doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.120
80. Pei S, Cheng HM (2012) The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* 50:3210–3228 . doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
81. Stankovich S, Piner RD, Chen X, et al (2006) Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem* 16:155–158 . doi: 10.1039/b512799h
82. Ren PG, Yan DX, Ji X, et al (2011) Temperature dependence of grapheme oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology* 22:055705 . doi: 10.1088/0957-4484/22/5/055705
83. Gao X, Jang J, Nagase S (2010) Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *J Phys Chem C* 114:832–842 . doi: 10.1021/jp909284g
84. Rattana T, Chaiyakun S, Witit-Anun N, et al (2012) Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng* 32:759–764 . doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.009
85. Park S, Hu Y, Hwang JO, et al (2012) Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nat Commun* 3:638 . doi: 10.1038/ncomms1643
86. Lahti PM (1983) Aziridinamine chemistry, I. -- Thermal decomposition of cis and trans-2,3-diphenylaziridinamine. *Tetrahedron Lett* 24:2339–2342 . doi: 10.1016/S0040-4039(00)81919-X
87. Müller RK, Felix D, Schreiber J, Eschenmoser A (1970) Zur Stereochemie der thermischen Fragmentierung von Hydrazonderivaten substituierter N-Amino-aziridine. Vorläufige Mitteilung. *Helv Chim Acta* 53:1479–1484 . doi: 10.1002/hlca.19700530630
88. Wharton PS, Bohlen DH (1961) Hydrazine Reduction of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones to Allylic Alcohols. *J. Org. Chem.* 26:3615–3616
89. Bourlinos AB, Gournis D, Petridis D, et al (2003) Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* 19:6050–6055 . doi: 10.1021/la026525h
90. Zhou X, Zheng J, Wu H, et al (2011) Reducing graphene oxide via hydroxylamine: A simple and efficient route to graphene. *J Phys Chem C* 115:11957–11961 . doi: 10.1021/jp202575j
91. Gao J, Liu F, Liu Y, et al (2010) Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chem Mater* 22:2213–2218 . doi: 10.1021/cm902635j

92. Zhang J, Yang H, Shen G, et al (2010) Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. *Chem Commun* 46:1112–1114 . doi: 10.1039/b917705a
93. Fernández-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, et al (2010) Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C* 114:6426–6432 . doi: 10.1021/jp100603h
94. Wang Y, Shi ZX, Yin J (2011) Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* 3:1127–1133 . doi: 10.1021/am1012613
95. Akhavan O, Kalaei M, Alavi ZS, et al (2012) Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* 50:3015–3025 . doi: 10.1016/j.carbon.2012.02.087
96. Haghghi B, Tabrizi MA (2013) Green-synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using rose water and a survey on their characteristics and applications. *RSC Adv* 3:13365–13371 . doi: 10.1039/c3ra40856f
97. Suresh D, Nethravathi PC, Udayabhanu A, et al (2015) Spinach assisted green reduction of graphene oxide and its antioxidant and dye absorption properties. *Ceram Int* 41:4810–4813 . doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.036
98. Enache TA, Amine A, Brett CMA, Oliveira-Brett AM (2013) Virgin olive oil ortho-phenols - Electroanalytical quantification. *Talanta* 105:179–186 . doi: 10.1016/j.talanta.2012.11.055
99. Mazziotti A, Mazzotti F, Pantusa M, et al (2006) Pro-oxidant activity of oleuropein determined in vitro by electron spin resonance spin-trapping methodology. *J Agric Food Chem* 54:7444–7449 . doi: 10.1021/jf060982c
100. Andjelković M, Van Camp J, De Meulenaer B, et al (2006) Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food Chem* 98:23–31 . doi: 10.1016/j.foodchem.2005.05.044
101. Fan X, Peng W, Li Y, et al (2008) Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Adv Mater* 20:4490–4493 . doi: 10.1002/adma.200801306
102. Chen W, Yan L (2010) Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale* 2:559–563 . doi: 10.1039/b9nr00191c
103. Dubin S, Gilje S, Wang K, et al (2010) A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS Nano* 4:3845–3852 . doi: 10.1021/nn100511a
104. Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, et al (2009) Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chem Mater* 21:2950–2956 . doi: 10.1021/cm9006603
105. Voiry D, Yang J, Kupferberg J, et al (2016) High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science (80- )* 353:1413–1416 . doi: 10.1126/science.aah3398
106. Zhu Y, Murali S, Stoller MD, et al (2010) Microwave assisted exfoliation and

- reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon N Y* 48:2118–2122 . doi: 10.1016/j.carbon.2010.02.001
107. Kurzweil P (2014) Electrochemical Double-layer Capacitors. *Electrochem Energy Storage Renew Sources Grid Balanc* 1:345–407 . doi: 10.1016/B978-0-444-62616-5.00019-X
108. Simon P, Gogotsi Y, Dunn B (2014) Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science (80- )* 343:1210–1211 . doi: 10.1126/science.1249625
109. Frackowiak E (2007) Carbon materials for supercapacitor application. *Phys Chem Chem Phys* 9:1774–1785 . doi: 10.1039/b618139m
110. Kurzweil P (2009) Capacitors | Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials. *Encycl Electrochem Power Sources* 1:634–648 . doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00352-X>
111. Pullini D, Siong V, Tamvakos D, et al (2015) Enhancing the capacitance and active surface utilization of supercapacitor electrode by graphene nanoplatelets. *Compos Sci Technol* 112:16–21 . doi: 10.1016/j.compscitech.2015.03.004
112. Yu A, Davies A, Chen Z (2012) *Electrochemical Supercapacitors*. Plenum Press
113. Conway BE, Pell WG (2003) Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *J Solid State Electrochem* 7:637–644 . doi: 10.1007/s10008-003-0395-7
114. Chen GZ (2013) Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Prog Nat Sci Mater Int* 23:245–255 . doi: 10.1016/j.pnsc.2013.04.001
115. Brousse T, Belanger D, Long JW (2015) To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J Electrochem Soc* 162:A5185–A5189 . doi: 10.1149/2.0201505jes
116. Sharma P, Bhatti TS (2010) A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Convers Manag* 51:2901–2912 . doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031
117. Kurzweil P, x00Fc, rgen G (2009) CAPACITORS | Electrochemical Metal Oxides Capacitors. *Encycl Electrochem Power Sources* 665–678 . doi: 10.1097/SS.0b013e3182331635
118. Kurzweil P (2009) {CAPACITORS} | Electrochemical Polymer Capacitors. *Encycl Electrochem Power Sources* 679–684 . doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00355-5>
119. Singh A, Chandra A (2016) Enhancing specific energy and power in asymmetric supercapacitors - A synergetic strategy based on the use of redox additive electrolytes. *Sci Rep* 6:25793 . doi: 10.1038/srep25793
120. Yang M, Zhou Z (2017) Recent Breakthroughs in Supercapacitors Boosted by Nitrogen-Rich Porous Carbon Materials. *Adv Sci* 4:1600408 . doi: 10.1002/advs.201600408
121. Peng C, Jin J, Chen GZ (2007) A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes. *Electrochim Acta* 53:525–537 . doi: 10.1016/j.electacta.2007.07.004

122. Ruff JK (1971) The Photochemical Preparation of Metal-Metal Bonds. II.1Some Tin-Manganese and Germanium-Manganese Systems. *Inorg Chem* 10:409–411 . doi: 10.1016/j.physe.2007.09.044
123. Rani A, Nam S-W, Oh K-A, Park M (2010) Electrical Conductivity of Chemically Reduced Graphene Powders under Compression. *Carbon Lett* 11:90–95 . doi: 10.5714/CL.2010.11.2.090
124. Sánchez-González J, Macías-García A, Alexandre-Franco MF, Gómez-Serrano V (2005) Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon N Y* 43:741–747 . doi: 10.1016/j.carbon.2004.10.045
125. Lee YH, Chang KH, Hu CC (2013) Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. *J Power Sources* 227:300–308 . doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.026
126. Oh YJ, Yoo JJ, Kim Y Il, et al (2014) Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor. *Electrochim Acta* 116:118–128 . doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.040
127. Hayes WI, Joseph P, Mughal MZ, Papakonstantinou P (2014) Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour. *J Solid State Electrochem* 19:361–380 . doi: 10.1007/s10008-014-2560-6
128. Candelaria SL, Garcia BB, Liu D, Cao G (2012) Nitrogen modification of highly porous carbon for improved supercapacitor performance. *J Mater Chem* 22:9884–9889 . doi: 10.1039/c2jm30923h
129. Stoller MD, Park S, Yanwu Z, et al (2008) Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Lett* 8:3498–3502 . doi: 10.1021/nl802558y
130. Xia J, Chen F, Li J, Tao N (2009) Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nat Nanotechnol* 4:505–509 . doi: 10.1038/nnano.2009.177
131. Vivekchand SRC, Rout CS, Subrahmanyam KS, et al (2008) Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J Chem Sci* 120:9–13 . doi: 10.1007/s12039-008-0002-7
132. Tan Z, Chen G, Zhu Y (2015) Carbon-Based Supercapacitors Produced by the Activation of Graphene. *Nanocarbons Adv Energy Storage* 1:211–225 . doi: 10.1002/9783527680054.ch7
133. Blum A (2014) Separating distribution-free and mistake-bound learning models over the Boolean domain. *Proc [1990] 31st Annu Symp Found Comput Sci* 257:211–218 . doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.114
134. Park G, Park SK, Han J, et al (2014) Finely tuning oxygen functional groups of graphene materials and optimizing oxygen levels for capacitors. *RSC Adv* 4:36377–36384 . doi: 10.1039/c4ra02873b
135. Pandolfo AG, Hollenkamp AF (2006) Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* 157:11–27

