Kapacitivna svojstva grafena dobivenog upotrebom ekološki prihvatljivih reducensa

Vrdoljak, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:328128

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matea Vrdoljak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Sveučilišni diplomski studij

Matea Vrdoljak

KAPACITIVNA SVOJSTVA GRAFENA DOBIVENOG UPOTREBOM EKOLOŠKI PRIHVATLJIVOG REDUCENSA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva: Dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Dr. sc. Suzana Sopčić

Dr. sc. Nataša Perin

.

Zagreb, srpanj 2016.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju, akademske godine 2015./2016. u sklopu projekta „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila (IP-11-2013.8825)" financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Zahvaljujem svojoj mentorici, dr.sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, stručnom vodstvu, korisnim savjetima i potpori, kao i na strpljivosti i susretljivosti tijekom izrade ovog rada. Hvala na motivaciji i prenesenom znanju tijekom čitavog studija.

Također se zahvaljujem mag.ing.cheming. Denisu Sačeru na pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada i korisnim savjetima.

Naposlijetku. hvala osobama koje su mi bile uzor, potpora, utjeha i radost: mojoj obitelji, Hrvoju i svim dragim prijateljima koji su uvelike pomogli u izradi ovog rada.

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je pripraviti grafen (rGO) iz grafenova oksida (GO) uporabom ekološki prihvatljivog reducensa te ispitati kapacitivna svojstva dobivenog produkta. Tijekom provedbe redukcije cilj je postići što veći stupanj redukcije te pronaći uvjete u kojima neće biti izražena aglomeracija produkta. Određivanje kapacitivnih svojstava dobivenog produkta može dati uvid u uspješnost provedbe samog procesa.

Redukcija GO proveden je kemijskim putem kod pH=7 i pH= 10 pri 80˚C uporabom ekstrakta lista masline (ELM) i pročišćene otpadne vegetacijske vode masline (OMW). Strukturna svojstva dobivenog rGO karakterizirana su FT-IR spektroskopijom i termogravimetrijom analizom (TGA). Utvrđeno je da u procesu redukcije GO s ELM-om i OMW-om dolazi do smanjenja broja kisikovih funkcionalnih skupina te regeneracije sp^2 hibridizacije. TGA analiza pokazala je da je najmanje kisika uklonjeno kod rGO (ELM, pH=7), a najviše kod rGO (ELM, pH=10). Dobiveni rezultati su u suglasnosti s vrijednostima električne provodnosti za razne uzorke rGO. Najveća vrijednost je zabilježena za rGO (OMW, pH=10), 15,4 S cm^{-1}, dok je najmanja vrijednost zabilježena kod rGO (ELM, pH=7), 1,2 S cm^{-1}.

Kapacitivna svojstva rGO određena su metodom cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Iz oblika cikličkog voltamograma može se zaključiti da je kod svih uzoraka rGO koji su reducirani s ELM-om dobivena konstantna struja s promjenom potencijala bez karakterističnih strujnih vrhova što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje. Kod rGO uzorka reduciranog s OMW-om u cikličkom voltamogramu zabilježen je dodatan strujni vrh koji se odnosi na redoks reakciju fenolnih spojeva zaostalih u strukturi rGO. Najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta dobivene su za najtanji uzorak rGO (ELM, pH=10), 33,96 F g^{-1} i uzorak rGO (OMW, pH=10), 32,26 F $g^{-1.}$ Deblji slojevi pokazuju manje vrijednosti specifičnih kapaciteta s time da je najbolje ponašanje dobiveno za rGO (OMW, pH=10). Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da je najveći stupanj redukcije GO i najbolja kapacitivna svojstva rGO zabilježeni kad je redukcija provedena kod pH=10 dok vrsta reducensa nije značajno utjecala na svojstva rGO.

Ključne riječi: grafen, grafenov oksid, ekstrakt lista masline, vegetacijska voda maslina, kapacitivna svojstva

ABSTRACT

The purpose of this study was to prepare graphene (rGO) from graphene oxide (GO) using environmentally friendly reducing agents and examine the capacitive properties of the obtained rGO. The objective of this process is to achieve a high degree of reduction and to provide conditions where agglomeration of rGO will be prevented. Determination of capacitive properties may provide insight into the progress of process. Reduction of GO has been succesfully carried out using olive leaf extract (ELM) and olive mill wastewater (OMW) as environmentally friendly reducing agent. Reduction with olive leaf extract was carried out at pH 7 and 10, and with olive mill wastewater at pH 10 and temperature 80˚C. The structural properties of the rGO samples were characterized by FT-IR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). It was found that reduction of GO with ELM and OMW resulted in a significant decrease of oxygen functional groups and regeneration of sp^2 hybridization. By using the thermogravimetric analysis it has been determined that the sample of rGO (ELM, pH=7) shows the highest oxygene content while the lowest oxygene content was obtained for rGO (ELM, pH=10). The results are in agreement with the values of electrical conductivity for various rGO samples. The highest conductivity is recorded for rGO (OMW , pH = 10) 15.4 S cm^{-1}, while the lowest conductivity was observed for rGO (ELM, pH=7) , 1.2 S cm^{-1}. Capacitive properties are determined by using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. From the cyclic voltammetry results it can be concluded that for all rGO samples reduced by ELM, constant current is obtained within the potential range of examination which indicates a good capacitive behavior . For rGO (OMW, pH=10) sample cyclic voltammograms recorded additional current peak related to the redox reaction of the phenolic compounds present within the structure of rGO. The highest specific capacitance values is obtained for the thinnest sample of rGO (ELM, pH=10), 33,96 F g^{-1} and for the rGO (OMW, pH=10), 32,26 F g^{-1}. Thicker layers show smaller specific capacitance values and the best capacitive properties were obtained for rGO (OMW , pH = 10) . From the obtained results it can be concluded that the greatest degree of GO reduction and the best capacitive properties of rGO were obtained for the reduction process carried out at pH = 10 while reducing agents used during the synthesis did not significantly affect the properties of the rGO.

Keywords: graphene, graphene oxide, olive leaf extract, olive mill wastewater, capacitive properties

SADRŽAJ

1.UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. GRAFITOV OKSID 2

2.2. GRAFENOV OKSID 3

2.2.1 REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA 4

2.3. GRAFEN 8

2.3.1. PRIMJENA GRAFENA U SUPERKONDENZATORIMA 9

2.4. ANTIOKSIDANSI I POLIFENOLI 11

2.4.1. FENOLNE TVARI U MASLINOVOM ULJU 12

2.5. METODE KARAKTERIZACIJE 14

2.5.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA 14

2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS) 19

2.5.3. FT-IR SPEKTROSKOPIJA 25

2.5.4. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) 26

2.5.5. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA 29

2.5.6. MJERENJE PROVODNOSTI METODOM ČETIRI TOČKE 30

3. EKSPERIMENTALNI DIO 32

3.1. KEMIKALIJE: 32

3.2. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENOVA OKSIDA IZ GRAFITOVA OKSIDA 33

3.3. KEMIJSKA SINTEZA GRAFENA 34

3.3.1. TERMIČKA OBRADA KONTROLNE OTOPINE GO 34

3.3.2. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA S ELM PRI pH=10 35

3.3.3. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA S ELM PRI pH=7 36

3.3.4. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA S OMW PRI pH=10 37

3.4. ISPITIVANJE PROVEDENO UV-Vis SPEKTROFOTOMETRIJOM 39

3.5. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA 40

3.5.1. ISPITIVANJE OTOPINA ELM-a i OMW-a U RAZLIČITIM PUFERIMA 41

3.5.2. ISPITIVANJE rGO 43

3.6. FT-IR SPEKTROSKOPIJA 44

3.7.TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) 45
3.8. ISPITIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI 45

4. REZULTATI 47
4.1. KARAKTERIZACIJA EKSTRAKTA LISTA MASLINE (ELM) I VEGETACIJSKE VODE (OMW) 47
4.1.1. KARAKTERIZACIJA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM 47
4.1.2. KARAKTERIZACIJA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM 49
4.1.3. KARAKTERIZACIJA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM 50
4.2. KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG rGO 50
4.2.1. KARAKTERIZACIJA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM 50
4.2.2. KARAKTERIZACIJA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM 52
4.2.3. KARAKTERIZACIJA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM (EIS) 61
4.2.4 KARAKTERIZACIJA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM 69
4.2.5 KARAKTERIZACIJA TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM 70
4.2.6. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI 71

5. RASPRAVA 72

6. ZAKLJUČAK 81

7. LITERATURA 82

1.UVOD

Nanotehnologija nudi novu platformu za inovacije u svim područjima u skladu s ekološkim pristupom. Nanomaterijali su integrirani u brojnim primjenama u elektronici, senzorima te u biomedicini. 21. stoljeće predstavlja „doba ugljikovih nanomaterijala“, od grafita pa do ugljikovih nanocijevčica, sa sve većim naglaskom na grafen, fascinantan materijal jedinstvenih svojstava koja proizlaze iz kolektivnog ponašanja elektrona. [1]

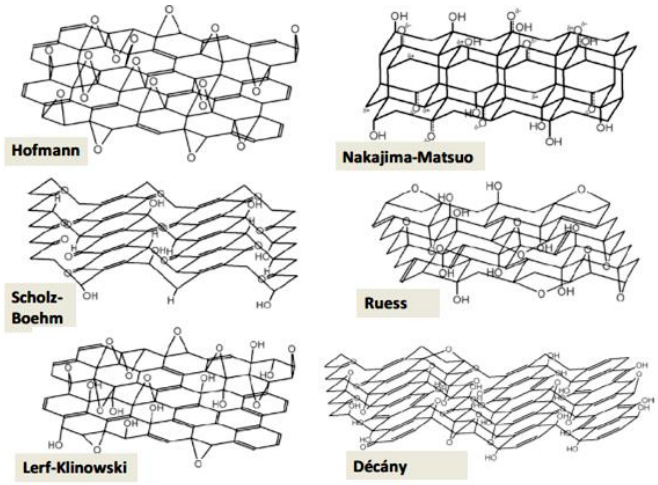
Grafen je ravan monosloj konjugiranih sp^2 ugljikovih atoma čvrsto povezanih u dvodimenzionalnu (2D) rešetku u obliku saća, što je osnovna gradivna jedinica svih grafitnih materijala. Otkada je prvi puta otkriven, 2004. godine, grafen je privukao velik interes zbog svojih jedinstvenih elektronskih, toplinskih i mehaničkih svojstava koja proizlaze iz čvrste 2D strukture i njezine potencijalne tehničke primjene. Međutim, proizvodnja grafena u većoj količini je skupa i uključuje upotrebu kemikalija koje nisu ekološki prihvatljive. Stoga se kontinuirano pokušavaju razviti alternativni postupci. Jedan od postupaka koji se koristi za dobivanje grafena jest kemijska sinteza iz grafita. Hidrofobna priroda grafena te njegova snažna sklonost aglomeriranju u otpalima, predstavljaju velik izazov u razvoju ovog procesa [2].

Svrha ovog rada bila je pripraviti grafen (rGO) redukcijom grafenova oksida (GO) uporabom ekološki prihvatljivog reducensa te ispitati kapacitivna svojstva dobivenog rGO. Proces redukcije proveden je kemijskim putem pri vrijednosti pH 7 i 10 pri 80˚C uporabom ekstrakta lista masline (ELM) i pročišćene otpadne vegetacijske vode masline (OMW) kao reducensa. Kapacitivna svojstva određena su provedbom cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Uzorci GO i rGO okarakterizirani su UV-VIS spektrofotometrijom, FT-IR spektroskopijom i termogravimetrijom analizom (TGA) .

2. OPĆI DIO

2.1. GRAFITOV OKSID

Osebujan ugljikov spoj za koji je u prošlosti korišten naziv grafitna kiselina danas je poznat pod nazivom grafitov oksid. To je u osnovi naborana dvodimenzionalna ugljična struktura s kisikovim funkcionalnim skupinama. Prvi put pripremljen je 1859. od strane britanskog kemičara B. C. Brodie-a, te je postao vrlo popularan u znanstvenoj zajednici tijekom posljednjih pola desetljeća iz razloga što je grafitov oksid važan prekursor za dobivanje grafena. Osim velikog značaja za sintezu grafena, grafitov oksid ima vlastiti znanstveni značaj kao osnovni oblik oksidiranog ugljika i služi kao platforma za razne derivate i kompozitne materijale. Razumijevanje strukture grafitova oksida važno je i presudno za daljnje kemijske modifikacije ovog materijala. Grafitov oksid sastoji se prvenstveno od ugljika, kisika i atoma vodika. Na temelju karakterizacije predloženo je najmanje šest strukturnih modela prikazanih na slici. [3]

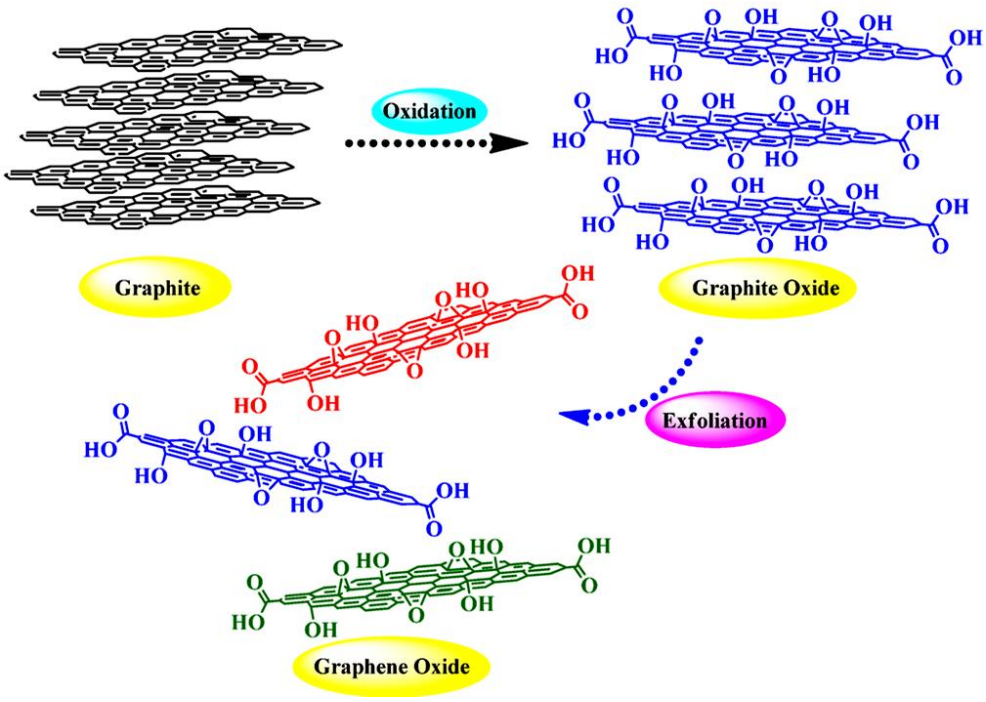


Slika 2.1. Predloženi strukturni modeli grafitova oksida

Pretpostavljalo se da je grafitov oksid sastavljen od područja koje tvore nezasićeni prstenovi benzena i područja s alifatskim šesteročlanim prstenovima. Oni uključuju epoksidnu (C-O-C) i hidroksilnu (C-OH) skupinu vezane na baznu ravninu, te karbonilnu (C = O) , karboksilnu (COOH) i laktolnu skupinu na rubovima. Doduše, tek nedavno proučavanje grafitova oksida uz pomoć elektronskih mikroskopa visoke rezolucije prijenosa (TEM) pokazalo je prisutnost takvih značajki na listovima grafitova oksida , što ide u prilog Lerf-Klinowski modelu.[4]

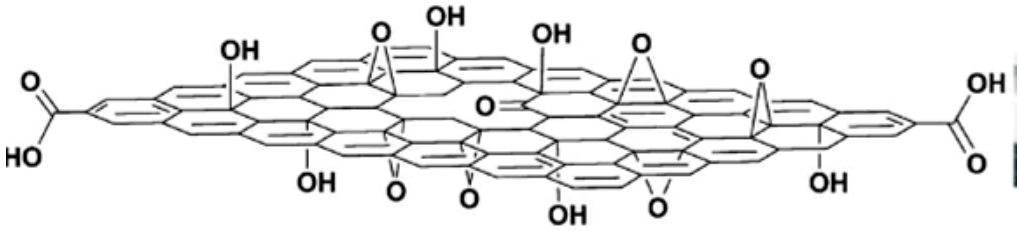
2.2. GRAFENOV OKSID

Grafenov oksid strukturno je drugačiji, ali kemijski sličan grafitovom oksidu. To je oblik koji se ljušti, odnosno lagano odvaja i važan je posrednik između grafita i grafena. Zadržava komponente kisika grafitova oksida, ali uglavnom se nalazi u obliku monosloja, dvosloja ili višeslojevit. Grafenov oksid obično se dobiva mehaničkim miješanjem ili ultrazvučnim metodama u polarnom organskom otapalu ili vodenom mediju iz uzorka grafitova oksida. Iako ultrazvučna metoda osigurava efikasnije i brže raslojavanje spojenih listova grafitova oksida, često dolazi do strukturnih oštećenja što rezultira lomljenjem listova grafenova oksida na manje dijelove [4]. Da bi se dobio grafitov oksid koriste se snažna oksidacijska sredstva pri čemu se u strukturu grafita uvode kisikove funkcionalne skupine koje je čine hidrofilnom, što omogućuje lakše razdvajanje slojeva (Slika 2.2.1.). [5]



Slika 2.2.1. Sinteza grafenova oksida iz prirodnog grafita

Dobiveni GO topljiv je u vodi i organskim otapalima što mu omogućuje prisutnost funkcionalnih kisikovih skupina kao što su karbonilne, karboksilne, alkoksidne te epoksidne (Slika 2.2.2.). Međutim, zbog prisutnosti kisikovih skupina dolazi do defekata unutar sp^3 hibridizirane strukture te se grafenov oksid smatra električnim izolatorom.

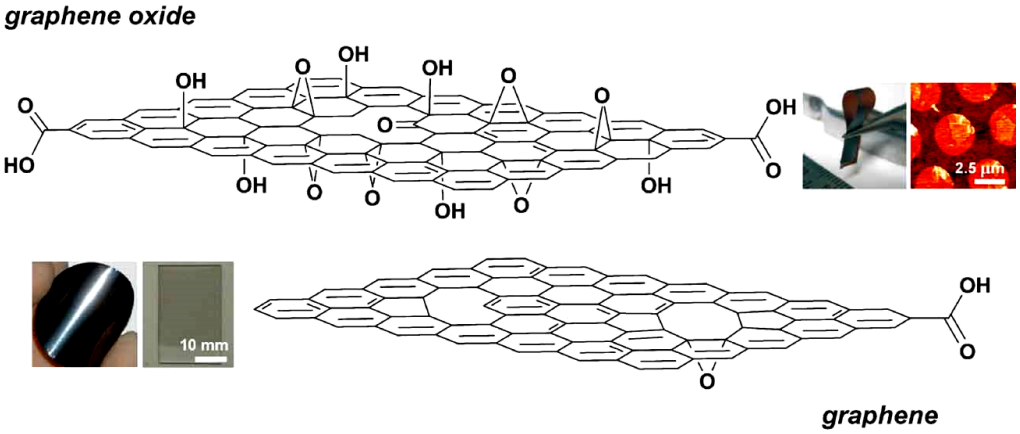


Slika 2.2.2. Struktura grafenova oksida

2.2.1 REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

Stabilna suspenzija grafena može se pripraviti redukcijom suspenzije grafenova oksida u alkalnim uvjetima pri umjerenim temperaturama (50-90˚C). Redukcijom grafenova oksida moguće je smanjiti broj defekata i povećati električnu vodljivost. S obzirom da se u procesu redukcije uklanjaju funkcionalne skupine može doći do agregacije listova grafena čime se gubi struktura monosloja [2, 6]. Isto tako redukciju je moguće provesti pri povišenim temperaturama (> 2000 °C/min) u vakuum, inertnoj ili reducirajućoj atmosferi ili korištenjem kemijskih reagensa.

Redukcija grafenova oksida u grafen popraćena je promjenom boje reakcijske smjese iz smeđe u crnu te porastom hidrofobnog karaktera materijala što je posljedica uklanjanja funkcionalnih skupina kisika. Analizom je dokazano kako smanjenje udjela kisika dovodi do povećane vodljivosti zbog porasta sp^2 domena i povećanog omjera C/O [7].