136. Lota G, Grzyb B, Machnikowska H, et al (2005) Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance. *Chem Phys Lett* 404:53–58 . doi: 10.1016/j.cplett.2005.01.074
137. Hulicova-Jurcakova D, Seredych M, Lu GQ, Bandosz TJ (2009) Combined effect of nitrogen and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. *Adv Funct Mater* 19:438–447 . doi: 10.1002/adfm.200801236
138. Frackowiak E, Béguin F (2001) Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N Y* 39:937–950 . doi: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4
139. Ornelas O, Sieben JM, Ruiz-Rosas R, et al (2014) On the origin of the high capacitance of nitrogen-containing carbon nanotubes in acidic and alkaline electrolytes. *Chem Commun* 50:11343–11346 . doi: 10.1039/c4cc04876h
140. Śliwak A, Grzyb B, Díez N, Gryglewicz G (2017) Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Appl Surf Sci* 399:265–271 . doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.060
141. Zhan C, Zhang Y, Cummings PT, Jiang DE (2016) Enhancing graphene capacitance by nitrogen: Effects of doping configuration and concentration. *Phys Chem Chem Phys* 18:4668–4674 . doi: 10.1039/c5cp06952a
142. Wang Z, Xiao J, Li X (2012) Effects of heteroatom (boron or nitrogen) substitutional doping on the electronic properties of graphene nanoribbons. *Solid State Commun* 152:64–67 . doi: 10.1016/j.ssc.2011.11.002
143. Luo J, Zhong W, Zou Y, et al (2016) Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline/graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes. *J Power Sources* 319:73–81 . doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.004
144. Liu H, Zhang Y, Li R, et al (2010) Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon*, 48:1498–1507 . doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.045
145. Geng D, Yang S, Zhang Y, et al (2011) Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Appl Surf Sci* 257:9193–9198 . doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.131
146. Uff BC (1969) Chapter 13. Heterocyclic chemistry. *Annu Reports Prog Chem - Sect B* 66:423–467 . doi: 10.1039/OC9696600423
147. Zhang LL, Zhao X, Ji H, et al (2012) Nitrogen doping of graphene and its effect on quantum capacitance, and a new insight on the enhanced capacitance of N-doped carbon. *Energy Environ Sci* 5:9618–9625 . doi: 10.1039/c2ee23442d
148. Cai X, Lai L, Shen Z, Lin J (2017) Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *J Mater Chem A* 5:15423–15446 . doi: 10.1039/c7ta04354f
149. Li F, Shu H, Liu X, et al (2017) Electrocatalytic Activity and Design Principles of Heteroatom-Doped Graphene Catalysts for Oxygen-Reduction Reaction. *J Phys Chem C* 121:14434–14442 . doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03093



150. Siwal S, Ghosh S, Nandi D, et al (2017) Synergistic effect of graphene oxide on the methanol oxidation for fuel cell application. *Mater Res Express* 4:095306 . doi: 10.1088/2053-1591/aa8a88
151. Huang W, Wang H, Zhou J, et al (2015) Highly active and durable methanol oxidation electrocatalyst based on the synergy of platinum-nickel hydroxide-graphene. *Nat Commun* 6:10035 . doi: 10.1038/ncomms10035
152. Yang X, Zhu J, Qiu L, Li D (2011) Bioinspired effective prevention of restacking in multilayered graphene films: Towards the next generation of high-performance supercapacitors. *Adv Mater* 23:2833–2838 . doi: 10.1002/adma.201100261
153. Yang X, Cheng C, Wang Y, et al (2013) Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. *Science* (80- ) 341:534–537 . doi: 10.1126/science.1239089
154. Liu F, Song S, Xue D, Zhang H (2012) Folded structured graphene paper for high performance electrode materials. *Adv Mater* 24:1089–1094 . doi: 10.1002/adma.201104691
155. Hantel MM, Kaspar T, Nesper R, et al (2013) Partially Reduced Graphene Oxide Paper: A Thin Film Electrode for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc* 160:A747–A750 . doi: 10.1149/2.019306jes
156. Nardecchia S, Carriazo D, Ferrer ML, et al (2013) Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: Synthesis and applications. *Chem Soc Rev* 42:794–830 . doi: 10.1039/c2cs35353a
157. Hu H, Zhao Z, Wan W, et al (2013) Ultralight and highly compressible graphene aerogels. *Adv Mater* 25:2219–2223 . doi: 10.1002/adma.201204530
158. Li C, Shi G (2012) Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale* 4:5549–5563 . doi: 10.1039/c2nr31467c
159. Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G (2010) Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano* 4:4324–4330 . doi: 10.1021/nn101187z
160. Qiu B, Xing M, Zhang J (2018) Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications. *Chem Soc Rev* 47:2165–2216 . doi: 10.1039/c7cs00904f
161. Liu Q, Zhang M, Huang L, et al (2015) High-Quality Graphene Ribbons Prepared from Graphene Oxide Hydrogels and Their Application for Strain Sensors. *ACS Nano* 9:12320–12326 . doi: 10.1021/acs.nano.5b05609
162. Bai H, Sheng K, Zhang P, et al (2011) Graphene oxide/conducting polymer composite hydrogels. *J Mater Chem* 21:18653–18658 . doi: 10.1039/c1jm13918e
163. Ni T, Xu L, Sun Y, et al (2015) Facile Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite Hydrogels with Excellent Electrochemical Performance and Compression Capacity. *ACS Sustain Chem Eng* 3:862–870 . doi: 10.1021/sc500828t
164. Lu H, Zhang S, Guo L, Li W (2017) Applications of graphene-based composite hydrogels: A review. *RSC Adv* 7:51008–51020 . doi: 10.1039/c7ra09634h

165. Jeong HM, Lee JW, Shin WH, et al (2011) Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett* 11:2472–2477 . doi: 10.1021/nl2009058
166. Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, et al (2012) Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem Rev* 112:6156–6214 . doi: 10.1021/cr3000412
167. Kaminska I, Das MR, Coffinier Y, et al (2012) Reduction and functionalization of graphene oxide sheets using biomimetic dopamine derivatives in one step. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:1016–1020 . doi: 10.1021/am201664n
168. Jang J, Pham VH, Rajagopalan B, et al (2014) Effects of the alkylamine functionalization of graphene oxide on the properties of polystyrene nanocomposites. *Nanoscale Res Lett* 9:1–6 . doi: 10.1186/1556-276X-9-265
169. Chakrabarti MH, Low CTJ, Brandon NP, et al (2013) Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications. *Electrochim Acta* 107:425–440 . doi: 10.1016/j.electacta.2013.06.030
170. Hu Y, Su X (2013) Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Adv Graphene Sci* 161–189 . doi: 10.5772/55666
171. Liu Y, Jiao Y, Zhang Z, et al (2014) Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanostructures Made of Intermingled Ultrathin Nanosheets for Environmental Remediation, Smart Gas Sensor, and Supercapacitor Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:2174–2184 . doi: 10.1021/am405301v
172. Li F, Song J, Yang H, et al (2009) One-step synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors. *Nanotechnology* 20:455602 . doi: 10.1074/jbc.274.51.36684
173. Lim HN, Nurzulaikha R, Harrison I, et al (2012) Preparation and characterization of tin oxide, SnO<sub>2</sub>nanoparticles decorated graphene. *Ceram Int* 38:4209–4216 . doi: 10.1016/j.ceramint.2012.02.004
174. Velmurugan V, Srinivasarao U, Ramachandran R, et al (2016) Synthesis of tin oxide/graphene (SnO<sub>2</sub>/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications. *Mater Res Bull* 84:145–151 . doi: 10.1016/j.materresbull.2016.07.015
175. Li Z, Chang T, Yun G, et al (2014) 2D tin dioxide nanoplatelets decorated graphene with enhanced performance supercapacitor. *J Alloys Compd* 586:353–359 . doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.037
176. Yi N, Abidian MR (2015) Conducting polymers and their biomedical applications. *Biosynthetic Polym Med Appl* 42:243–276 . doi: 10.1016/B978-1-78242-105-4.00010-9
177. Wolfart F, Hryniewicz BM, Góes MS, et al (2017) Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. *J Solid State Electrochem* 21:2489–2515 . doi: 10.1007/s10008-017-3556-9
178. Santana ACO, Southgate EF, Mendes JPBG, et al (2014) Characterization of an hrp-

- aox-polyaniline-graphite composite biosensor. *J Electrochem Sci Eng* 4:165–175 . doi: 10.5599/87
179. Popli SA, Patel UD (2015) Electrochemical decolorization of Reactive Black 5 in an undivided cell using Ti and graphite anodes: Effect of polypyrrol coating on anodes. *J Electrochem Sci Eng* 5:145–156 . doi: 10.5599/jese.164
180. Inzelt G (2017) Recent advances in the field of conducting polymers. *J Solid State Electrochem* 21:1965–1975 . doi: 10.1007/s10008-017-3611-6
181. Awuzie CI (2017) *Conducting Polymers*, 1st ed. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
182. Zhang J, Zhao XS (2012) Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes. *J Phys Chem C* 116:5420–5426 . doi: 10.1021/jp211474e
183. Sultana I, Rahman MM, Wang J, et al (2012) All-polymer battery system based on polypyrrole (PPy)/para (toluene sulfonic acid) (pTS) and polypyrrole (PPy)/indigo carmine (IC) free standing films. *Electrochim Acta* 83:209–215 . doi: 10.1016/j.electacta.2012.08.043
184. Xu J, Wang K, Zu SZ, et al (2010) Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS Nano* 4:5019–5026 . doi: 10.1021/nn1006539
185. Chen W, Yan L, Bangal PR (2010) Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon N Y* 48:1146–1152 . doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.037
186. Zou W-J, Mo S-S, Zhou S-L, et al (2011) Preparation of mesoporous carbon/polypyrrole composite materials and their supercapacitive properties. *J Electrochem Sci Eng* 1:67–73 . doi: 10.5599/jese.2011.0001
187. Pisarevskaya EY, Ehrenburg MR, Ovsyannikova EV, et al (2017) Studies of chemical stage of synthesis of electroactive composite based on poly-o-phenylenediamine and graphene oxide. *Russ J Electrochem* 53:70–77 . doi: 10.1134/S1023193517010104
188. Mahla DK, Bhandari S, Rahaman M, Khastgir D (2013) Morphology and cyclic voltammetry analysis of in situ polymerized polyaniline/graphene composites. *J Electrochem Sci Eng* 3:157–166 . doi: 10.5599/jese.2013.0038
189. Jokar E, Shahrokhian S, Zad AI (2014) Electrochemical functionalization of graphene nanosheets with catechol derivatives as an effective method for preparation of highly performance supercapacitors. *Electrochim Acta* 147:136–142 . doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.102
190. Mao L, Zhang K, On Chan HS, Wu J (2012) Surfactant-stabilized graphene/polyaniline nanofiber composites for high performance supercapacitor electrode. *J Mater Chem* 22:80–85 . doi: 10.1039/c1jm12869h
191. Zhang H, Feng J, Fei T, et al (2014) SnO<sub>2</sub>nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO<sub>2</sub>sensing at low operating temperature. *Sensors Actuators, B Chem* 190:472–478 . doi: 10.1016/j.snb.2013.08.067