Slika 2.2.3. Strukture grafenova oksida i grafena

2.2.1.1. KEMIJSKA REDUKCIJA

Proces redukcije moguće je provesti korištenjem kemijskih reagensa koji reagiraju s GO. U većini slučajeva redukcija se provodi kod sobne ili blago povišene temperature. Iz tog razloga nije neophodna posebna aparatura i atmosfera poput one kod termalne redukcije. Stoga je ova metoda pogodna za postupke masovne proizvodnje grafena.

HIDRIDI

Natrij bor tetrahidrid (NaBH4) je snažno redukcijsko sredstvo koje se koristi za redukciju GO, no nažalost pokazuje reaktivnost s vodom, koja je u većini slučajeva otapalo za raslojavanje i disperziju GO. Iako polako hidrolizira s vodom, njegovo kinetičko djelovanje u procesu razlaganja vode je dovoljno sporo, stoga svježe pripremljena otopina djelotvorno reducira GO. Najučinkovitije reducira karbonilne skupine,a nizak stupanj reduciranja epoksidnih grupa i karboksilnih kiselina, dok hidroksilne skupine zaostaju nakon redukcije. Da bi se postigao veći stupanj redukcije u kombinaciji s ovim postupkom preporuča se tretman koncentriranom sumpornom kiselinom (98%) pri 180 °C nakon redukcije sa $NaBH_4$. Provodnost rGO nakon redukcije je oko 16,6 S cm^{-1}.

Litij aluminij hidrid je najučinkovitije redukcijsko sredstvo u sintetskoj kemiji. Njegova sposobnost redukcije nadilazi sposobnost $NaBH_4$. Grafen dobiven koristeći litij aluminij hidrid daje najveći omjer C/O, 12, dok $NaBH_4$ daje 9,5 a hidrazin (N_2H_4) 11,5.[4]

HIDRAZIN

Redukcija grafitova oksida hidrazinom koristila se i prije otkrića grafena, te je nakon otkrića brzo prihvaćen kao pogodan postupak za redukciju GO. Redukcija se postiže dodatkom tekućeg reagensa vodenoj disperziji GO. Ovaj postupak rezultira nano slojevima grafena sklonim aglomeraciji zbog povećanja hidrofobnosti uzorka. Dobiven je crni električki provodljiv prah (rGO) kojeg karakterizira električna provodnost 99,6 S cm^{-1}. Radi poboljšanja primjene, pokušalo se reducirati GO zadržavajući koloidalno stanje u vodi dodatkom sredstava za disperziju ili amonijaka radi promjene naboja rGO slojeva.

JODOVODIČNA KISELINA

Istraživanja su pokazala da se korištenjem jodovodične kiseline može reducirati GO pri čemu se dobiva produkt električne provodnosti 300 S cm^{-1} što je puno veća vrijednost u odnosu na ostale metode redukcije. Redukcija se provodi pri sobnoj temperaturi, a GO koji se reducira može biti otopljen ili u krutom stanju. Uz to filmovi GO koji su reducirani na ovaj način pokazuju bolju savitljivost u odnosu na filmove reducirane NaBH4 ili hidrazin hidratom.

EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI REDUCENSI

U posljednje vrijeme znanstvenici se okreću prema ekološki prihvatljivim reducensima u dobivanju grafena pa se kao takvi reducensi koriste i polifenoli iz zelenog čaja uz dodatak željeza, tanin, kofeinska kiselina i neke fitokemikalije kao što su vodeni zumbul (*Eichhornia crassipes*), taro (*Colocasia esculenta*), *Mesua ferrea* i ekstrakt naranče (*Citrus sinensis*) [2,8,9,10,11].

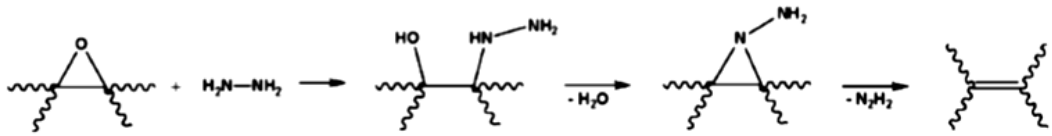
Askorbinska kiselina ili vitamin C se također pokazao pogodnim za redukciju GO. Smatra se idealnom zamjenom za hidrazin. Otkriveno je da redukcija pomoću vitamina C daje grafen vodljivosti oko 77 S cm^{-1} što je usporedivo sa vodljivošću rGO dobivenog hidrazinom. Vitamin C nije toksičan kao hidrazin i ima veću kemijsku stabilnost u vodi za razliku od $NaBH_4$. Nadalje, redukcija u koloidnom stanju ne dovodi do agregacije rGO slojeva kao što je slučaj sa redukcijom hidrazinom.

2.2.1.2. REDUKCIJSKI MEHANIZAM

Glavni ciljevi redukcije grafenova oksida su eliminacija funkcionalnih grupa i uklanjanje strukturnih nedostataka. Pri uklanjanju funkcionalnih skupina treba voditi računa mogu li se uopće ukloniti funkcionalne skupine koje sadrže kisik i mogu li se područja nakon uklanjanja funkcionalnih skupina obnoviti. Funkcionalne skupine vezane za ravninu imaju najveći utjecaj na provodnost, dok skupine vezane za rub imaju manji utjecaj. Redukcija GO mora biti uglavnom ciljana na eliminaciju epoksidnih i hidroksilnih skupina u ravnini, dok druge skupine, npr. karboksilne, karbonilne i esterske , prisutne na rubovima ili područja s defektima imaju manji utjecaj na provodnost rGO slojeva.

Iako se metode redukcije međusobno razlikuju, priroda deoksigenacije je zajednička za uklanjanje skupina koje sadrže kisik iz grafena. Energija vezivanja između grafena i različitih funkcionalnih skupina koje sadrže kisik može biti važan faktor za procjenu reducibilnosti svake skupine vezane za ugljikovu ravninu.

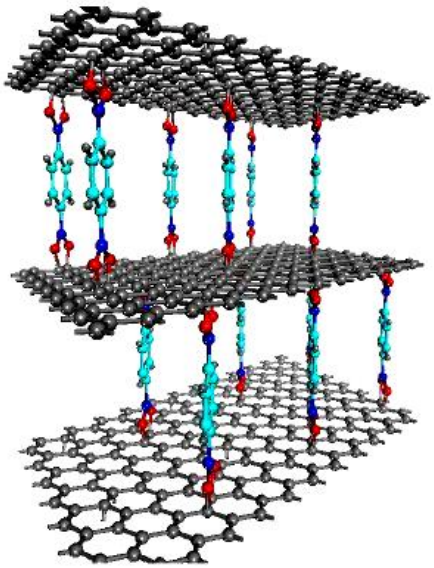
Redukcija hidrazinom počinje otvaranjem prstena epoksidne skupine hidrazinom, te se formira hidrazino alkohol. Početni derivat nastao otvaranjem epoksida reagira dalje sa formacijom polovine aminoaziridina. Nakon toga dolazi do termalne eliminacije diimida, te se formira dvostruka veza, a kao rezultat dolazi do stabilizacije konjugiranog sustava grafena (Slika 2.2.4.).



Slika 2.2.4. Kemijska deoksigenacija u reakciji redukcije s hidrazinom

2.3. GRAFEN

Još od 1947. godine pretpostavljeno je da grafen ima izvanredna svojstva, točnije da bi imao izvanredna svojstva kada bi ga bilo moguće izolirati. Pretpostavka je, naime, bila da u prirodi ne može postojati idealan dvodimenzionalni materijal koji bi bio termodinamički stabilan. Međutim, 2004. grafen je, kao ravan sloj ugljikovih atoma uređen u dvodimenzionalnu strukturu debljine samo jednog atoma ipak izoliran, čime se dugogodišnja pretpostavka pokazala netočnom. Za to otkriće, 2010. godine dodijeljena je Nobelova nagrada za fiziku. Pripada novoj generaciji ugljikovih materijala, sastavljenih isključivo od konjugiranih sp^2 ugljika raspoređenih u strukturi saća. Slabe interakcije koje omogućuju slojevima grafena da klize jedan preko drugoga ujedno onemogućuju odvajanje listova.

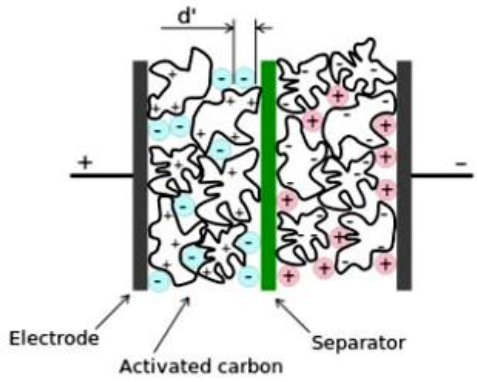


Slika 2.3.1 Struktura grafena

Danas se grafen smatra materijalom budućnosti. Razlog tome su njegova nevjerojatna svojstva: debljine je samo jednog atoma, kemijski je inertan, optički transparentan i izvrstan vodič zahvaljujući čemu se pretpostavlja da će se moći primjenjivati u električnim sklopovima, senzorima, laserima, supravodičima i elektrokemijskim izvorima energije. [12,13,14]

2.3.1. PRIMJENA GRAFENA U SUPERKONDENZATORIMA

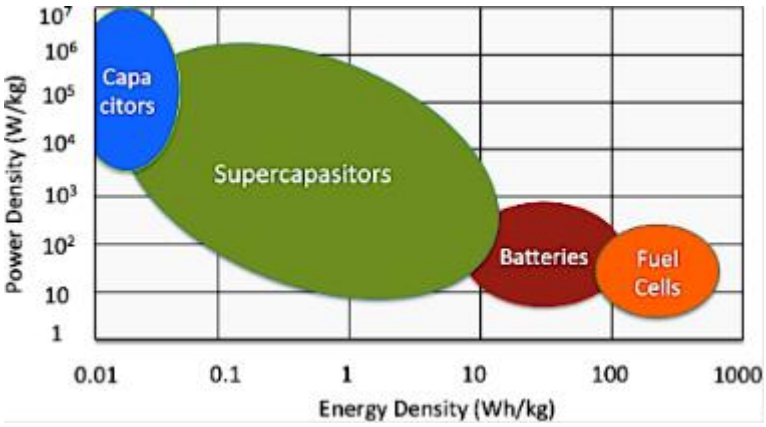
Elektrokemijski (super)kondenzatori su uređaji velike specifične snage i male specifične energije dok su baterije i gorivni članci uređaji manje snage ali veće energije. Superkondenzatori su uređaji za pohranu i pretvorbu energije, čija je glavna odlika velika gustoća snage koju mogu isporučiti za razliku od galvanskih i gorivnih članaka. Nedostatak takvih uređaja je mala količina energije koja se može pohraniti pa je velika pažnja posvećena razvoju aktivnih materijala s poboljšanim svojstvima za skladištenje energije. Superkondenzatori se sastoje od: dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su izrađene od visoko vodljivog materijala velike površine. One su razdvojene membranom, odnosno, separatorom. Separator osigurava prolazak iona, ali sprječava prolaz elektrona čime se postiže električna izolacija između dviju elektroda. Dovođenjem napona na elektrode na granici faza elektroda/elektrolit formira se električni dvosloj i na taj način pohranjuje se energija u superkondenzatoru.



Slika 2.3.2. Shematski prikaz superkondenzatora

Uzimajući u obzir način skladištenja naboja u superkondenzatoru, postoje dvije osnovne grupe aktivnih materijala. Prvu grupu materijala čine tzv. redoks-aktivni materijali kod kojih se odvijaju redoks-reakcije praćene interkalacijom/deinterkalacijom iona elektrolita, pri čemu ne dolazi do promjena u samoj strukturi materijala, pa se stoga mogu postići velike brzine reakcije, dok drugu grupu čine materijali na bazi ugljika u kojima se naboj skladišti

nabijanjem i izbijanjem elektrokemijskog dvosloja, a maksimalni specifični kapaciteti koji se postižu iznose oko 200 F g^{-1} [15].

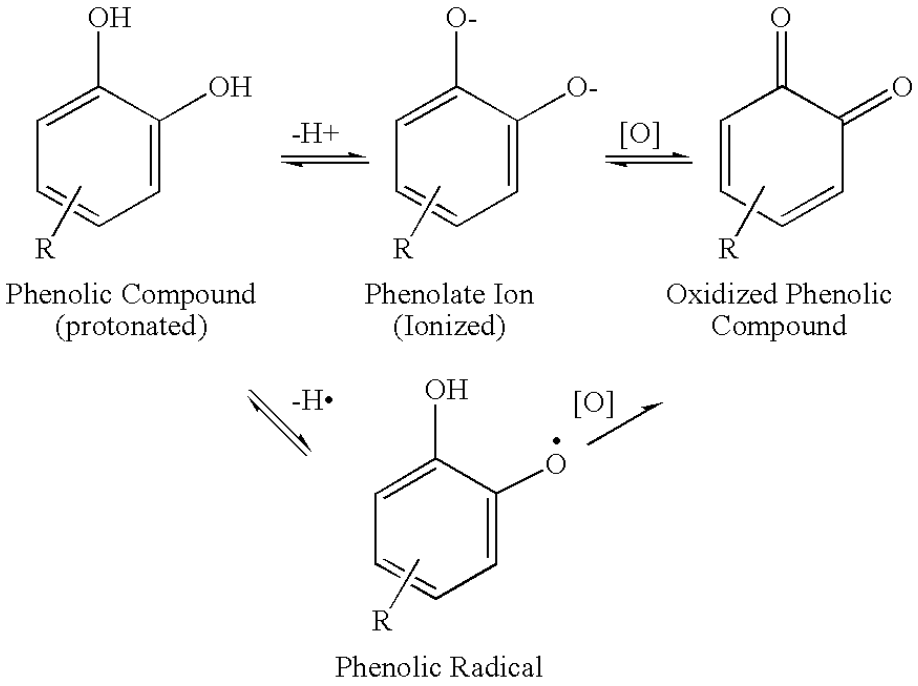


Slika 2.3.3. Ragone-ov dijagram

Najčešće korišteni materijal u superkondenzatorima je aktivni ugljik koji se odlikuje izrazito velikom površinom i stabilnošću što osigurava visoke kapacitete i veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Osim aktivnog ugljika, materijali značajni za upotrebu kod superkondenzatora su metalni oksidi i vodljivi polimeri koji se još nazivaju i pseudokapacitivni materijali [16]. Ovi materijali, osim što su stabilni, mogu uskladištiti veće količine energije u odnosu na aktivni ugljen. Razvojem nanotehnologije kao aktivni materijal u superkondenzatorima počele su se koristiti ugljikove nanocijevčice i grafen. Moguće ih je upotrijebiti samostalno ili koristiti za modifikaciju pseudokapacitivnih materijala [17]. Grafen se koristi u kombinaciji s materijalima poput vodljivih polimera te metalnih oksida. Na taj način moguće je povećati poroznost sloja , električnu provodnost te poboljšati pseudokapacitivna svojstva vodljivog polimera ili metalnog oksida. Prisutnost grafena, osim visokog stupnja poroznosti, osigurava dobru električnu provodnost aktivnog materijala što može značajno unaprijediti svojstva aktivnog materijala. [13]

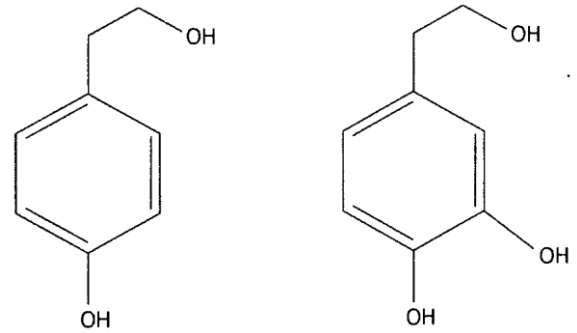
2.4. ANTIOKSIDANSI I POLIFENOLI

Antioksidansi su tvari koje mogu donirati elektrone i neutralizirati slobodne radikale. Djeluju na tri različita načina: mogu sniziti energiju slobodnih radikala, spriječiti njihovo nastajanje ili prekinuti lančanu reakciju oksidacije. Dakle, to su molekule sposobne inhibirati oksidaciju druge molekule. Najvažnije antioksidativno djelovanje je suzbijanje lančane reakcije potaknute slobodnim radikalima.[18]



Slika 2.4.1. Antioksidativno djelovanje

Polifenoli su ciklički derivati benzena s jednom ili više hidroksilnih skupina povezanih aromatskim prstenom. Fenolni spojevi imaju antikancerogena, antimutagena, kardioprotektivna i antimikrobna svojstva. Antioksidativno djelovanje polifenola ovisi o poziciji i broju hidroksilnih skupina na aromatskom prstenu. Brojne studije pokazale su da stupanj antioksidativnog djelovanja korelira s brojem hidroksilnih skupina, te da najvišu moć antioksidativnog djelovanja pokazuje *orto*-difenol (hidroksitirosol), dok najmanju pokazuje tirosol jer ima samo jednu hidroksilnu skupinu (Slika 2.4.2.) [19,20]

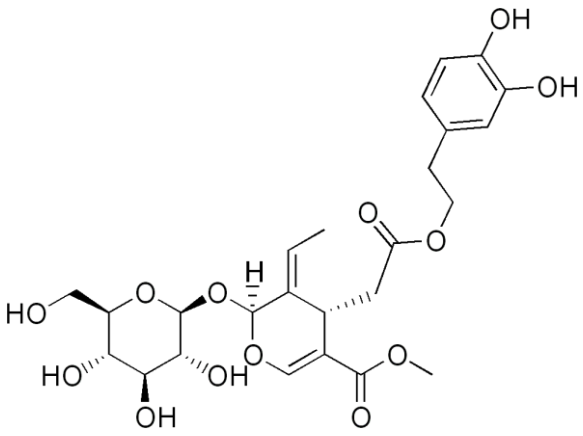


Slika 2.4.2. Struktura tirosola i hidroksitirosola

Blagotvorni učinci maslinovog ulja mogu se pripisati ne samo visokom odnosu nezasićenih i zasićenih masnih kiselina, već i antioksidativnim svojstvima polifenolnih spojeva. [21]

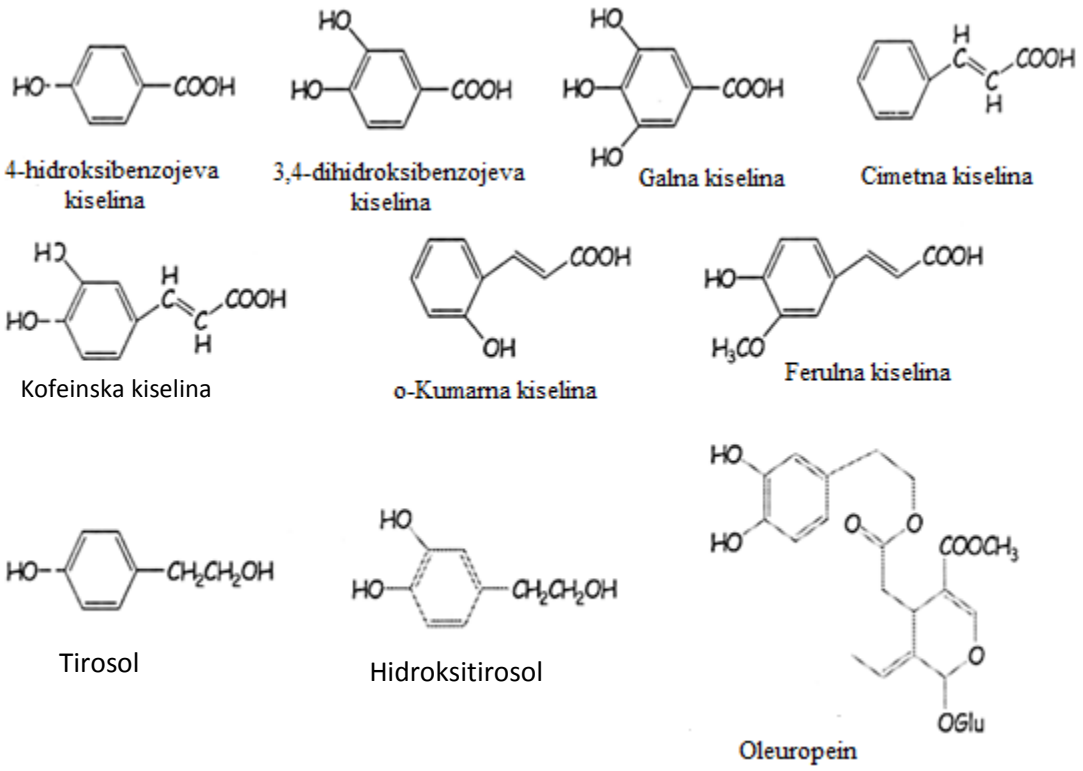
2.4.1. FENOLNE TVARI U MASLINOVOM ULJU

U plodovima maslina, pored vode, ulja, raznih šećera, proteina, antocijana, nalaze se i razne fenolne tvari. Od svih uljarica, plodovi maslina su najbogatiji fenolnim tvarima, koje se većinom nalaze u tzv. vegetacijskoj vodi ploda. Fenolne tvari su jedna od glavnih skupina sekundarnih metabolita u plodovima maslina, a najzastupljenija tvar među njima je složeni glikozidni ester hidroksitirozola i elenolne kiseline, oleuropein, čija je osnovna komponenta hidroksitirosol.