192. Nguyen VH, Tran TH, Shim JJ (2014) Glassy carbon electrode modified with a graphene oxide/poly(o-phenylenediamine) composite for the chemical detection of hydrogen peroxide. *Mater Sci Eng C* 44:144–150 . doi: 10.1016/j.msec.2014.08.028
193. Li S, Zhu F, Meng F, et al (2013) Separation of graphene oxide by density gradient centrifugation and study on their morphology-dependent electrochemical properties. *J Electroanal Chem* 703:135–145 . doi: 10.1016/j.jelechem.2013.05.020
194. Das SR, Srinivasan S, Stromberg LR, et al (2017) Superhydrophobic inkjet printed flexible graphene circuits via direct-pulsed laser writing. *Nanoscale* 9:19058–19065 . doi: 10.1039/c7nr06213c
195. Pisarevskaya EY, Efimov ON, Ehrenburg MR, Andreev VN (2015) Preparation of electrode material with developed surface and pronounced electroactivity by modification of glassy carbon by graphene oxide and poly-o-phenylenediamine. *Prot Met Phys Chem Surfaces* 51:980–984 . doi: 10.1134/S2070205115060180
196. Imran SM, Kim Y, Shao GN, et al (2014) Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization. *J Mater Sci* 49:1328–1335 . doi: 10.1007/s10853-013-7816-5
197. Konwer S, Guha AK, Dolui SK (2013) Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials. *J Mater Sci* 48:1729–1739 . doi: 10.1007/s10853-012-6931-z
198. Xu LQ, Liu YL, Neoh KG, et al (2011) Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization. *Macromol Rapid Commun* 32:684–688 . doi: 10.1002/marc.201000765
199. Vacchi IA, Spinato C, Raya J, et al (2016) Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR. *Nanoscale* 8:13714–13721 . doi: 10.1039/c6nr03846h
200. Yang W, Zhou H, Huang Z, et al (2017) In situ growth of single-stranded like poly (o-phenylenediamine) onto graphene for high performance supercapacitors. *Electrochim Acta* 245:41–50 . doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.088
201. Su C, Acik M, Takai K, et al (2012) Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour. *Nat Commun* 3:1298 . doi: 10.1038/ncomms2315
202. Verma S, Mungse HP, Kumar N, et al (2011) Graphene oxide: An efficient and reusable carbocatalyst for aza-Michael addition of amines to activated alkenes. *Chem Commun* 47:12673–12675 . doi: 10.1039/c1cc15230k
203. Lu Y, Zhang F, Zhang T, et al (2013) Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor. *Carbon N Y* 63:508–516 . doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.026
204. Liu X, Zhu H, Yang X (2014) An electrochemical sensor for dopamine based on poly(o-phenylenediamine) functionalized with electrochemically reduced graphene oxide. *RSC Adv* 4:3706–3712 . doi: 10.1039/c3ra45234d
205. Gong Y, Li D, Fu Q, Pan C (2015) Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Prog Nat Sci Mater Int* 25:379–385 .

- doi: 10.1016/j.pnsc.2015.10.004
206. Casero E, Parra-Alfambra AM, Petit-Domínguez MD, et al (2012) Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Electrochem Commun* 20:63–66 . doi: 10.1016/j.elecom.2012.04.002
  207. Cançado LG, Takai K, Enoki T, et al (2006) General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett* 88:163106 . doi: 10.1063/1.2196057
  208. Sačer D, Čapeta D, Šrut Rakić I, et al (2016) Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer. *Electrochim Acta* 193:311–320 . doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.055
  209. Roy Chowdhury D, Singh C, Paul A (2014) Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Adv* 4:15138–15145 . doi: 10.1039/c4ra01019a
  210. Eda G, Chhowalla M (2010) Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv Mater* 22:2392–2415 . doi: 10.1002/adma.200903689
  211. Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, et al (2007) Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 9:1276–1291 . doi: 10.1039/b613962k
  212. Rana MAA, Roohi N, Khan MA (2014) Fascioliasis in cattle- A review. *J Anim Plant Sci* 24:668–675 . doi: 10.1016/j.ica.2010.07.057
  213. Long D, Li W, Ling L, et al (2010) Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide. *Langmuir* 26:16096–16102 . doi: 10.1021/la102425a
  214. Xu C, Yuan RS, Wang X (2014) Selective reduction of graphene oxide. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* 29:61–66 . doi: 10.1016/S1872-5805(14)60126-8
  215. Marakatti VS, Shanbhag G V., Halgeri AB (2013) Condensation reactions assisted by acidic hydrogen bonded hydroxyl groups in solid tin(ii)hydroxychloride. *RSC Adv* 3:10795–10800 . doi: 10.1039/c3ra41152d
  216. Xu M, Chai J, Hu N, et al (2014) Facile synthesis of soluble functional graphene by reduction of graphene oxide via acetylacetone and its adsorption of heavy metal ions. *Nanotechnology* 25:395602 . doi: 10.1088/0957-4484/25/39/395602
  217. Zhang Q, Li Y, Feng Y, Feng W (2013) Electropolymerization of graphene oxide/polyaniline composite for high-performance supercapacitor. *Electrochim Acta* 90:95–100 . doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.035
  218. Chiba K, Ohsaka T, Ohnuki Y, Oyama N (1987) Electrochemical preparation of a ladder polymer containing phenazine rings. *J Electroanal Chem* 219:117–124 . doi: 10.1016/0022-0728(87)85034-9
  219. Yano J (1995) Electrochemical and structural studies on soluble and conducting polymer from o-phenylenediamine. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 33:2435–2441 . doi: 10.1002/pola.1995.080331416

220. Ujvári M, Láng G, Inzelt G (2000) The problem of the low-frequency dispersion in the case of polymer film electrodes - An experimental impedance study on Au|poly (o-phenylenediamine) electrodes. *Electrochem commun* 2:497–502 . doi: 10.1016/S1388-2481(00)00067-9
221. Martinusz K, Czirók E, Inzelt G (1994) Studies of the formation and redox transformation of poly(o-phenylenediamine) films using a quartz crystal microbalance. *J Electroanal Chem* 379:437–444 . doi: 10.1016/0022-0728(94)87168-X
222. Samanta S, Roy P, Kar P (2017) Influence of structure of poly(o-phenylenediamine) on the doping ability and conducting property. *Ionics (Kiel)* 23:937–947 . doi: 10.1007/s11581-016-1904-x
223. Gharaibeh SA, El Sawy EN, Molero H, Birss VI (2013) Electrochemical and Mass Change Study of the Growth of Poly-(o-Phenylenediamine) Films on Au Substrates. *J Electrochem Soc* 160:H344–H354 . doi: 10.1149/2.098306jes
224. Palys B, Bokun A, Rogalski J (2007) Poly-o-phenylenediamine as redox mediator for laccase. *Electrochim Acta* 52:7075–7082 . doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.029
225. Su X, Wang G, Li W, et al (2013) A simple method for preparing graphene nano-sheets at low temperature. *Adv Powder Technol* 24:317–323 . doi: 10.1016/j.apt.2012.08.003
226. Jiang H, Sun X, Huang M, et al (2006) Rapid self-assembly of oligo(o-phenylenediamine) into one-dimensional structures through a facile reprecipitation route. *Langmuir* 22:3358–3361 . doi: 10.1021/la053091s
227. Samanta S, Roy P, Kar P (2015) Influence of pH of the Reaction Medium on the Structure and Property of Conducting Poly(o-Phenylenediamine). *Mater Today Proc* 2:1301–1308 . doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.046
228. Chen J, Chi F, Huang L, et al (2016) Synthesis of graphene oxide sheets with controlled sizes from sieved graphite flakes. *Carbon N Y* 110:34–40 . doi: 10.1016/j.carbon.2016.08.096
229. Roy Chowdhury D, Singh C, Paul A (2014) Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Adv* 4:15138–15145 . doi: 10.1039/c4ra01019a
230. Shojaeenezhad SS, Farbod M, Kazeminezhad I (2017) Effects of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers' method. *J Sci Adv Mater Devices* 2:470–475 . doi: 10.1016/j.jsamd.2017.09.003
231. Ayán-Varela M, Paredes JI, Villar-Rodil S, et al (2014) A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. *Carbon N Y* 75:390–400 . doi: 10.1016/j.carbon.2014.04.018
232. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, et al (2007) Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N Y* 45:1558–1565 . doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
233. Deng Y, Xie Y, Zou K, Ji X (2015) Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: Preparations and applications in supercapacitors. *J Mater Chem A* 4:1144–1173 . doi: 10.1039/c5ta08620e
234. Tai G, Zeng T, Li H, et al (2014) Temperature and pH effect on reduction of graphene