Slika 2.4.3. Struktura oleuropeina

Prilikom ekstrakcije ulja iz plodova, fenolne tvari prelaze u vegetacijsku vodu, koja se odvaja od ulja, ali dio njih ostane i u samom ulju. Fenolne tvari su učinkoviti prirodni antioksidansi koji štite maslinovo ulje od autooksidacijskih promjena, te time pridonose stabilnosti ulja u smislu očuvanja njegove kakvoće i trajnosti. Fenolni spojevi u OMW-u nalaze i u obliku monofenola i flavonoida te kao polifenoli nastali polimerizacijom monofenola. Klasificiraju se u tri grupe spojeva: derivati cimetne kiseline (p-kumarna, kofeinska i ferulna kiselina), derivati benzojeve kiseline (hidroksibenzojeva, galna, vanilna kiselina) te spojevi na bazi tirosola. [22]

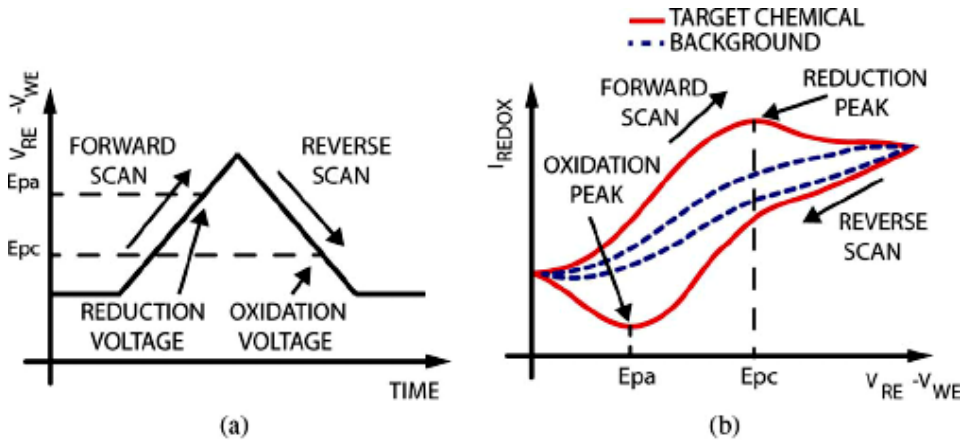


Slika 2.4.4.. Kemijske strukture fenolnih spojeva i fenolnih kiselina prisutnih u vegetacijskoj vodi masline.

2.5. METODE KARAKTERIZACIJE

2.5.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Jedna od najčešće korištenih elektrokemijskih tehnika je ciklička voltammetrija (CV) . Razlog tome je što se na temelju rezultata, koji se dobiju u vrlo kratkom vremenu, dolazi do informacija o reverzibilnosti ispitivanog sustava, kinetici prijenosa elektrona, stabilnosti produkta i mehanizmu elektrodnog procesa. Ciklička voltametrija je metoda koja pripada skupini elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Signal odziva je struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona.



Slika 2.5.1.1. a) signal pobude, b) signal odziva u cikličkoj voltametriji

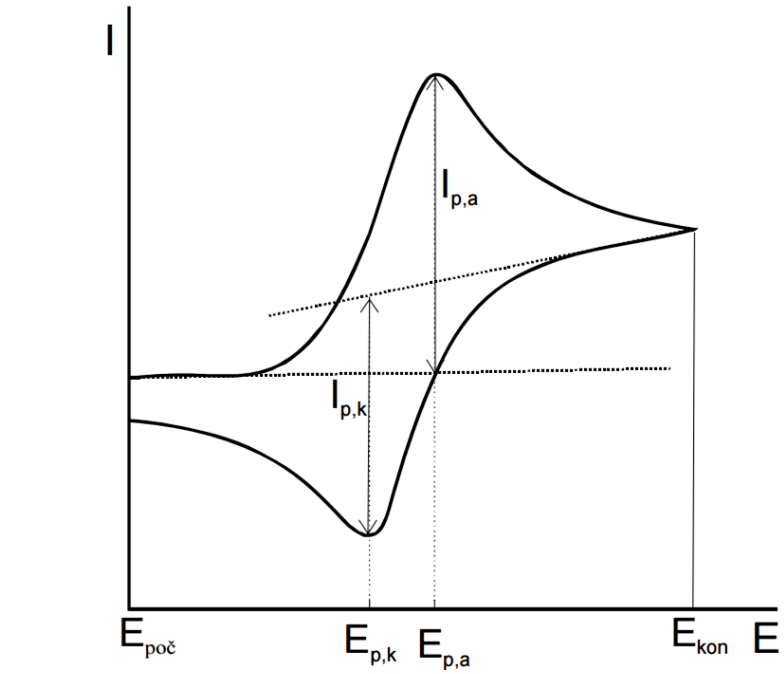
U slučaju kada se provodi ispitivanje nekog redoks para u otopini pri potencijalu radne elektrode koji je znatno pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E˚) koja se reducira (Jednadžba 2.5.1.1.) kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Negativiranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije redukcije. Blizu formalnog potencijala elektroaktivne vrste brzina redukcije značajno poraste. Počinje teći mjerljiva struja ćelije i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva.

$$O + e^- \underset{k_{red}}{\overset{k_{oks}}{\rightleftharpoons}} R \qquad (2.5.1.1.)$$

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Zapravo napon signala pobude od početka se negativira, a zatim se kod određenog potencijala počinje pozitivirati. Promjene potencijala u oba smjera su linearne. Kod polazne promjene potencijala struja ćelije je katodna struja redukcije. Na početku promjene smjera signala pobude, redukcija O u R i dalje traje jer je potencijal elektrode znatno negativniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim pozitiviranjem, potencijal elektrode približava se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces oksidacije, i to reduciranog oblika (R) koji je stvoren procesom redukcije uz površinu elektrode. Pojavljuje se anodna struja, tj. struja oksidacije. Mjerena struja odziva razlika je katodne i anodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnim pozitiviranjem opada struja redukcije i raste struja oksidacije. Struja ćelije postaje anodna. Kod određenog potencijala anodna struja postiže maksimalnu vrijednost. Nadalje, pozitiviranjem elektrode struja oksidacije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na reduciranoj vrsti redoks-sustava (R). Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. Signal pobude najprije, kroz određeno, raste. Kada dosegne određenu vrijednost (E_{kon}) promijeni se smjer gdje potencijal elektrode (E) u bilo kojem trenutku (t), nakon vremena promjene smjera (t_s) ima vrijednost:

$$E=Epoč - 2\nu t_s + \nu t \qquad (2.5.1.2.)$$

gdje je t vrijeme proteklo od početka promjene potencijala, t_s vrijeme promjene potencijala i $E_{poč}$ početni potencijal i ν brzina promjene potencijala. Ako je potencijal kod kojeg se obavlja promjena smjera najmanje za ($35/z$) mV negativniji od potencijala katodnog vrha, signal odziva u povratnom smjeru ima isti oblik kao i katodni val, ali je položaj anodnog vala obrnut u odnosu prema katodnom valu.



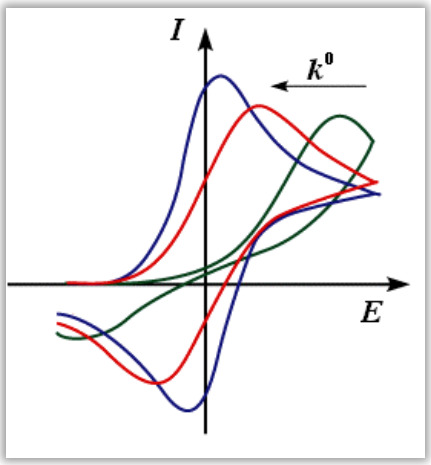
Slika 2.5.1.2 Ciklički voltamogram

Slijedi da je razlika potencijala vrha katodnog ($E_{p,k}$) i anodnog ($E_{p,a}$) vala za reverzibilni elektrodni proces jednaka:

$$E_{p,k} - E_{p,a} = \frac{57}{z}\, mV \qquad (2.5.1.3.)$$

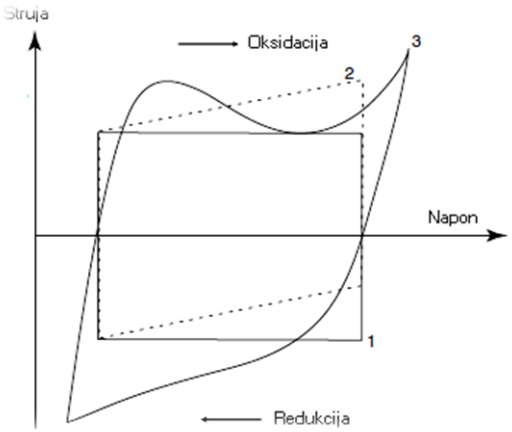
Omjer visina katodnog i anodnog vala, za reverzibilni elektrodni proces, nije ovisan o brzini promjene potencijala. [23]

Ovisno o svojstvima sustava koji se ispituje, izgled voltamograma će varirati. Općenito, razlikuju se dva granična slučaja: elektrokemijski reverzibilan kojeg karakterizira velika vrijednost k^0 i elektrokemijski ireverzibilan, kojeg karakterizira mala vrijednost k^0. Na Slici 2.5.1.3. prikazani su voltamogrami za oba slučaja kao i za tzv. kvazireverzibilan sustav čija se svojstva nalaze između karakteristika reverzibilnog i ireverzibilnog.



Slika 2.5.1.3. Ciklički voltamogram redukcije/oksidacije R/O kada je sustav: reverzibilan (plava), ireverzibilan (zelena) i kvazireverzibilan (crvena).

Procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, dok porastom brzine dolazi odstupanje od reverzibilnog ponašanja, nazivaju se kvazireverzibilan procesi. Kad je prijenos naboja vrlo spor tako da struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku, ovdje se govori o ireverzibilnom procesu. Trećoj skupini pripada reverzibilan proces u kojem je prijenos naboja puno brži od difuzije te iz tog razloga se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. U tom slučaju struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.



Slika 2.5.1.4. Ciklički voltamogram idealnog kondenzatora(1), kondenzatora s unutarnjim otporom(2) i superkondenzatora s pseudokapacitetom(3)

Ovom elektroanalitičkom metodom možemo ispitati ponašanje redoks para u otopini, ponašanje redoks para koji se nalazi na elektrodi, ali isto tako može se pratiti proces nabijanja i izbijanja dvosloja, odnosno kapacitivno ponašanje materijala. U slučaju nabijanja/izbijanja dvosloja kao odziv dobivamo ciklički voltamogram pravokutnog oblika(*krivulja 1*). Na *krivulji 2* uočava se da dolazi do deformacije kapacitivnog odziva zbog pojave otpora u sustavu. Slično ponašanje kao kod nabijanja i izbijanja dvosloja se može dobiti i kod nekih materijala koji se nalaze na površini elektrode i koji pokazuju velike brzine redoks reakcije. Ti materijali se nazivaju pseudokapacitivni materijali i prikazani su *krivuljom 3*.[6]

Ostale važne informacije koje proizlaze iz CV-a snimljenih pri različitim brzinama promjene potencijala odnose se na veličine struja, ali i položaja vrhova u ovisnosti o promjeni brzine potencijala jer se na temelju tih informacija dobivaju važni podaci o morfologiji promatranog sustava. U slučaju nehomogene i porozne površine, reakcije se nemogu jednako brzo odvijati u porama kao što se odvijaju na ravnim površinama, što rezultira različitim strujama nakon normalizacije. Osim veličine struje nakon normalizacije, važne informacije o kinetici reakcija dobivaju se i iz položaja vrhova: ako se nakon normalizacije svi vrhovi nalaze na istom potencijalu, to znači da je konstanta brzine odvijanja reakcija velika. S druge strane, uočava li se pomak strujnih vrhova s promjenom brzine potencijala, znači da je kinetika prijenosa elektrona te reakcije spora.

CV kao i sve druge tehnike osim navedenih prednosti pokazuje i određene nedostatke. Oni se prvenstveno odnose na relativno visoke kapacitivne struje (posebice kod velikih brzina promjene potencijala) te slabu rezoluciju signala. Primjer za to je primjena CV-a u analitičke svrhe. Naime, u slučajevima kada je koncentracija vrste koju se želi detektirati velika, njene struje često prelaze granice detekcije CV-a pa je u tim slučajevima potrebno primijeniti neke druge tehnike. Jedna od vrlo efikasnih i osjetljivih tehnika koja se koristi u tu, ali i u brojne druge svrhe je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. [14]

2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je brza i nedestruktivna *in situ* tehnika koja se koristi za karakterizaciju različitih elektrokemijskih pojava i sustava. Jedinstvena prednost ove tehnike jest što je unutar jednog mjerenja moguće odvojiti i karakterizirati različite stupnjeve složenog elektrokemijskog procesa ili pak slijediti distribuciju električnog signala nastalu zbog efekta geometrije elektrode. Eksperimentalni podaci dobiveni EIS-om sadrže sve informacije o sustavu koji se ispituje te predstavljaju njegov jedinstveni „otisak prsta“ što ovu tehniku čini izuzetno atraktivnom za istraživanja u različitim područjima.

EIS je vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja. Razlog tome je prvenstveno u njenoj relativno jednostavnoj primjeni koja se sastoji od četiri stupnja: 1) mjerenja impedancijskih spektara, IS-a, 2) modeliranja, 3) matematičkog prilagođavanja i 4) ekstrakcije parametara. EIS se temelji na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (potencijala ili struje) te mjerenju i analizi odgovora (struje ili potencijala) sustava na pobudni signal. Na ovaj način sustav se pobuđuje iz nekog vremenski neovisnog stanja što rezultira inicijacijom brojnih elektrokemijskih procesa [14].

EIS je grana *ac* teorije koja opisuje odziv električnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U *dc* teoriji (gdje je frekvencija jednaka 0 Hz), otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \times R \qquad (2.5.2.1.)$$

gdje je E potencijal, I struja n R otpor. Dakle u *dc* električnom krugu otpornik je jedini element koji sprječava protok elektrona. U *ac* teoriji, gdje je frekvencija različita od nule, analogna jednadžba je:

$$E = I \times Z \qquad (2.5.2.2.)$$

gdje je Z(Ω) impedancija koja je *ac* ekvivalent otporu, R.

EIS koristi nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni ili strujni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal. Princip mjerenja EIS-om je shematski prikazan na i Slici 2.5.2.1.



Slika 2.5.2.1. Shematski prikaz mjerenja impedancije

Impedancija kao vektor

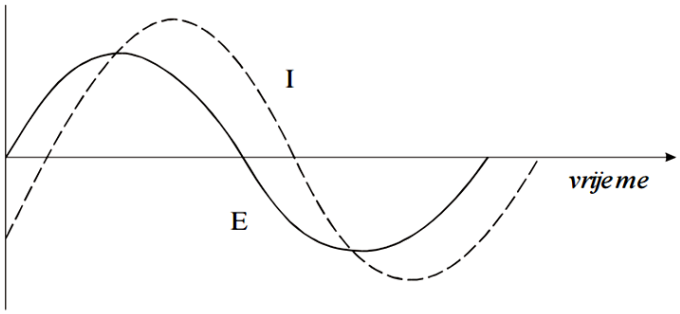
Trenutačni iznosi sinusnih izmjeničnih veličina $V(t)$ ili $I(t)$ mogu se prikazati u trigonometrijskoj formi, kao sinus kuta $2\pi ft = \omega t$ pomnožen s amplitudom V_m ili I_m izmjenične veličine. Primjeni li se na elektrokemijski sustav sinusni potencijal:

$$V = V_m \sin \omega t \qquad (2.5.2.3.)$$

rezultirajuća struja, dana je izrazom:

$$I = I_m \sin(\omega t + \varphi) \qquad (2.5.2.4.)$$

Faznim kutom φ u jednadžbama 2.5.2.3. i 2.5.2.4. označen je pomak jedne veličine prema drugoj.

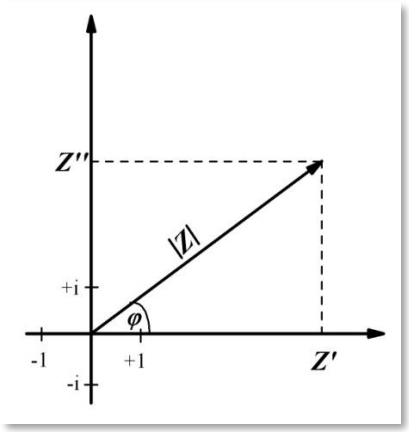


Slika.2.5.2.2. Prikaz sinusoidalnog vala potencijala (E) primijenjenog kroz neki krug i rezultirajući *ac* strujni val (I)

Impedancija kao kompleksan broj

Primjenom Eulerove formule koja za bilo koji realan broj definira relaciju između trigonometrijskih i eksponencijalnih funkcija, impedancija je prikazana u formi kompleksnog broja $Z' + iZ''$, gdje je Z' realna, a Z'' imaginarna komponenta impedancije za neku frekvenciju,

ω. Prednost definicije impedancije kao kompleksnog broja je mogućnost njezinog grafičkog prikazivanja u tzv. kompleksnoj ravnini impedancije (Slika 2.5.2.3.).



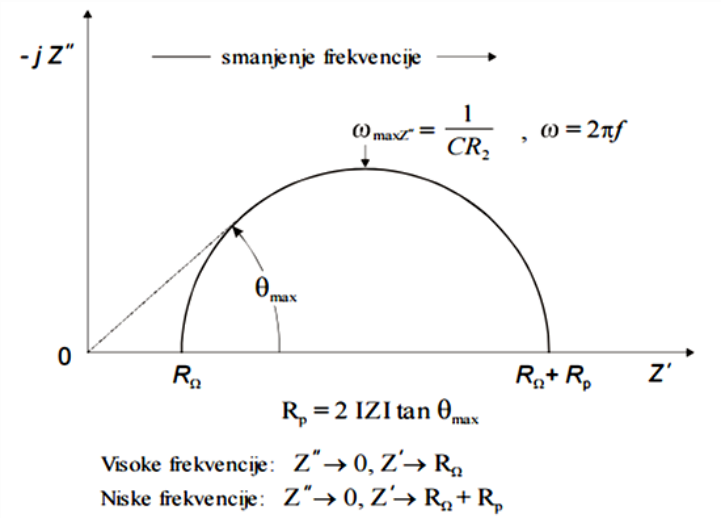
Slika 2.5.2.3. Grafički prikaz vektora impedancije u kompleksnoj ravnini.

Ako se uvede imaginarna jedinica, $i = \sqrt{-1}$, realna i imaginarna komponenta impedancije opisuju se jednadžbom:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \qquad (2.5.2.5.)$$

Impedancijski spektri

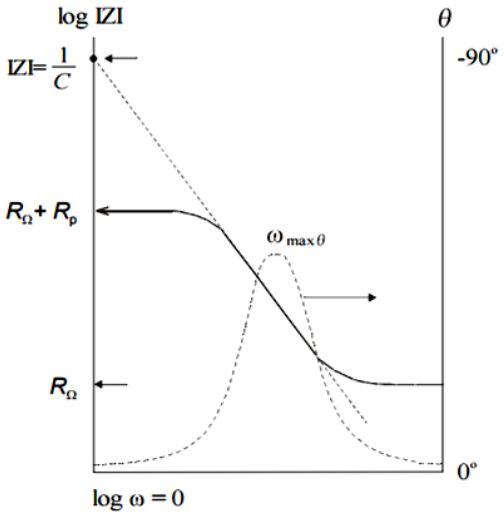
Rezultati mjerenja impedancije su impedancijski spektri, IS-i, koji se često prikazuju u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, tzv. Nyquistovom prikazu gdje je apscisa realna komponenta, a ordinata imaginarna kao na Slici 2.5.2.4. IS je trajektorija koja prati položaj vrha vektora impedancije s promjenom frekvencije kod nekog konstantnog potencijala, što znači da je svaka mjerena točka u Nyquistovom prikazu vektor impedancije mjeren kod neke frekvencije unutar raspoloživog ili zadanog frekvencijskog područja ($\omega_l - \omega_h$).



Slika2.5.2.4. Nyquistov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav

Pri višim frekvencijama impedancija je uvjetovana isključivo otporom elektrolita (ohmski otpor), R_Ω, dok je pri nižim frekvencijama uvjetovana otporom koji ima vrijednost (R_Ω + R_p), pri čemu je R_p polarizacijski otpor.

Drugi prikaz koji se također vrlo često koristi, a koji prikazuje ovisnost logaritma $|Z|$ i faznog kuta, φ, o logaritmu frekvencije, tzv. Bode prikaz (Slika 2.5.2.5.). Iako ovaj prikaz pokazuje vrijednosti $|Z|$ i φ u cijelom frekvencijskom području, nedostatak Bode prikaza su dvije grafičke ovisnosti umjesto jedne. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije, IZI, i faznoga pomaka impedancije, kao funkcija frekvencije.



Slika 2.5.2.5. Bode prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav

Pri najvišim frekvencijama dominantan je otpor elektrolita, R_Ω i on se može očitati iz višeg frekvencijskog platoa kao log R_Ω, dok pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, R_p, koji se očitava iz nižeg frekvencijskog platoa kao log (R_Ω + R_p). Pri srednjim vrijednostima frekvencija krivulja je linearnog oblika, s nagibom pravca -1 te dominira impedancija kapacitivnog elementa. Ekstrapolacijom tog pravca na os log |Z|, pri vrijednosti ω = 1 (tj. log ω=0), može se izračunati vrijednost kapaciteta dvosloja, C_{dl}, preko izraza:

$$|Z| = \frac{1}{\omega C_{dl}} \qquad (2.5.2.6.)$$

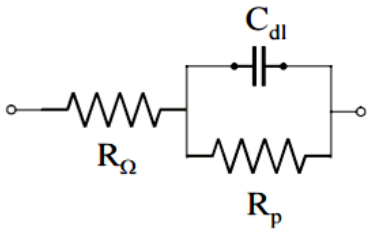
Pri visokim i niskim frekvencijama prevladava otporna komponenta i fazni kut teži nuli, dok se pri srednjim vrijednostima povećava, kao i imaginarna komponenta impedancije (Slika 2.5.2.5.).

Elementi električnog kruga

Od jednostavnih električnih elemenata za aproksimaciju ponašanja elektroda, međufaza i elektrolita, najčešće se koriste otpornik, kondenzator i zavojnica čija su impedancije definirane u Tablici 2.5.2.:

Tablica 2.5.2 . Jednostavni električni elementi i njihova impedancija.

Električni element	Struja *vs.* Potencijal	Impedancija
Otpornik	$E = IR$	$Z(i\omega) = R$
Kondenzator	$E = C(dE/dt)$	$Z(i\omega) = 1/i\omega C$
Zavojnica	$E = L\ (di/dt)$	$Z(i\omega) = i\omega L$



Slika 2.5.2.6. Električni ekvivalentni krug

1. Impedancija otpornika uopće nema imaginarne komponente, fazni pomak je 0˚, struje je u fazi s potencijalom, struja i impedancija neovisni su o frekvenciji
2. Impedancija kondenzatora nema realne komponente. Njegova imaginarna komponenta funkcija je i kapaciteta i frekvencije. Struja kroz kondenzator uvijek je za 90˚ van faze u odnosu na potencijal kroz njega-struja prethodi potencijalu
3. Zavojnica je treći električni element. Kao i u kondenzatoru, struja kroz zavojnicu je za 90˚ van faze s padom napona kroz nju. Ipak, fazni pomak je suprotnog smjera, struja zaostaje za potencijalom.

Primjena EIS-a

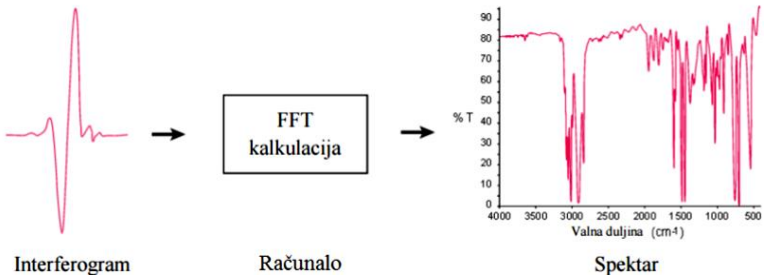
Od samog otkrića EIS-a do danas, zahvaljujući prvenstveno razvoju elektronike i instrumentacije, EIS je postala nezaobilazna tehnika u karakterizaciji brojnih procesa, uređaja, materijala. Ispitivanje procesa korozije pokazalo se nezamislivim bez primjene ove tehnike: od dobivanja podataka o otpornosti samog materijala prema otapanju, preko pretpostavke samog mehanizma korozije pa sve do karakterizacije materijala u svrhu njihove primjene kao inhibitora tog procesa. S druge strane, sve aktualnija postaju istraživanja koja se bave karakterizacijom materijala s njihovom potencijalnom primjenom u medicinske svrhe. Simulacijom uvjeta prisutnih u organizmu, *in vitro* EIS mjerenjima dobivaju se podaci koji vrlo vjerno oslikavaju ponašanje materijala nakon njegove ugradnje u organizam. Nezaobilazna je i primjena EIS-a u analitičke svrhe gdje se u kontekstu elektrokemijskih senzora može koristiti za karakterizaciju samih senzora, ali i za određivanje koncentracije ispitivanog analita. Veliki pomak napravljen je primjenom EIS-a u biosenzorske svrhe gdje je elektrodu moguće modificirati na način da selektivno reagira s točno određenim analitom kojeg je, zahvaljujući izuzetnoj osjetljivosti EIS-a, potom moguće detektirati već pri vrlo niskim koncentracijama.

Danas jedan od najvećih izazova u znanosti i tehnologiji predstavljaju uređaji za skladištenje i proizvodnju "čiste" energije. Kako bi se poboljšala njihova učinkovitost, naglasak se stavlja na pripremu novih materijala koji imaju sposobnost skladištenja i/ili pretvorbe velike količine "čiste" energije. U tom aspektu, dvije su glavne grupe istraživanja putem EIS-a: (I) karakterizacija uređaja (ili dijelova uređaja) s obzirom na njegov rad, odnosno funkcionalnost i (II) karakterizacija materijala u formi individualnih elektroda u različitim elektrolitima.[14,24].

2.5.3. FT-IR SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija bavi se interakcijom između molekule i zračenja iz IR područja elektromagnetskog spektra (4000-400 cm^{-1}). Infracrveno zračenje uzrokuje ekscitaciju vibracija kovalentnih veza tih molekula koje uključuju istezanje i savijanje. Osnovna primjena infracrvene spektroskopije je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Međutim, da bi došlo do pojave, atomi i molekule u uzorku moraju titrati (titranje električnog dipolnog momenta) kad su pobuđeni frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Ova metoda se većinom koristi za analizu organskih molekula. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale [25].

Kod spektrometara s Fourierovom transformacijom, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se obrađuje pomoću računala da bi se dobilo traženo frekventno područje. FT-IR(Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom) se može koristiti i za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko 1μm. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka. Kao i otisak prsta ne postoje dvije molekularne strukture koje proizvode isti infracrveni spektar, što čini infracrvenu spektroskopiju korisnu za nekoliko vrsta analiza. U ovoj metodi se zahtjeva sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija. Taj zahtjev se rješava uporabom dobro poznate matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija. Ova transformacija je izvedena pomoću računala koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu. Primjer takvog postupka može se vidjeti na slici.



Slika 2.5.3. Primjer Fourierove transformacije

Prednosti infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom su:

- BRZINA – zato jer se sve frekvencije mjere istovremeno, te se sva mjerenja ovom metodom odvijaju u sekundama
- OSJETLJIVOST – osjetljivost se značajno poboljšava sa uporabom FT-IR-a. Detektori koji se koriste su puno osjetljiviji, optička propusnost je mnogo veća što dosta smanjuje razinu buke
- MEHANIČKA JEDNOSTAVNOST – pokretno zrcalo u interferometru je jedini pokretljivi dio u instrumentu, pa je mogućnost kvara jako mala
- KALIBRACIJA – instrumenti se automatski kalibriraju i ne trebaju više nikad biti kalibrirani od strane korisnika

Zbog svih ovih prednosti, mjerenja sa FT-IR-om su jako precizna i izvodljiva. Metoda je pogodna za identifikaciju bilo kojeg uzorka. Velika osjetljivost omogućuje identifikaciju čak i najmanjih čestica i nečistoća.[26]

2.5.4. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Najčešće upotrebljavane tehnike termičke analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) te dinamička mehanička analiza (DMA). Tehnikama termičke analize najčešće se analiziraju anorganski materijali, polimeri, metali, legure metala i organske tvari, a o velikoj primjeni metoda termičke analize svjedoči činjenica da se širom svijeta trenutno koristi preko 10 000 termoanalitičkih instrumenata. Same po sebi ove metode nisu dovoljne za nedvosmislenu identifikaciju uzorka. Stoga služe uglavnom kao dopunske metode za detaljnije karakteriziranje već poznatih uzoraka. Vrlo su prikladne za određivanje tališta,

staklastog prijelaza, toplinskog kapaciteta, toplinske postojanosti materijala, njegove reaktivnosti, faznih dijagrama itd.[27]

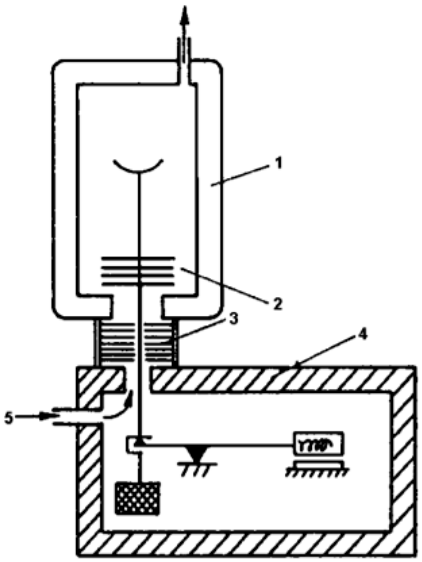
Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Ova analitička tehnika daje informacije vezane uz termičku stabilnost i sastav uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje. S obzirom na način rada termogravimetrijska analiza se dijeli na:

(A) Izotermičku termogravimetriju – kod koje se prati promjena mase uzorka ovisno o vremenu, uz konstantnu temperaturu;

(B) Neizotermičku (dinamičku) termogravimetriju – kod koje se uzorak zagrijava određenom brzinom grijanja.

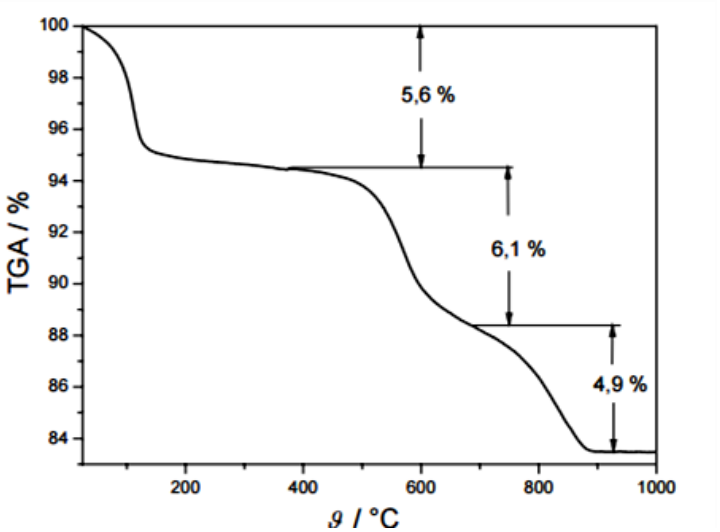
Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcije dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji.[28]

Instrument kojim se to mjeri naziva se termovaga i shematski je prikazan na Slici 2.5.4.1. Princip rada termovage je jednostavan: zdjelica na koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne, i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatiranjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj atmosferi, reaktivnoj (recimo oksidativnoj) atmosferi, ili čak u vakuumu.[27]



Slika 2.5.4.1.. Shema termovage. (1) peć, (2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage, (5) ulaz inertnog plina

TGA krivulja daje informacije vezane uz termičku stabilnost i kompoziciju uzorka, međuprodukata i ostataka. Zagrijavanjem uzorka dolazi do njegove razgradnje pri čemu najčešće nastaju kruti i plinoviti produkti. Izdvajanjem plinovitih produkata dolazi do gubitaka jednog dijela mase uzorka što se manifestira padajućom krivuljom mase u ovisnosti o temperaturi što je prikazano na Slici 2.5.4.2 [28].



Slika 2.5.4.2. TGA krivulja za tri stupnja gubitka mase

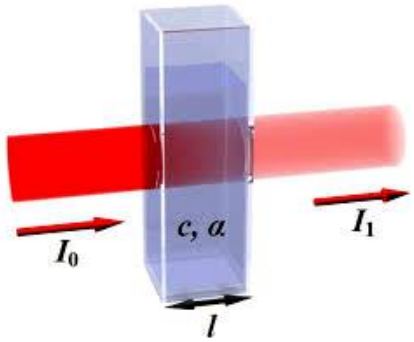
2.5.5. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA

Spektroskopske metode mjere količinu apsorbiranog zračenja mjereći intenzitet zrake koja prolazi kroz uzorak prema principu apsorpcije svjetla u određenom rasponu valnih duljina. Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih nivoa koji odgovaraju molekulskim orbitalama sustava. Tako nastali apsorpcijski spektri karakteristični su za određenu tvar. Važni su prijelazi koji uključuju p-orbitale i njihove nepopunjene parove, pa se ova metoda koristi za identifikaciju konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije. Otopina s ionima može biti obojena, tj. apsorbirati vidljivi dio spektra, budući da elektroni iz d-orbitala mogu biti pobuđeni. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom (400-700 nm) i ultraljubičastom (200-400 nm) dijelu spektra.

Apsorbirana energija u UV području uzrokuje promjene u elektronskoj energiji molekule, što rezultira prijelazom elektrona na više nivoe. Ovi prijelazi odnose se na pobudu elektrona iz veznih u protuvezne orbitale.

Koncentracija analizirane vrste određuje se preko Lambert, Beer i Bourguer-ovog zakona apsorpcije koji u odnos stavlja intenzitete prije i poslije prolaza zrake kroz uzorak:

$$\log \frac{I_0}{I} = \mathrm{A} = \varepsilon * \mathrm{c} * \mathrm{b} \qquad (2.5.5.)$$



Slika 2.5.5. Shematski prikaz apsorpcije zrake

Instrument koji se koristi zove se UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0). Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator te detektor. Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom, I_0 se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenta s dva snopa, upadni snop se dijeli na dva prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop

(I_0), a drugi prolazi kroz uzorak (I). Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti te plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj kiveti širine 1 cm, koja je načinjena od kvarca. [25]

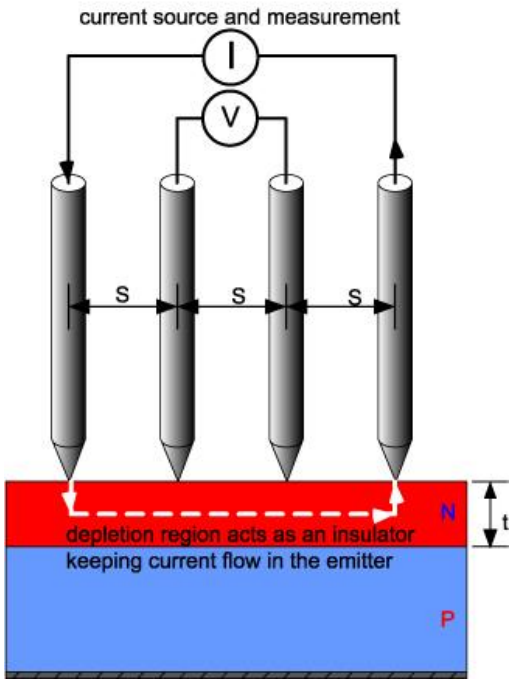
2.5.6. MJERENJE PROVODNOSTI METODOM ČETIRI TOČKE

Električna provodnost je sposobnost materijala da vodi električnu struju. Mjerenje električne provodnosti se inače izvodi pomoću ohmmetra koji je s uzorkom povezan na dva mjesta. U određenim slučajevima mogu se javiti poteškoće ako uzorak nije homogen, zbog različitog stupnja dopiranja ili zbog utjecaja otpora na kontaktima. Da bi se izbjegao utjecaj kontakta na ukupni otpor kod uzoraka koji pokazuju niske otpore preferira se metoda mjerenja električne provodnosti preko četiri točke (″four point probe metoda″,FPP). Kod ove metode se koristi sonda (Slika 2.5.6.) s četiri metalna vrha, od kojih kroz vanjska dva prolazi struja, a pad napona se bilježi između dva unutarnja vrha. Vrhovi moraju biti u ravnoj liniji i jednako udaljeni jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Na Slici 2.5.6. prikazan je strujni krug koji predstavlja sondu. Struja, I, prolazi kroz uzorak i dolazi do pada napona RxI. Otpornici R_1 i R_2 predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Prilikom provođenja mjerenja dolazi do pada napona R_1I + RxI+ R_2I tako da otpori kontakata mogu imati značajan utjecaj na procjenu vodljivosti uzorka. U slučaju četiri kontakta, voltmetar mjeri pad napona kao R_3I' + Rx(I + I') + R_4I', gdje je I' struja u krugu voltmetra, a I struja između dva vanjska kontakta uz to da važi da je I' << I, tako da će mjerenje nepoznatog otpora uzorka biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu. Mjerenje se izvodi pritiskanjem sonde na ravnu površinu uzorka tako da sva četiri vrha dodiruju uzorak i to jednakom snagom. Električna otpornost, ρ , računa se iz jednadžbe:

$$\rho=\pi dR/\ln 2 \qquad (2.5.6.1.)$$

gdje je d debljina sloja, m, a R izmjereni otpor, Ω. Električna provodnost, κ, je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa=1/\rho \qquad (2.5.6.2.)$$



Slika.2.5.6. Shema sonde za mjerenje vodljivosti metodom četiri točke

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE:

Tablica 3.1. Popis kemikalija i proizvođača

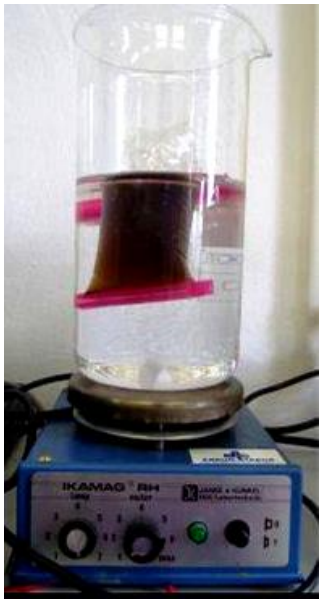
KEMIKALIJE	PROIZVOĐAČ
grafitov oksid	kemijski pripravljen, γ=8,56 mg/mL
ekstrakt lista masline-kapsule (ELM)	Magdis, Sv. Nedelja
otpadna vegetacijska voda masline (OMW)	Pašman, 2015.
N-metilpirolidon	Sigma Aldrich, Amerika
Etanol	Sigma Aldrich, Amerika
Fosfatni pufer	LLG Labware, Amerika
Oksalatni pufer	Riedel-de Haën, Njemačka
Natrijev sulfat (Na_2SO_4)	Kemika, Hrvatska

U ovom radu provođena je redukcija GO korištenjem polifenolnih spojeva iz masline. Redukcija je provedena s ekstraktom lista masline (ELM) pri pH 10 i 7, te s vegetacijskom vodom maslina (OMW) pri pH=10 i temperaturi od 85°C. OMW je dobivena preradom maslina na otoku Pašmanu 2015. godine te je skladištena u plastičnim bocama na temperaturi -15˚C. Eksperiment je proveden i na način da je otopina GO zagrijana na 85°C uz pH=10 bez dodatka fenolnih spojeva.

Dobiveni uzorci grafena (rGO) isprani su etanolom i redestiliranom vodom te sušeni na zraku. Nakon toga rGO dispergiran je u NMP-u tako da je dobivena suspenzija koncentracije 10 mg/mL. Određena količina suspenzije nanesena je na elektrode kao bi se elektrokemijski okarakterizirao dobiveni rGO.