- oxides in aqueous solution. *Mater Res Express* 1:35605 . doi: 10.1088/2053-1591/1/3/035605
235. Martinez S, Valek L, Petrović Ž, et al (2005) Catechin antioxidant action at various pH studied by cyclic voltammetry and PM3 semi-empirical calculations. *J Electroanal Chem* 584:92–99 . doi: 10.1016/j.jelechem.2005.07.015
236. Hydrate H (2011) Supporting Information Temperature Dependence of Graphene Oxide Reduced by Hydrazine Hydrate. *Nanotechnology* 22:55705
237. Paredes JI, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, et al (2009) Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* 25:5957–5968 . doi: 10.1021/la804216z
238. Hu K, Xie X, Szkopek T, Cerruti M (2016) Understanding Hydrothermally Reduced Graphene Oxide Hydrogels: From Reaction Products to Hydrogel Properties. *Chem Mater* 28:1756–1768 . doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04713
239. Kraljić Roković M, Ljubek G, Žic M, Popović J (2017) Electrochemical Characterisation of Sol-Gel Derived SnO<sub>2</sub> for Supercapacitor Application. *Croat Chem Acta* 90:289–295 . doi: 10.5562/cca3180
240. Pell WG, Conway BE, Marincic N (2000) Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations. *J Electroanal Chem* 491:9–21 . doi: 10.1016/S0022-0728(00)00207-2
241. Sopčić S, Antičić D, Mandić Z, et al (2018) Single and multi-frequency impedance characterization of symmetric activated carbon single capacitor cells. *J Electrochem Sci Eng* 8:183–195 . doi: 10.5599/jese.536
242. Duić L, Kraljić Roković M, Mandić Z (2010) Composite layers consisting of polyaniline and poly(o-phenylenediamine): Electrochemical deposition, electrochromic and electrocatalytic properties. *Polym Sci Ser B* 52:431–437 . doi: 10.1134/S1560090410070067
243. Martinusz K, Czirók E, Inzelt G (1994) Studies of the formation and redox transformation of poly(o-phenylenediamine) films using a quartz crystal microbalance. *J Electroanal Chem* 379:437–444 . doi: 10.1016/0022-0728(94)87168-X
244. Duić L, Mandić Z, Kovač S (1995) Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline. *Electrochim Acta* 40:1681–1688 . doi: 10.1016/0013-4686(95)00086-T
245. Nguyen VH, Tran TH, Shim JJ (2014) Glassy carbon electrode modified with a graphene oxide/poly(o-phenylenediamine) composite for the chemical detection of hydrogen peroxide. *Mater Sci Eng C* 44:144–150 . doi: 10.1016/j.msec.2014.08.028

## ŽIVOTOPIS

Denis Sačer rođen je 10. lipnja 1990. u Koprivnici. Nakon završetka prirodoslovno-matematičke gimnazije (Prva gimnazija Varaždin), 2009. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu koji završava 2014. godine s diplomskim radom pod naslovom „Kompoziti na temelju grafena i grafen oksida kao aktivni materijali u superkondenzatorima“. Godine 2015. upisuje doktorski studij te je zaposlen na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, kao doktorand/asistent/stručni suradnik u sustavu znanosti i visokoškolskog obrazovanja na znanstveno-istraživačkom projektu „*Elektrokemijski superkondenzator velike snage i energije za hibridna električna vozila*“ te bilateralnom projektu Hrvatske i Srbije „*Superkondenzatori visokih specifičnih kapaciteta temeljeni na grafenu*“. Također sudjeluje u izvođenju nastave kroz laboratorijske vježbe na kolegijima *Elektrokemijski spremnici i pretvornici energije, Organska elektrokemijska sinteza, Vodljivi polimeri, Kemijsko tehnološke vježbe i Metalni materijali, korozija i zaštita* na preddiplomskom i diplomskom studiju, završne i diplomske radove.

Koautor je šest znanstvenih radova od kojih su tri indeksirani u bazi podataka Current Contents (CC). Aktivno je sudjelovao u više domaćih i međunarodnih konferencija u obliku usmenih prezentacija i posterskih priopćenja. Sudjelovao je u organizaciji „7th ISE Satellite Regional Symposium on Electrochemistry“ te je član međunarodnog elektrokemijskog društva „International Society of Electrochemistry“.



**Obrazovanje:**

**Diplomski studij:**

Diplomski studij kemije i inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (mag. ing. cheming., 2014).

Tema diplomskog rada: „Kompoziti na temelju grafena i grafen oksida kao aktivni materijali u superkondenzatorima“, Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, mentorica: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

**Poslijediplomski doktorski studij:**

Doktorski studij kemije i primijenjene kemije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2014 – 2018).

**Radno iskustvo:**

Asistent – doktorand, Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, mentorica: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković (2014 – 2018).

Stručni suradnik na projektu „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila“ (2014-2018)

**Sudjelovanje na projektima:**

1. Hrvatska zaklada za znanost, „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila“, voditelj projekta: red. prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (2015 – 2018.)

2. Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta, bilateralni projekt između Republike Hrvatske i Republike Srbije, „Superkondenzatori visoke snage temeljeni na grafen/pseudokapacitivnim materijalima“, voditelji projekta: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska i dr. sc. Vladimir V. Panić, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za elektrokemiju u Beogradu, Beograd, Srbija (2016-2017.)

**Organizacija simpozija:**

- ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Hrvatska (2017.)