3.2. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENOVA OKSIDA IZ GRAFITOVA OKSIDA

Grafitov oksid prethodno priređen u laboratoriju dispergiran je u vodi,a talog je izdvojen centrifugiranjem, tijekom 5 minuta na 4500 okretaja u minuti, nakon čega su nečistoće zaostale u otopini. Postupak je ponovljen 3 puta. Isprani grafitov oksid ponovno je suspendiran u vodi te tretiran ultrazvučnim valovima od 40 kHz tijekom 2 sata pri čemu je došlo do raslojavanja grafitova oksida u grafenov oksid. Nakon toga se ponovno provodilo centrifugiranje 3 puta po 10 minuta na 4500 okretaja u minuti s ciljem da se istalože veće čestice koje nisu raslojene. Dobivena je otopina masene koncentracije γ=8,56 mg/mL. Završno pročišćavanje uzorka grafenova oksida provodi se procesom dijalize 7 dana u redestiliranoj vodi koristeći Spectra/Por porozne membrane. (Slika 3.2.1.) Membrana je napunjena otopinom grafenova oksida i uronjena u čašu s redestiliranom vodom pri čemu je svaki dan bilo potrebno zamijeniti vodu. Tijekom dijalize praćena je vodljivosti otopine grafenova oksida i redestilirane vode.



Slika 3.2.1. Proces dijalize otopine GO

Tablica 3.2.1. Električna provodnost otopine grafenova oksida prije i nakon procesa dijalize

	$\sigma/\ \mu Scm^{-1}$
nedijalizirani GO	138,2
dijalizirani GO	80,6

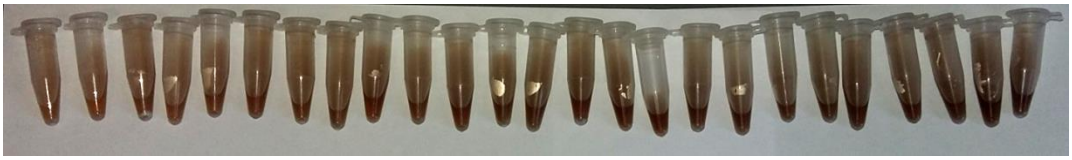
Tablica 3.2.2. Električna provodnost redestilirane vode zabilježena tijekom dijalize

dani mjerenja	$\sigma/\ \mu Scm^{-1}$
1.dan	1,2
2.dan	4,2
3.dan	3,8
4.dan	1,8
5.dan	2,0

3.3. KEMIJSKA SINTEZA GRAFENA

3.3.1. TERMIČKA OBRADA KONTROLNE OTOPINE GO

Prije procesa redukcije otopina GO (γ=1,0 mg/mL) pripremljena je iz otopine GO masene koncentracije γ=8,56 mg/mL tako što je pomiješano 35 mL grafenova oksida i 196 mL redestilirane vode. Dodavanjem amonijaka pH vrijednost je namještena na 10. Dobivena otopina držana je u uljnoj kupelji na 85-90˚C tijekom 5 sati kao kontrolni uzorak. Na kraju procesa pH vrijednost je iznosila 9,6. Proces redukcije praćen je UV-VIS spektrofotometrijom.



Slika 3.3.1.1. Promjena boje u procesu termičke obrade kontrolne otopine GO



Dijelovi aparature za redukciju:

- magnetska miješalica
- uljna kupelj
- trogrla tikvica
- termometar
- Liebigovo hladilo

Slika 3.3.1.2. Aparatura za provedbu redukcije

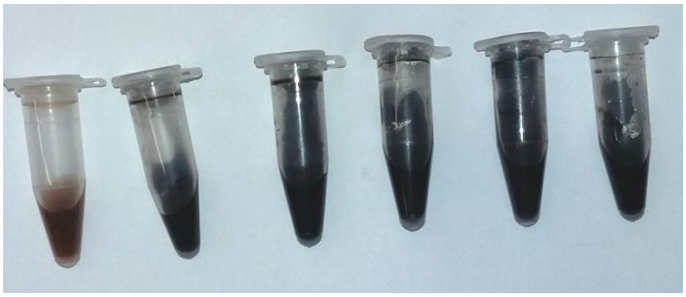
3.3.2. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA S ELM-om PRI pH=10

Prije svega potrebno je pripremiti otopinu ELM-a iz komercijalnih kapsula koje služe kao dodatak prehrani. 1 kapsula teži 0,45 g te sadrži 15% oleuropein. Otopljene su 4 kapsule u 200 mL vode. Otopina je tretirana ultrazvučnim valovima pola sata. Nakon toga, otopina ELM-a centrifugirana je 2 puta po 10 minuta na 6000 okretaja u minuti da bi se izdvojile netopive komponente. Dobivena otopina korištena je u procesu redukcije GO.



Slika 3.3.2.1. Kapsule s ekstraktom lista masline

Prije same redukcije, otopina grafenova oksida tretirana je ultrazvučnim valovima na 10 minuta. Otopina grafenova oksida masene koncentracije γ=8,56 mg/mL razrijeđena je na 1 mg/mL tako što je pomiješano 34 mL GO i 256 mL otopine ELM-a. pH vrijednost podešena je pomoću 0,5%-tne otopine NH_3 na vrijednost 10. Dobivena otopina ostavljena je u uljnoj kupelji na 85-90˚C sljedećih 5 sati. Redukcija je praćena UV-VIS spektrofotometrijom. Nakon redukcije pH vrijednost pala je na 8,6.



Slika 3.3.2.2. Promjena boje tijekom redukcije GO s ELM pri pH=10

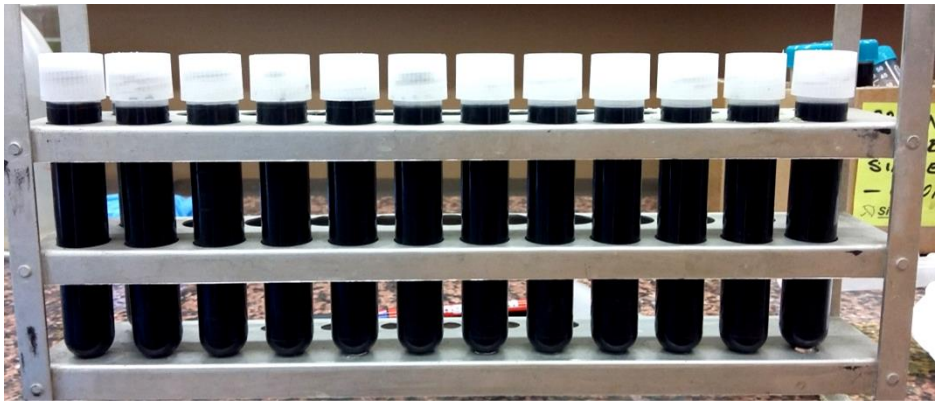
3.3.3. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA S ELM-om PRI pH=7

Postupak je jednak kao onaj opisan u poglavlju 3.3.2., samo što je 0,5%-tnom otopinom NH_3 pH vrijednost namještena na 7. Nakon redukcije pH vrijednost iznosila je 4,5.

3.3.4. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA S OMW-om PRI pH=10

OMW u sebi sadrži određenu količinu pulpe pa ga je stoga bilo potrebno pročistiti prije upotrebe u procesu redukcije. OMW je centrifugiran 5 puta kod 4500 okretaja u minuti tijekom 10 minuta, a zatim na 8000 okretaja 2 puta po pola sata. Nakon što je talog pulpe uklonjen centrifugiranjem, dobivena otopina je dva puta filtrirana kroz filter papir. Nakon filtracije dobiven je pročišćeni OMW koji je korišten u procesu redukcije. Prije same redukcije otopina grafenova oksida tretirana je ultrazvučnim valovima tijekom 10 minuta. Otopina grafenova oksida masene koncentracije γ=8,56 mg/mL razrijeđena je na 1 mg/mL tako što je pomiješano 34 mL GO i 256 mL pročišćene vegetacijske vode maslina. pH vrijednost podešena je pomoću 0,5%-tne otopine NH_3 na vrijednost 10. Dobivena otopina ostavljena je u uljnoj kupelji na 85-90˚C sljedećih 5 sati. Redukcija je praćena UV-VIS spektrofotometrijom. Nakon redukcije pH vrijednost pala je na 9,2.

Pročišćavanje grafena nakon redukcije provedeno je ispiranjem i centrifugiranjem dobivene suspenzije 30 min na 8000 okretaja u minuti. Najprije se centrifugira s 6 mL etanola i 6 mL redestilirane vode, a nakon toga još 4 puta samo s 4 mL etanola.

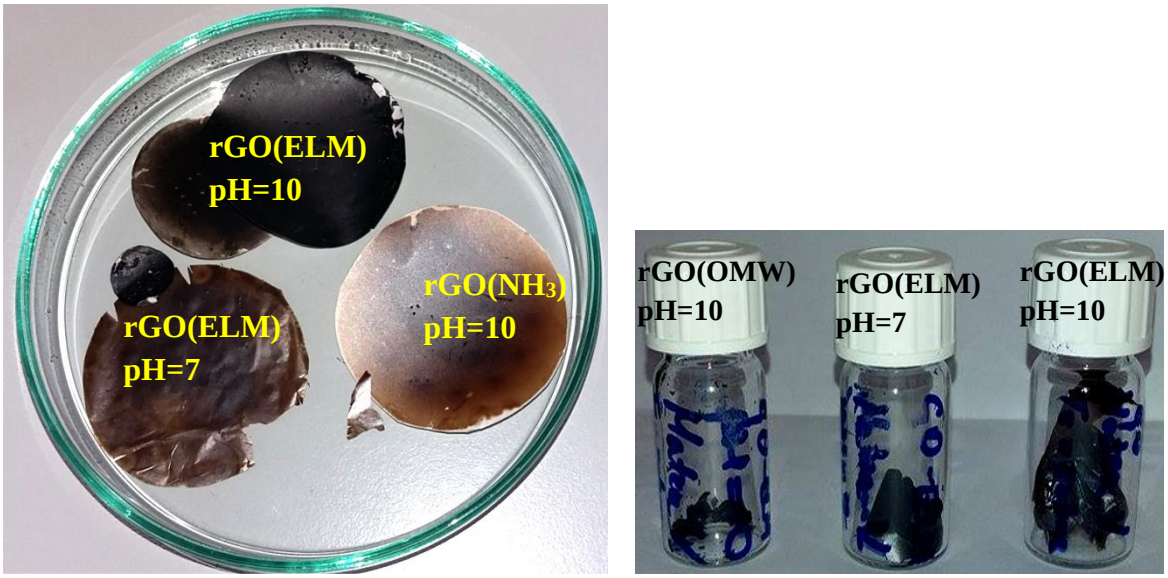


Slika 3.3.4.1. Suspenzija grafena dobivena nakon redukcije GO s OMW



Slika 3.3.4.2. Centrifuga korištena u ovom radu

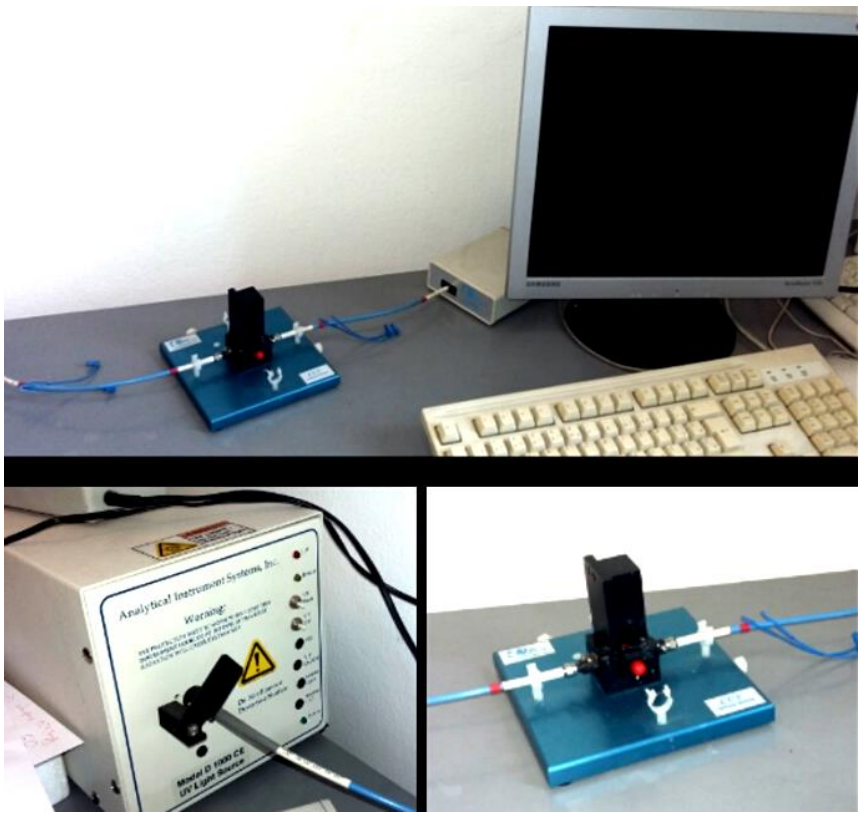
Dobivena suspenzija grafena filtrirana je kroz Büchnerov lijevak kako bismo dobili film. Tako priređeni grafen ispitan je FT-IR spektroskopijom i TGA analizom, te je korišten u izradi elektroda koje su ispitane elektrokemijskim metodama.



Slika 3.3.4.3. Dobiveni rGO filmovi nakon filtracije

3.4. ISPITIVANJE PROVEDENO UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM

Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D 1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc. Pri mjerenju korištena je kvarcna kiveta. Otopine GO, ELM-a i OMW-a razrijeđene su redestiliranom vodom ispitane metodom UV-VIS spektrofotometrije. Također je praćena apsorbancija u otopini GO i ELM-a te otopine GO i OMW-a prije samog početka redukcije i tijekom procesa redukcije.



Slika 3.4.1. UV/Vis spektrofotometar

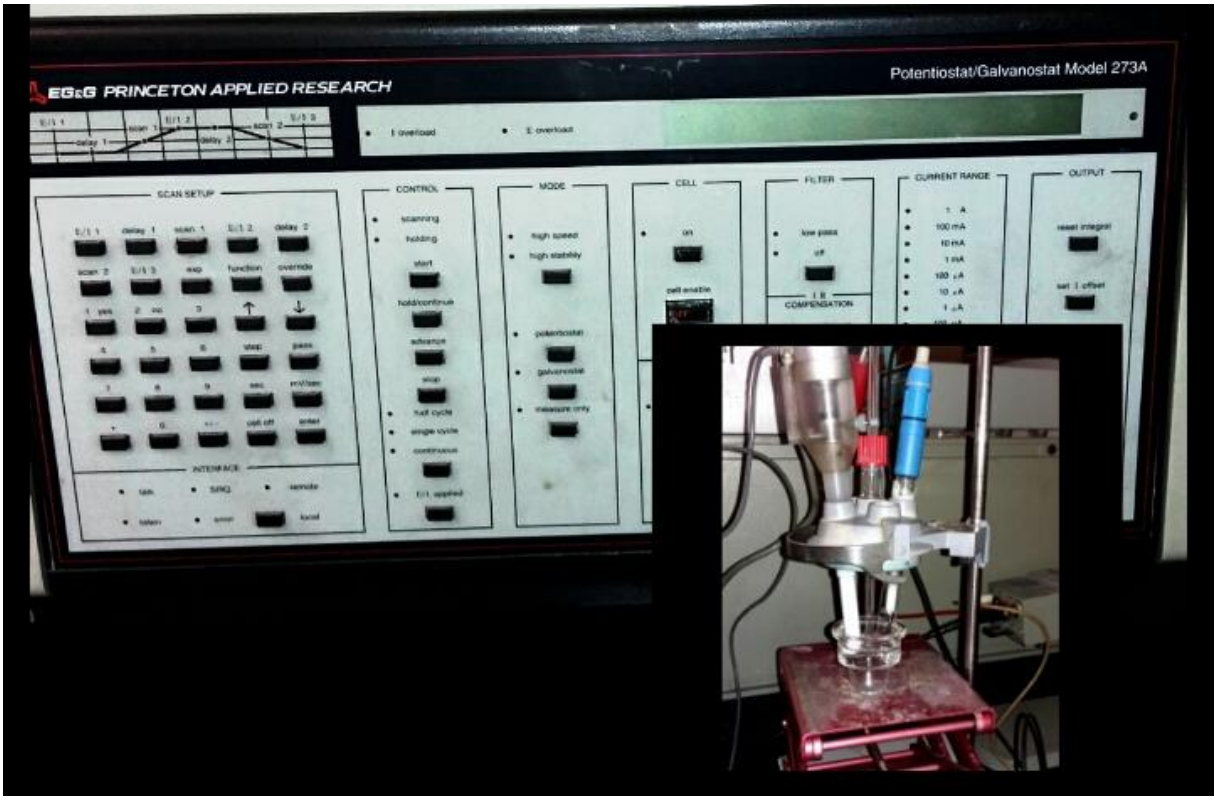
Pri određivanju koncentracije fenolnih spojeva korištena je baždarna krivulja za otopine kofeinske kiseline, Pripremljenim otopinama mjerila se apsorbancija na UV-VIS spektrofotometru pri čemu je očitana vrijednost apsorbancije kod 221,59 nm za OMW i pri 244,86 nm za ELM. Relativna koncentracija fenolnih spojeva u ELM-u iznosila je 0,4 gL^{-1}, dok je za OMW bila 10 puta veća, 4,1 gL^{-1}.

3.5. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska ispitivanja provedena su za otopinu ELM-a i OMW-a razrjeđenima u određenom puferu u odnosu 1:2. Ispitivanje elektrokemijskih svojstava rGO provedeno je cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u otopini Na_2SO_4. Koristio se troelektrodni sustav spojen na potenciostat vođen odgovarajućim programom.

Osnovni dijelovi aparature (Slika 3.5.1.**)** su:

- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 273A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija
-



Slika 3.5.1. Aparatura za provođenje elektrokemijskih ispitivanja



Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu (Slika 3.5.2.) koji se sastojao od:

- radne elektrode: elektroda staklastog ugljika (površina, A = 0,2 cm^2) , Pt elektroda (površina, A = 0,2 cm^2)
- protuelektrode: Pt-lim površine, A=1 cm^2,
- referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Slika 3.5.2 . Troelektrodni sustav

3.5.1. ISPITIVANJE OTOPINA ELM-a i OMW-a U RAZLIČITIM PUFERIMA

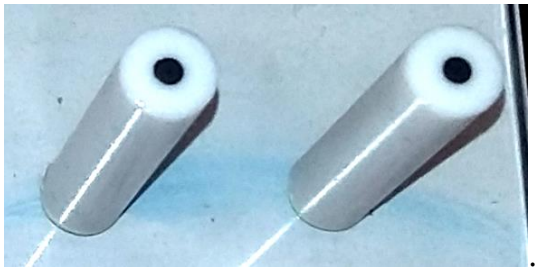
1 kapsula ELM-a otopljena je u 100 mL vode. Prema prethodno opisanom postupku dobivena je otopina ELM-a. Puferirane otopine priređene su na način da je pomiješano 5 mL pufera različitih pH vrijednosti sa 5 mL ELM-a ili OMW-a.

Puferi pH vrijednosti 5, 8, 9 i 10 pripremljeni su kombinacijom otopina fosfatnih soli prema Tablici 3.5.1.1. Otopine fosfatnih pufera dobivene su tako što je dodano 1,1876 g Na_2HPO_4 u 100 mL redestilirane vode pri čemu je dobivena Otopina 1, te 0,9078 g K_2HPO_4 u 100 mL redestilirane vode pri čemu je dobivena Otopina 2.

Tablica 3.5.1.1. Priprema pufera različitih pH vrijednosti

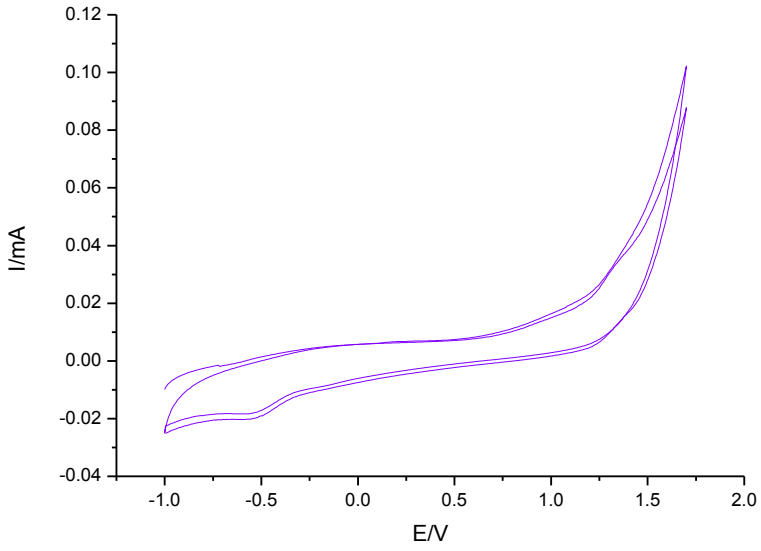
pH	***V(Otopina 1)*/mL**	***V(Otopina 2)*/mL**
5	0,25	9,75
8	9,5	0,5
9, 10 (+KOH)	9,5	0,5

Prije svakog mjerenja radna elektroda od staklastog ugljika ispolirana je Al_2O_3 prahom do zrcalnog sjaja, isprana vodom, i odmašćena u etanolu, a zatim aktivirana u čistom fosfatnom puferu pH=7 (Slika 3.5.1.2.)



Slika 3.5.1.1. Elektrode od staklastog ugljika (GC)

Elektroda je aktivirana sa 10 ciklusa u fosfatnom puferu pH vrijednosti 7 u području potencijala -1 do 1,7 V,uz brzinu promjene potencijala 50 mV/s.



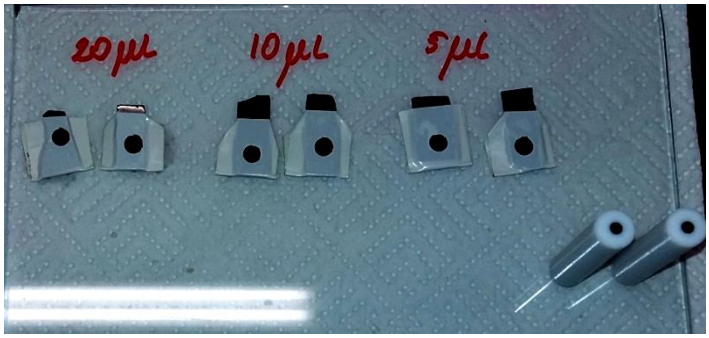
Slika 3.5.1.2. Aktivacija elektroda u fosfatnom puferu pH vrijednosti 7

Ciklička voltametrija provodila se za testiranje otopina ELM-a i OMW-a pri uvjetima:

- početni potencijal: $E_{poč}$ = -0,5 V
- konačni potencijal: E_{kon} = 0,8V
- brzina promjene potencijala, υ: 50 mV s^{-1}

3.5.2. ISPITIVANJE rGO

Suspenzija za ispitivanje pripremljena je tako da je suspendirano 10 mg dobivenog rGO u 1 mL N-metilpirolidona (NMP). Takva suspenzija tretirana je ultrazvučnim valovima i ostavljena preko noći. Prije samog nanošenja radna elektroda (Slika 3.5.2.1.), elektroda od staklastog ugljika ili pločica, prije svakog mjerenja polirana je Al_2O_3 prahom (d = 0,01 μm) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmašćena u etanolu. Protuelektrodu, Pt-lim, prije mjerenja potrebno je žariti i isprati u redestiliranoj vodi. Naneseno je 2,5 i 10 μL suspenzije na GC elektrode te 5, 10 i 20 μL otopine na pločice.



Slika 3.5.2.1. Pripremljene elektrode

Tako pripremljene elektrode sušene su 24 sata na 60˚C pod vakuumom u sušioniku (Slika 3.5.2.2.)



Slika 3.5.2.2. Vakuum sušionik

Ciklička voltametrija se provodila se za testiranje elektroda pri uvjetima:

- početni potencijal: $E_{poč}$ = -0,8 V i 0 V
- konačni potencijal: E_{kon} = 0,5 V i 0,8V
- brzina promjene potencijala: υ = 10, 20, 50, 100, 200 i 500 $mV \cdot s^{-1}$

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provodila se pri potencijalima -200 i 500 mV na radnim elektrodama od staklastog ugljika i Pt elektrodi u rasponu frekvencija 10^5 – 10^{-1} Hz.

3.6. FT-IR SPEKTROSKOPIJA

Dobiveni uzorci rGO kvalitativno su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom, FT-IR, pomoću spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom (Slika 3.6.1.)



Slika 3.6.1. FTIR spektrofotometar

3.7.TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termička stabilnost ispitivanih uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500 (Slika 3.7.1.) Masa uzoraka iznosila je od 8 do 10 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika, uz protok od 100 mL min^{-1} pri brzini zagrijavanja od 10°C min^{-1} u temperaturnom području od 25 °C do 800 °C.



Slika 3.7.1. Instrument i uzorak za termogravimetrijsku analizu

3.8. ISPITIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Uzorcima grafena izmjereni su električni otpori pomoću uređaja Keysight 34461A (Slika 3.8.1.) Sonda uređaja ravnomjernim pritiskom položena je na uzorak tako da sva četiri vrha sonde ostvaruju jednak kontakt s listićem grafena. Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi.



Slika 3.8.1. Uređaj i sonda za mjerenje električnog otpora

Nakon ispitivanja otpora izmjerena je debljina listova kako bi se mogla izračunati električna otpornost prema izrazu:

$$\rho=\pi dR/\ln 2 \qquad (3.8.1.)$$

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



Slika 3.8.2. Uređaj za određivanje debljine listova

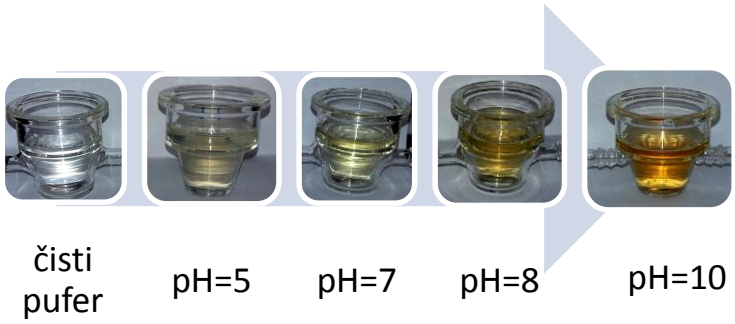
Električna provodnost, κ, je recipročna vrijednost električne otpornosti:

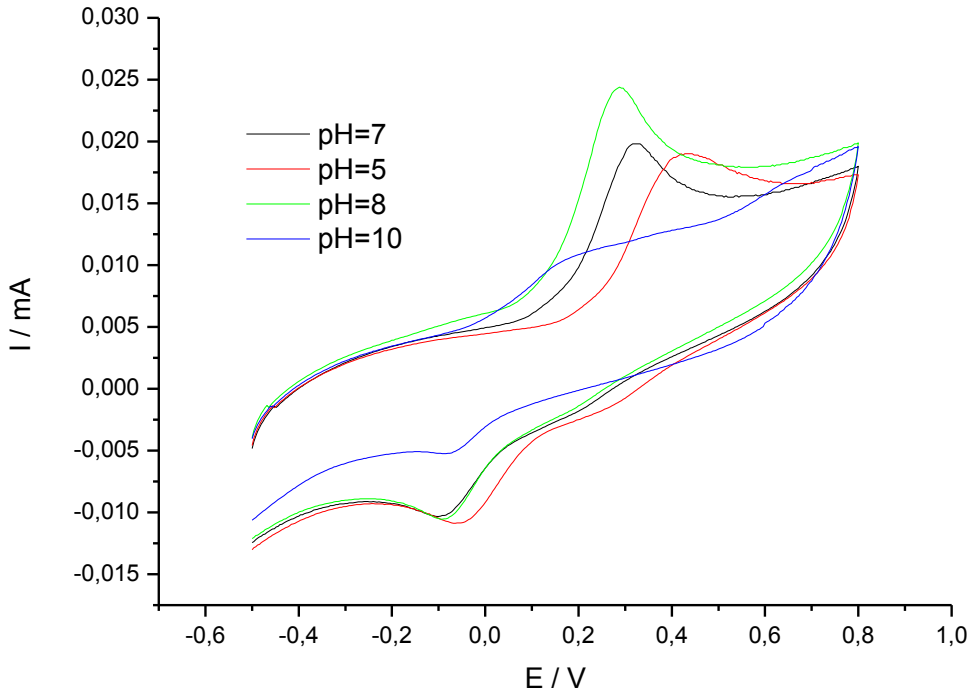
$$\kappa=1/\rho \qquad (3.8.2.)$$

4. REZULTATI

4.1. KARAKTERIZACIJA EKSTRAKTA LISTA MASLINE (ELM) I VEGETACIJSKE VODE MASLINE (OMW)

4.1.1. KARAKTERIZACIJA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM

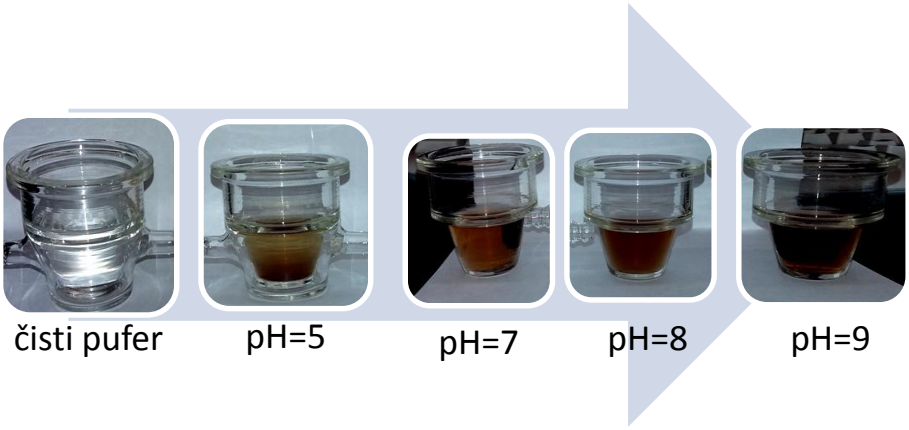


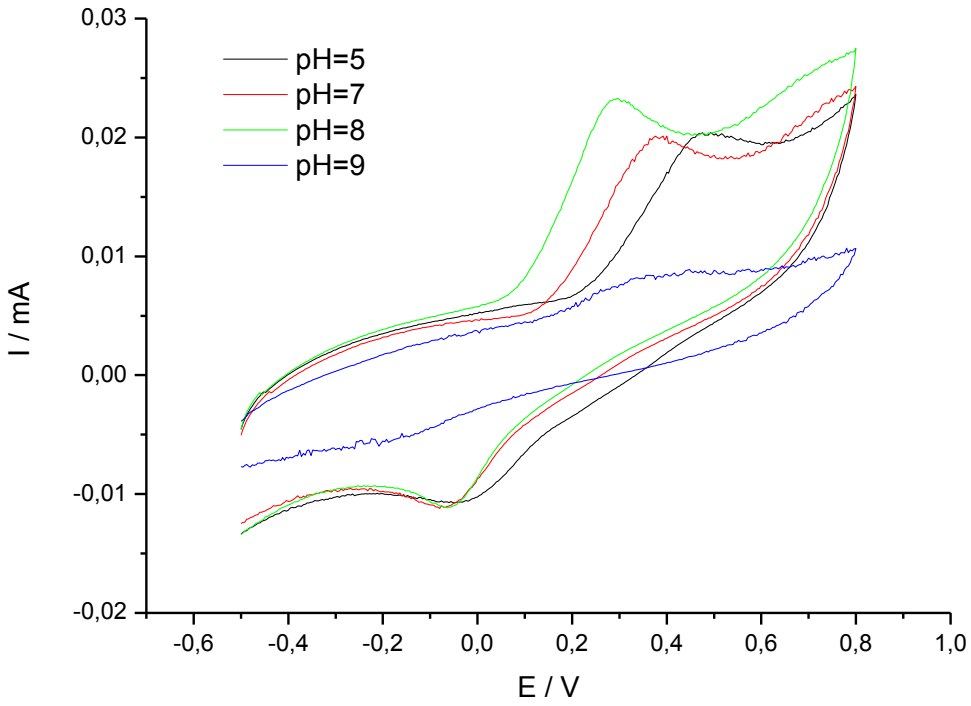


Slika 4.1.1.1. Ciklički voltamogram zabilježen u otopini ELM-a u puferima različitih pH vrijednosti na GC elektrodi pri brzini promjene potencijala 50 mV s^{-1}

Na Slici 4.1.1.1. prikazan je ciklički voltamogram zabilježen u otopini ELM-a u puferima različitih pH vrijednosti. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -0,5

V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. U polaznom dijelu voltamograma u području potencijala od 0,1 V do 0,4 V dolazi do formiranja anodnog strujnog vrha. Pri potencijalu od -0,05 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma, dolazi do formiranja katodnog strujnog vrha. Porastom pH vrijednosti do 8 dolazi do porasta struje i pomicanje vrha prema negativnijim vrijednostima potencijala. Kod pH vrijednosti 9 struja se naglo smanjuje.

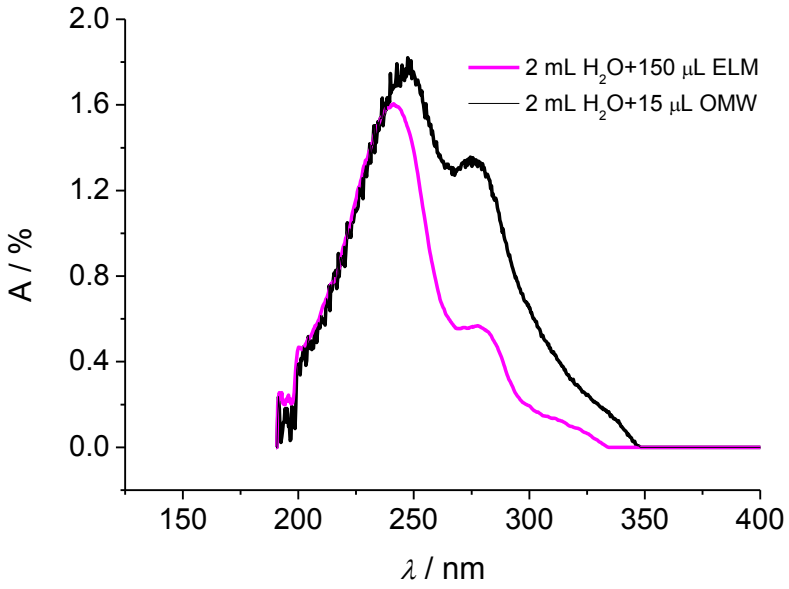




Slika 4.1.1.2. Ciklički voltamogram zabilježen u otopini OMW-a kod različitih pH vrijednosti na GC elektrodi pri brzini promjene potencijala 50 mV s^{-1}

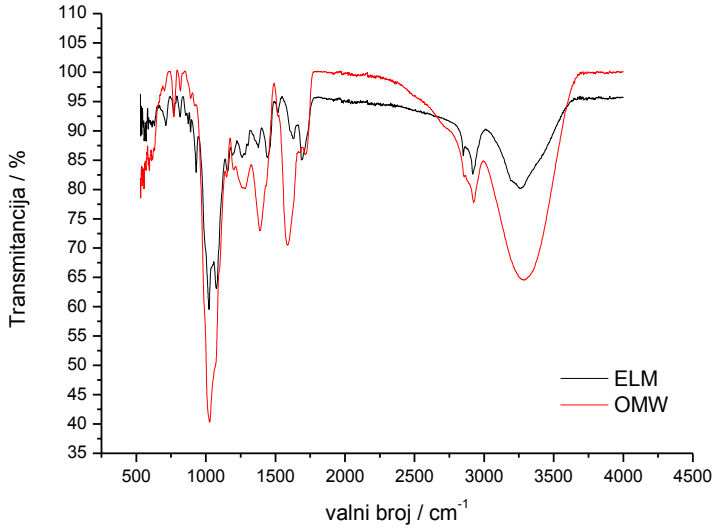
Iz **Slike 4.1.1.2**. možemo vidjeti ciklički voltamogram GC elektrode u otopini OMW-a pri različitim pH vrijednostima. Ispitivanje je provedeno, također, u području potencijala od -0,5 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. U području potencijala od 0,25 V do 0,45 V dolazi do formiranja anodnog strujnog vrha. Pri potencijalu od -0,05 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je katodni strujni vrh. S porastom pH vrijednosti do 8 strujni vrh se pomiče prema negativnijim vrijednostima, a struja raste. Daljnim povećanjem pH vrijednosti struja se naglo smanjuje.

4.1.2. KARAKTERIZACIJA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM



Slika 4.1.2.1. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za otopinu ELM-a i OMW-a

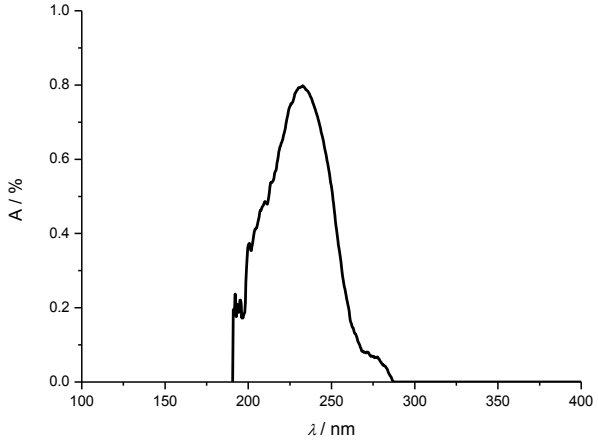
4.1.3. KARAKTERIZACIJA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM



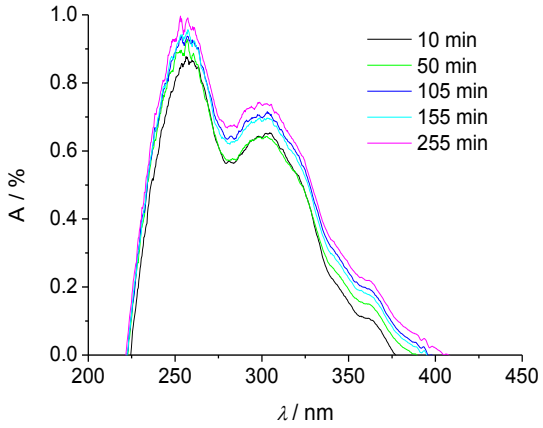
Slika 4.1.3.1. FTIR spektar za uzorke ELM-a i OMW-a

4.2. KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG rGO

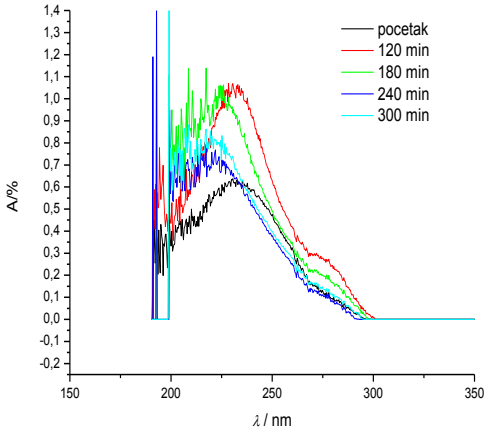
4.2.1. KARAKTERIZACIJA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM



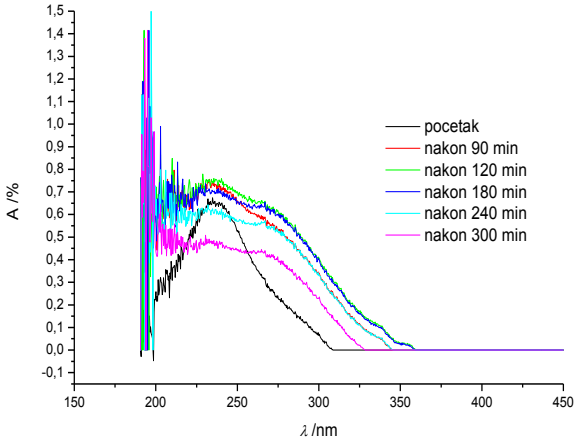
Slika 4.2.1.1. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za otopinu GO



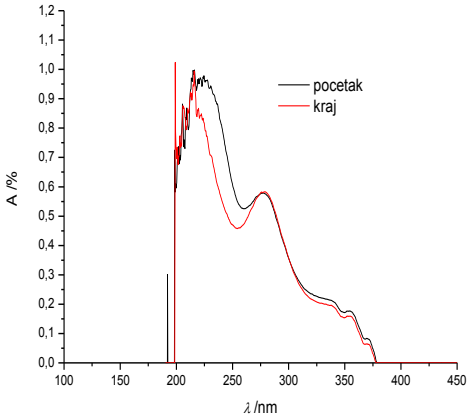
Slika 4.2.1.2. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za kontrolnu otopinu GO termički tretiranu kod raznih vremena