**Radovi objavljeni u CC časopisima:**

1. **D. Sačer**, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković – Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer *Electrochimica acta*, 193(2016) ; 311-320
2. **D. Sačer**, M. Kralj, S. Sopčić, M. Košević, A. Dekanski, M. Kraljić Roković - Supercapacitors based on graphene/pseudocapacitive materials. // *Journal of the Serbian Chemical Society* 82(2017) , 4; 411-416
3. **D. Sačer**, I. Spajić, M. Kraljić Roković, Z. Mandić - New insights into chemical and electrochemical functionalization of graphene oxide electrodes by o-phenylenediamine and their potential applications. *Journal of material science* 53(2018) ; 1-13

**Znanstveni radovi u drugim časopisima:**

1. N. Šešelj, **D. Sačer**, M. Kraljić Roković - Karakterizacija pseudokapacitivnih svojstava kemijski priređenog MnO<sub>2</sub> te kompozita MnO<sub>2</sub>/polipirol. *Kemija u industriji* 65 (2016) , 3/4; 127-136
2. I. Spajić; **D. Sačer**, M. Kraljić Roković; Z. Mandić, Površinska modifikacija grafenova oksida aromatskim aminima, V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije, Zbornik radova, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2016. 93-103
3. M. Košević, **D. Sačer**, A. Dekanski, V. Panić, Microwave assisted hydrothermal synthesis and capacitive properties of RuO<sub>2</sub>/reduced-graphene oxide composites, 54th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY and 5th CONFERENCE OF YOUNG CHEMISTS OF SERBIA Belgrade, Serbia, September 29 and 30, 2017 BOOK OF ABSTRACTS and PROCEEDINGS, Beograd : Serbian Chemical Society, 2017. 133-138

**Sudjelovanje na znanstvenim skupovima:****Međunarodni skupovi:****• Usmena priopćenja**

1. **D. Sačer**, M. Kraljić Roković: Materials based on reduced graphene oxides for supercapacitor devices RSE-SEE5 Programe & Book of Abstracts / Sofia : Academician Evgeni Budevski Institute of Electrochemistry and Energy Systems Bulgarian Academy of Sciences, (2015). 236-236
2. M. Kraljić Roković, **D. Sačer**: Incorporation of graphene oxide into polypyrrole films for supercapacitor application RSE-SEE5 Programe & Book of Abstracts / Sofia : Academician Evgeni Budevski Institute of Electrochemistry and Energy Systems Bulgarian Academy of Sciences, (2015). 20-20

**• Posterska priopćenja**

1. M. Vrdoljak, G. Radić, **D. Sačer**, M. Kraljić Roković, Influence of pH value on reduction of graphene oxide by olive mill wastewater, Fourth Conference of Young Chemists of Serbia, Book of abstracts, Belgrade : Serbian Chemical Society, 2016. 87-87.
2. **D. Sačer**, G. Radić, M. Vrdoljak, N. Stankir, M. Kraljić Roković, Reduction of graphene oxide by using phenolic compounds from olive leaf extract, 6th RSE-SEE Conference Book of abstracts, Budapest, International Society of Electrochemistry, 2017. 161-161.
3. **D. Sačer**, M. Kralj, S. Sopčić, M. Košević, A. Dekanski, M. Kraljić Roković, Marijana, Microwave-assisted synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> composite material and its supercapacitive properties, 6th RSE-SEE Conference Book of abstracts, Budapest, International Society of Electrochemistry, 2017. 125-125.
4. **D. Sačer**, F. Raffin, Florian; S. Sopčić, D. Antičić, M. Kraljić Roković, Sinteza, karakterizacija i primjena grafenskih hidrogelova, 17. Ružičkine dani "Danas znanost - sutra industrija, Osijek : Grafika d.o.o., Osijek, Hrvatska, 2018. 39-39.

#### **Domaći skupovi:**

- **Usmena priopćenja**

1. **D. Sačer**, Z. Mandić, M. Kraljić Roković, Primjena N-dopiranih materijala dobivenih iz grafenova oksida u superkondenzatorima, 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Book of abstracts, Zagreb : Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016. 18-18.

- **Posterska priopćenja**

1. **D. Sačer**, G. Slavić, Marijana Kraljić Roković, Sinteza grafen oksida kemijskim i elektrokemijskim putem, X. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka, Zagreb : Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., 221-221.
2. **D. Sačer**, I. Šrut Rakić, M. Plodinec, D. Čapeta, S. Sopčić, D. Antičić, Z. Mandić, M. Kraljić Roković, Sinteza reduciranog grafen oksida kemijskim putem, Knjiga sažetaka 24. Skupa kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska : HDKI/CSCE, 2015. 228-228.
3. N. Stankir, M. Kraljić Roković, **D. Sačer**, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2016. 99-99.
4. I. Spajić, **D. Sačer**, M. Kraljić Roković, Z. Mandić, Površinska modifikacija grafenova oksida aromatskim aminima, V. Hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije, Knjiga sažetaka, Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2016. 31-31.
5. V. Lukačević, **D. Sačer**, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, M. Kraljić Roković, Kemijski pristup procesu dobivanja grafena i karakterizacija dobivenog produkta, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2016. 89-89.