Slika 4.2.1.3. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini dobivene kod raznih vremena tijekom redukcije GO s ELM-om pri pH=7



Slika 4.2.1.4. Slika. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini dobivene kod raznih vremena tijekom redukcije GO s ELM-om pri pH=10

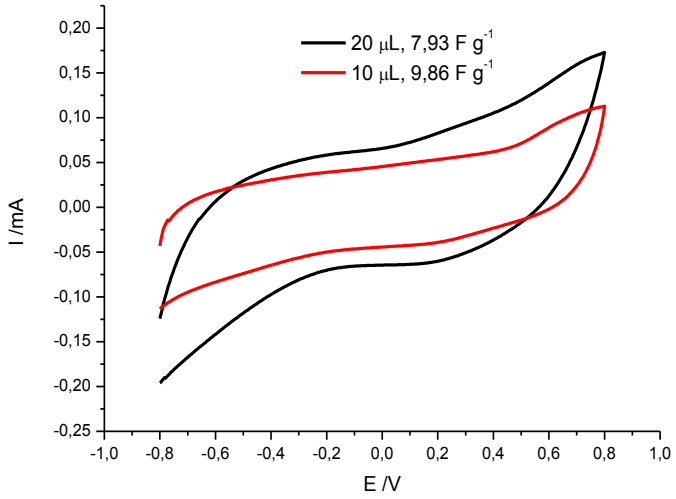


Slika 4.2.1.5. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini dobivene kod raznih vremena tijekom redukcije GO s pročišćenim OMW-om pri pH=10

B

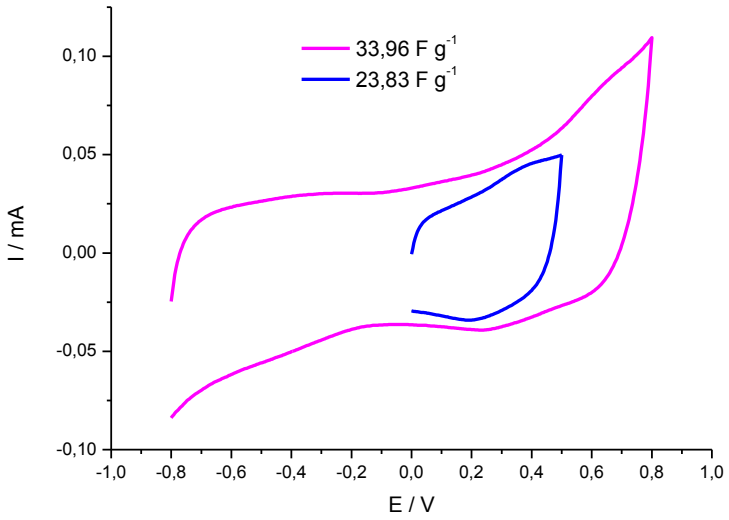
4.2.2. KARAKTERIZACIJA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM

GRAFEN DOBIVEN NAKON REDUKCIJE GO S ELM-OM PRI pH=10



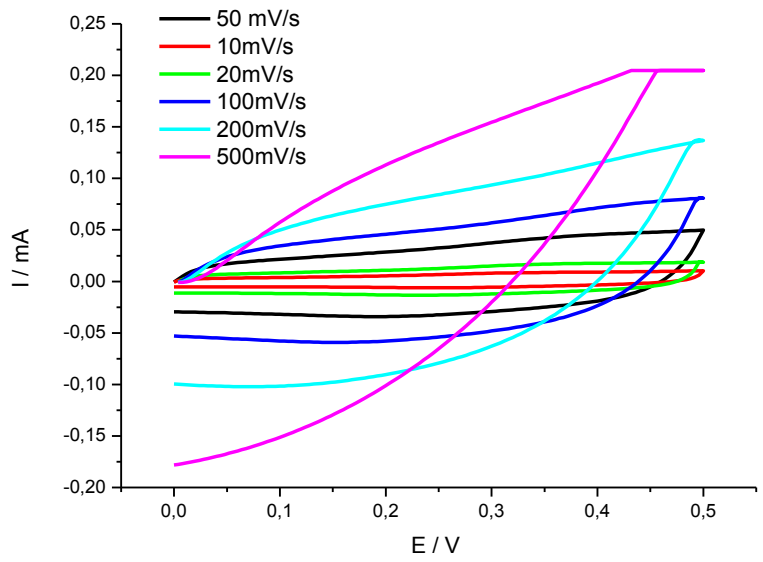
Slika 4.2.2.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni za pločastu elektrodu s različitim količinama rGO, u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Na Slici 4.2.2.1. prikazani su ciklički voltamogrami za pločastu elektrodu s različitim količinama rGO dobivenog redukcijom s ELM-om pri pH=10. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. U polaznom dijelu voltamograma vrijednost struje je konstantna uz blagi porast struje iznad 0,3 V . Pri potencijalu od -0,2 V, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma, također dolazi do blagog porasta struje. Specifični kapacitet za elektrodu na koju je naneseno 20 µL suspenzije iznosio je 7,93 F g^{-1}, a za elektrodu na koju je naneseno 10 µL suspenzije iznosio je 9,86 F g^{-1}.



Slika 4.2.2.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni za GC elektrodu s 2,5 µL suspenzije rGO (ELM, pH=10) , u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

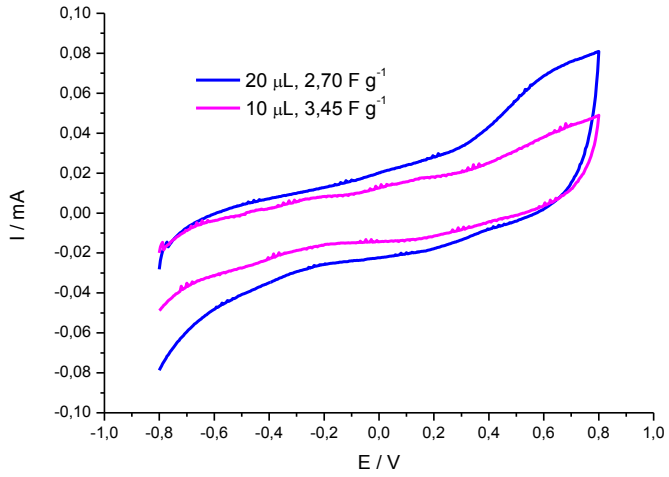
Na Slici 4.2.2.2. su prikazani ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5µL otopine rGO dobivenog nakon redukcije s ELM-om pri pH=10. Ispitivanje je provedeno u različitim granicama potencijala pri brzini promjene 50 mVs^{-1}. U polaznom dijelu cikličkog voltamograma struja je konstantna od početnog potencijala do 0,45 V kad dolazi do nešto izraženijeg porasta struje. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja je konstantna, a do porasta struje dolazi kod potencijala negativnijih od -0,2 V. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma varira ovisno o granicama u kojim je provedeno ispitivanje, pa je za veće područje iznosio 33,96 F g-^{1}, dok za manje 23,83 F g^{-1}.



Slika 4.2.2.3. Ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5µL suspenzije rGO(ELM, pH=10) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4.

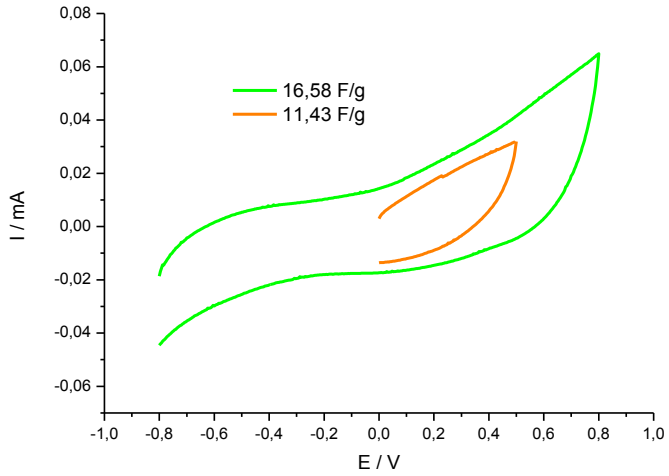
Ispitivanje iste elektrode cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala prikazano je na Slici 4.2.2.3. Ispitivanje je provedeno u granicama potencijala 0 V do 0,5 V. Na krivuljama dobivenim pri brzinama promjene potencijala od 10 mV s^{-1} do 100 mV s^{-1} dobivene su gotovo konstantne struje u ispitivanom području potencijala. Kod brzine od 200 i 500 mV s^{-1} u polaznom i povratnom dijelu cikličkog voltamograma zabilježen je blagi porast struje s promjenom potencijala Također, iz voltamograma se vidi kako povećanjem brzine promjene potencijala rastu vrijednosti dobivene struje. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma značajno varira ovisno o brzini promjene potencijala u kojima je provedeno ispitivanje u rasponu od 9,59-23,83 F g^{-1}.

GRAFEN DOBIVEN NAKON REDUKCIJE S ELM-OM PRI pH=7



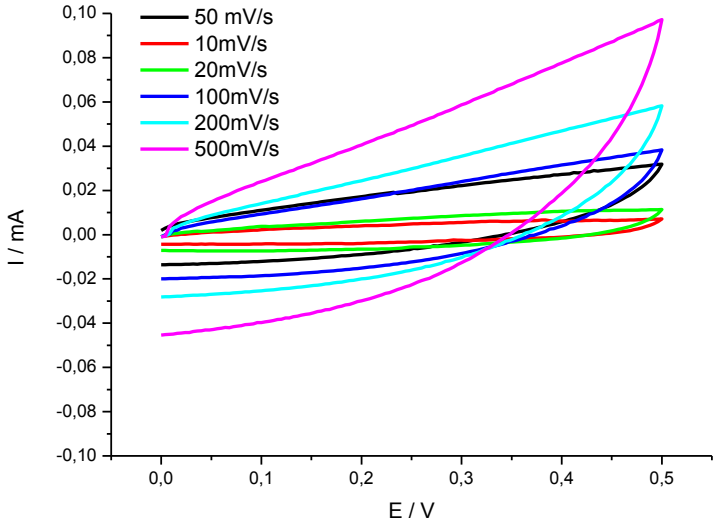
Slika 4.2.2.4. Ciklički voltamogrami za pločastu elektrodu s različitim količinama rGO (ELM, pH=7) zabilježeni u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Na Slici 4.2.2.4. prikazani su ciklički voltamogrami za pločastu elektrodu zabilježeni u različitim količinama nanesene otopine rGO dobivenog nakon redukcije s ELM-om pri pH=7. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. U polaznom dijelu voltamograma struja je gotovo konstantna, a do nešto izraženijeg porasta vrijednosti struje dolazi kod potencijala pozitivnijih od 0,3 V. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma struja je također konstantna do -0,2 V te blago raste kod potencijala negativnijih od -0,4 V. Specifični kapacitet za elektrodu na koju je naneseno 20 µL otopine iznosio je 2,70 F g^{-1},a za elektrodu na koju je naneseno 10 µL otopine iznosio je 3,45 F g^{-1}.



Slika 4.2.2.5. Ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5 µL suspenzije rGO (ELM, pH=7), zabilježeni u različitim granicama potencijala u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

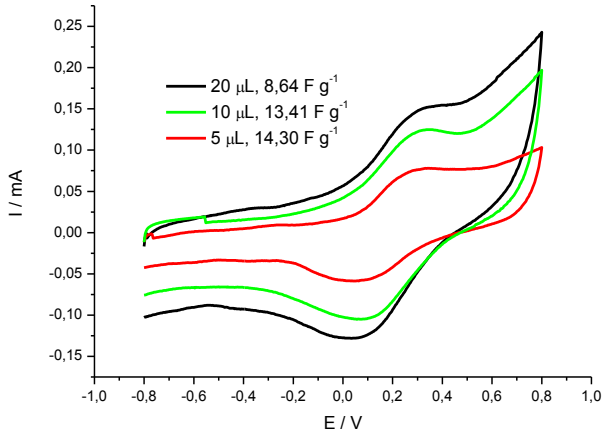
Na Slici. su prikazani ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5µL otopine rGO dobivenog nakon redukcije s ELM-om pri pH=7. Ispitivanje je provedeno u različitim granicama potencijala pri brzini promjene 50 mVs^{-1}. Struja je gotovo konstantna u cijelom ispitivanom području potencijala, a blagi porast struje zabilježen je u polaznom dijelu voltamograma kod potencijala pozitivnijih od 0,2 V. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma varira ovisno o granicama u kojim je provedeno ispitivanje, pa je za veće područje iznosio 16,58 F $g-^{1}$, dok za manje 11,43 F g^{-1}.



Slika 4.2.2.6.Ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5µL suspenzije rGO (ELM, pH=7) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4.

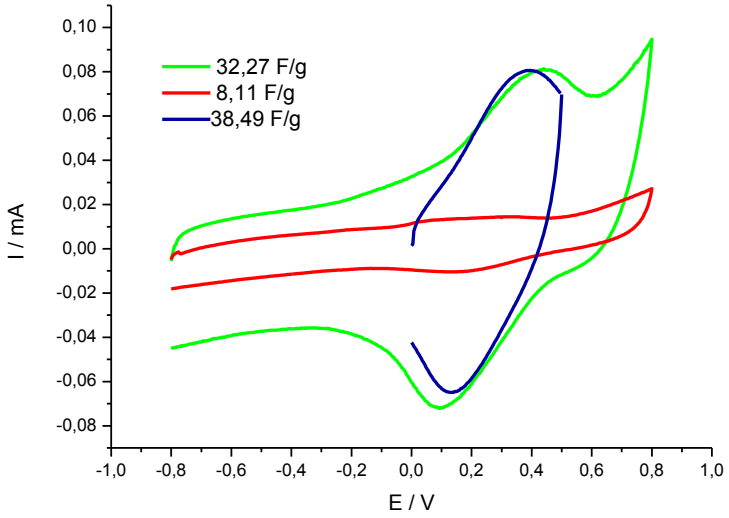
Ispitivanje iste elektrode cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala prikazano je na Slici 4.2.2.6. Ispitivanje je provedeno u granicama potencijala 0 V do 0,5 V. Na krivuljama dobivenim pri brzinama promjene potencijala od 10 mV s^{-1} do 100 mV s^{-1} ne dolazi do većih promjena vrijednosti struje. Kod brzine od 200 i 500 mV s^{-1} uočava se u polaznom i povratnom dijelu cikličkog voltamograma blagi porast struje. Također, iz voltamograma se vidi kako povećanjem brzine promjene potencijala rastu vrijednosti dobivene struje. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma značajno varira ovisno o brzini promjene potencijala u kojima je provedeno ispitivanje u rasponu od 2,42-13,47 F g^{-1}.

GRAFEN DOBIVEN NAKON REDUKCIJE S PROČIŠĆENIM OMW-om PRI pH=10



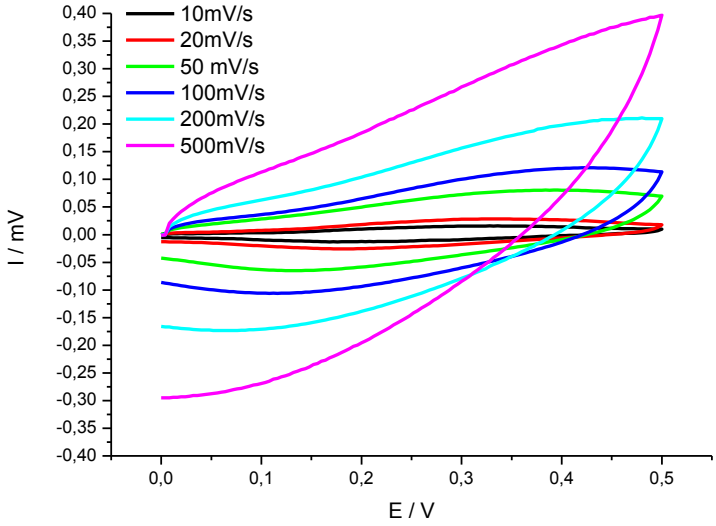
Slika 4.2.2.7. Ciklički voltamogrami zabilježeni za pločastu elektrodu s različitim količinama rGO (OMW, pH=10) u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Na Slici 4.2.2.7. prikazani su ciklički voltamogrami za pločastu elektrodu na koju je nanesen rGO dobivenog nakon redukcije s pročišćenim OMW-om pri pH=10. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od -0,8 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. U polaznom dijelu voltamograma kod potencijala negativnijih od -0,2 V struja je konstantna dok je na potencijalima pozitivnijim od -0,2 V formiran strujni vrh. U polaznom dijelu voltamograma strujni vrh se nalazi na potencijalu 0,3 V, a u povratnom dijelu cikličkog voltamograma na potencijalu 0,05 V. Specifični kapacitet za elektrodu na koju je naneseno 20 µL otopine iznosio je 8,64 F g^{-1},za elektrodu na koju je naneseno 10 µL suspenzije iznosio je 13,41 F g^{-1}, a za elektrodu s 5 µL otopine iznosio je 14,30 Fg^{-1}.



Slika 4.2.2.8. Ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5 µL suspenzije rGO (OMW, pH=10) ispranog s EtOH (zelena krivulja) i dodatno ispranog s vodom (crvena krivulja), zabilježeni u različitim granicama potencijala u 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Na Slici 4.2.2.8. su prikazani ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5µL otopine rGO dobivenog nakon redukcije s OMW-om pri pH=10 i ispranog s etanolom i vodom. Ispitivanje je provedeno u različitim granicama potencijala pri brzini promjene 50 mVs^{-1}. Za uzorak ispiran etanolom u polaznom dijelu cikličkog voltamograma javlja se strujni vrh na 0,4 V, dok se u povratnom dijelu cikličkog voltamograma strujni vrh javlja na 0,1 V. Na elektrodi s uzorkom koji je nakon etanola ispran vodom dobivene su znatno niže vrijednosti struje te je također zabilježen strujni vrh u istom području potencijala. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma ne varira mnogo ovisno o granicama u kojim je provedeno ispitivanje, pa je za veće područje iznosio 32,27 F g^{-1}, dok za manje 38,49 F g^{-1}. Specifični kapacitet za rGO ispran s vodom iznosi 8,11 F g^{-1}.

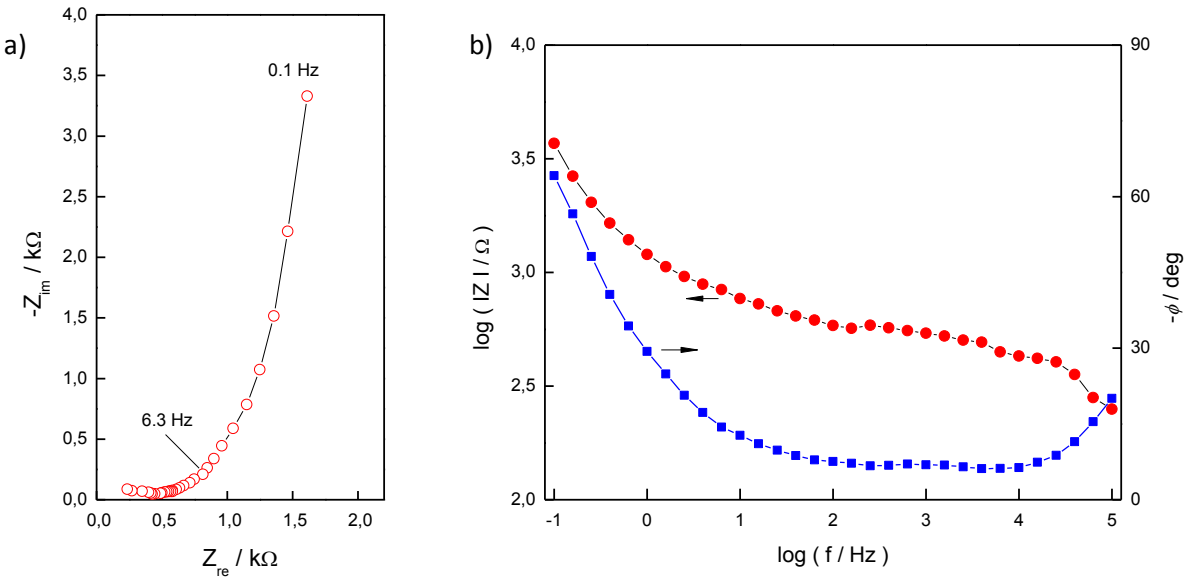


Slika 4.2.2.9. Ciklički voltamogrami za GC elektrodu s 2,5µL suspenzije rGO (OMW, pH=10) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4.

Ispitivanje iste elektrode cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala prikazano je na Slici 4.2.2.9.. Ispitivanje je provedeno u granicama potencijala 0 V do 0,5 V. Na krivuljama dobivenim pri brzinama promjene potencijala od 10 mV s^{-1} do 100 mV s^{-1} ne dolazi do većih promjena vrijednosti struje. Kod brzine od 200 i 500 mV s^{-1} vidi se u polaznoj i u povratnoj krivulji blagi porast struje. Također, iz voltamograma se vidi kako povećanjem brzine promjene potencijala rastu vrijednosti dobivene struje. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma značajno varira ovisno o brzini promjene potencijala u kojima je provedeno ispitivanje u rasponu od 16,21-38,49 F g^{-1}.

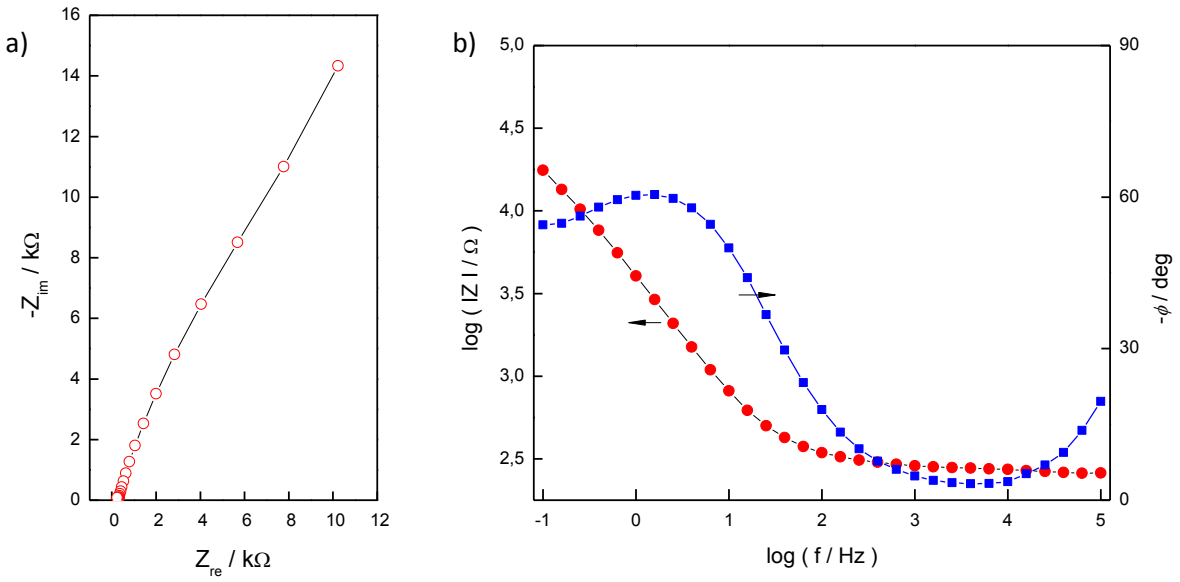
4.2.3. KARAKTERIZACIJA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM (EIS)

ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA PRI -200 mV



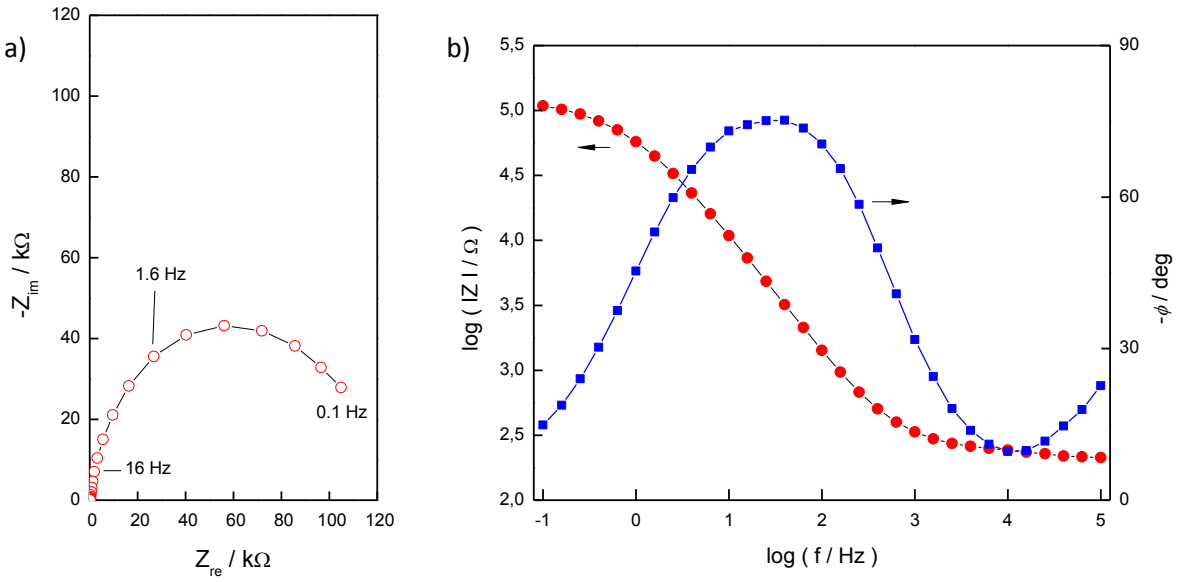
Slika 4.2.3.1. Prikaz EIS rezultata dobivenih za GC elektrodu na koju je nanesen rGO(ELM, pH=10) pri potencijalu -200 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

Na Slici 4.2.3.1. a) prikazan je Nyquistov dijagram za GC elektrodu na koju je nanesen rGO (ELM, pH=10) kod potencijala -200 mV. Iz Nyquistovog dijagrama vidljivo je da se imaginarna komponenta mijenja s frekvencijom dok se realna komponenta impedancije mijenja znatno sporije što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Na Slici 4.2.3.1. b) prikazan je Bodeov dijagram za istu elektrodu. Ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji se sastoji od gotovo dva linearna dijela, što znači da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Kapacitivno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji raste kako frekvencija pada. U području visokih frekvencija fazni kut raste zbog utjecaja induktiviteta.



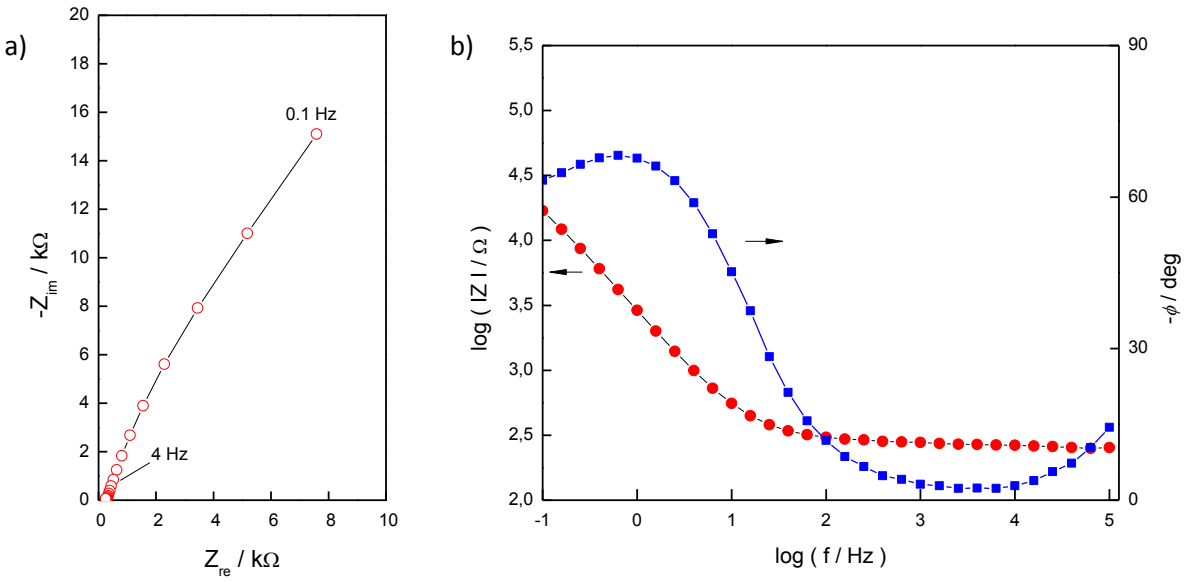
Slika 4.2.3.2. Prikaz EIS rezultata dobivenih za GC elektrodu na koju je nanesen rGO(OMW, pH=10) pri potencijalu -200 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram.

Slika 4.2.3.2. a) prikazuje Nyquistov dijagram za GC elektrodu na koju je nanesen rGO (OMW, pH=10) pri potencijalu -200 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da se imaginarna komponenta impedancije mijenja značajnije od realne komponenta što je i karakteristično za odziv kondenzatora. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.2. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i sastoji se od dva linearna dijela, što nam govori da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Kapacitvno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 60˚. U području niskih frekvencija fazni kut blago opada što može biti rezultat utjecaja površine, dok u području visokih frekvencija on raste zbog utjecaja induktiviteta.



Slika 4.2.3.3. Prikaz EIS rezultata dobivenih za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO(ELM, pH=10) pri potencijalu -200 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

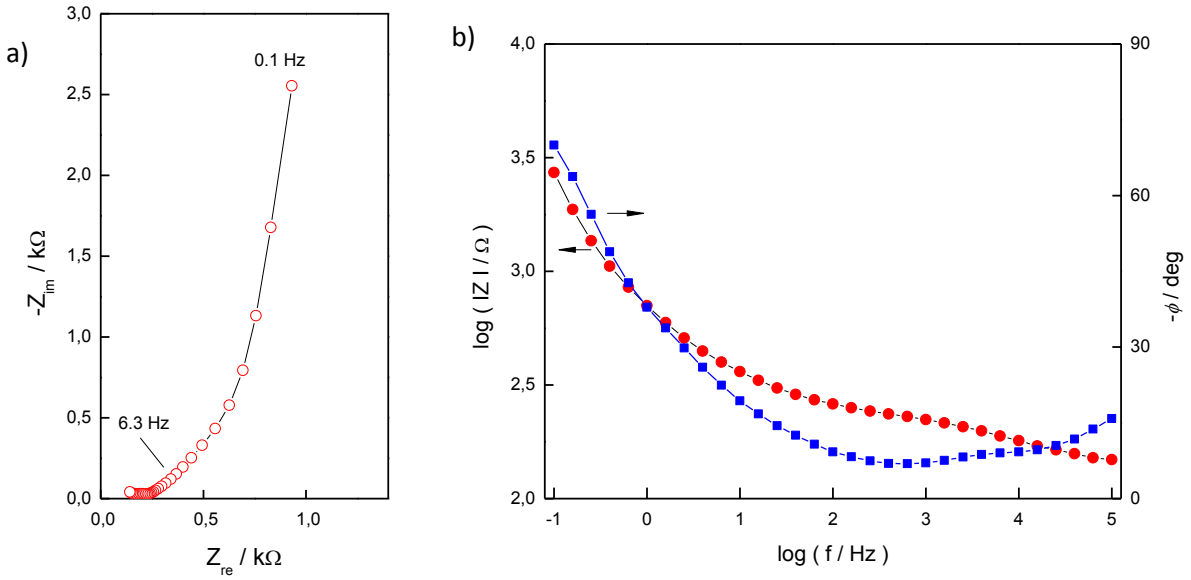
Slika 4.2.3.3.a) prikazuje Nyquistov dijagram za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO (ELM, pH=10) pri potencijalu -200 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljiva je polukružna ovisnost između imaginarne i realne komponente impedancije što karakterizira paralelni spoj kapaciteta i otpora. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.3. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i sastoji se od tri linearne ovisnosti. U području visokih frekvencija ovisnost ukazuje na serijsku vezu kondenzatora i omskog otpora. Kod niskih frekvencija prikazana ovisnost ukazuje na dodatnu impedanciju koja je u paraleli s kapacitetom. U ovom slučaju iz faznog kuta za pretpostaviti je da se radi o otpornoj komponenti. U području niskih frekvencija fazni kut opada što ukazuje na dodatni otpor i može biti rezultat utjecaja površine, dok u području visokih frekvencija on raste zbog utjecaja induktiviteta.



Slika 4.2.3.4. Prikaz EIS rezultata dobivenih za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO(OMW, pH=10) pri potencijalu -200 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

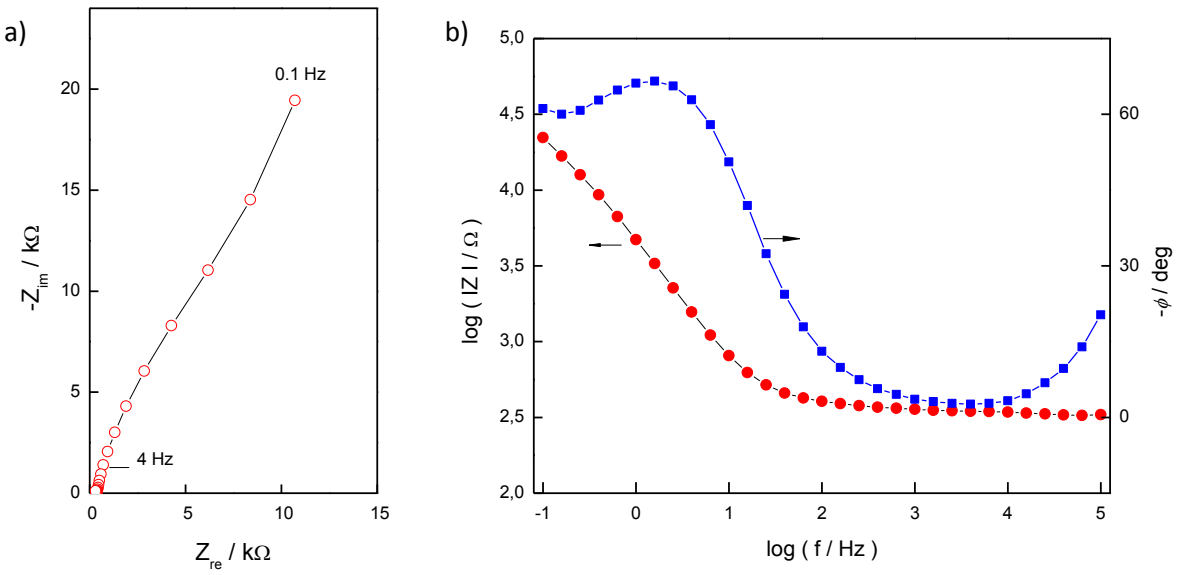
Slika 4.2.3.4 a) prikazuje Nyquistov dijagram za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO (OMW, pH=10) pri potencijalu -200 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da se imaginarna komponenta impedancije mijenja značajnije nego realna komponenta mijenjaju što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.4. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i sastoji se od dva linearna dijela, što nam govori da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Kapacitvno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 80˚,dok bi u slučaju idealnog kondenzatora on bio 90˚. U području niskih frekvencija fazni kut opada što ukazuje na dodatni otpor koji je u paraleli s kapacitetom i može biti rezultat utjecaja površine. U području visokih frekvencija on raste zbog utjecaja induktiviteta.

ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA PRI 500 mV



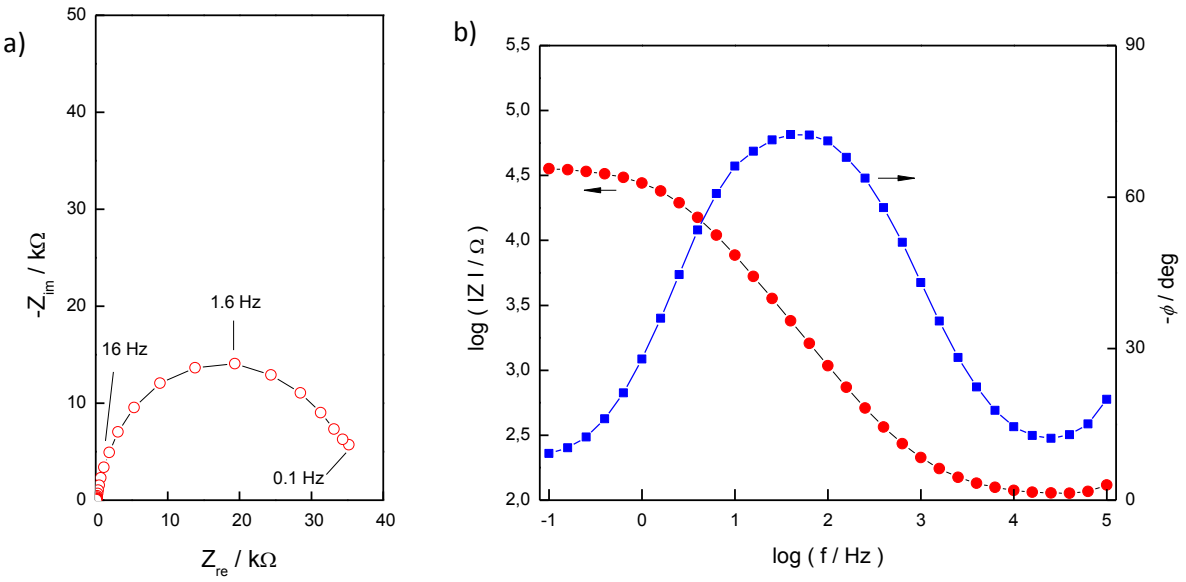
Slika 4.2.3.5. Prikaz EIS rezultata dobivenih za GC elektrodu na koju je nanesen rGO(ELM, pH=10) pri potencijalu 500 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

Slika 4.2.3.5.a) prikazuje Nyquistov dijagram za GC elektrodu na koju je nanesen rGO (ELM, pH=10) pri potencijalu 500 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da se imaginarna komponenta impedancije mijenja značajnije nego realna komponenta što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.5. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i možemo ga objasniti serijskom vezom kondenzatora i omskog otpora. Kapacitivno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji raste kako opada frekvencija. U području visokih frekvencija fazni kut blago raste zbog utjecaja induktiviteta.



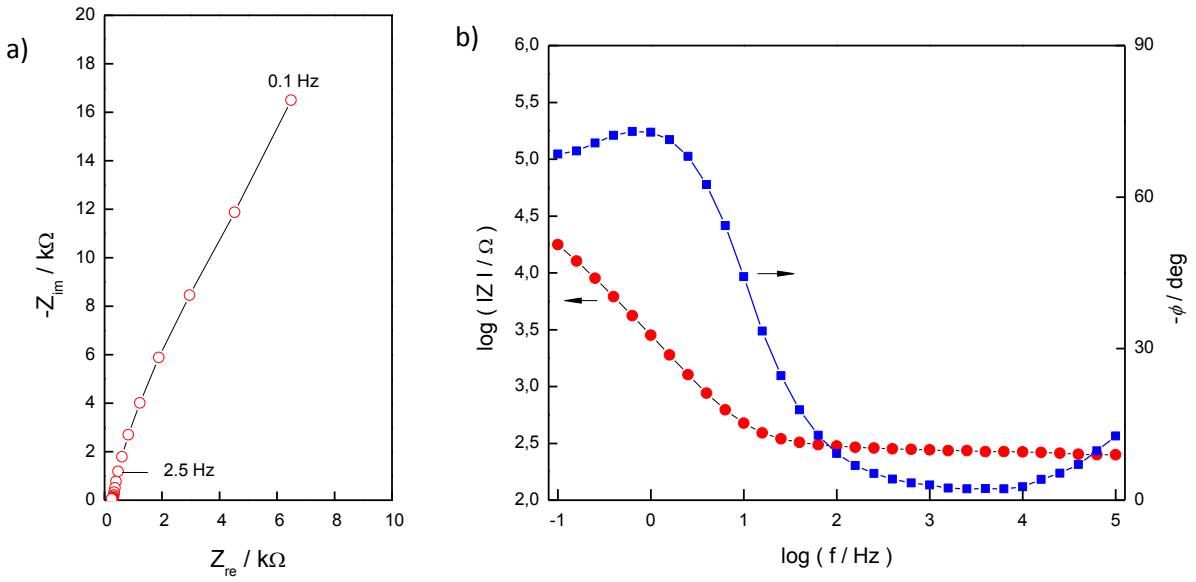
Slika 4.2.3.6. Prikaz EIS rezultata dobivenih za GC elektrodu na koju je nanesen rGO(OMW, pH=10) pri potencijalu 500 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

Slika 4.2.3.6. a) prikazuje Nyquistov dijagram za GC elektrodu na koju je nanesen rGO (OMW, pH=10) pri potencijalu 500 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da se imaginarna komponenta mijenja značajnije od realne komponente impedancije što potvrđuje kapacitivno ponašanje. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.6. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i sastoji se od dva linearna dijela, što nam govori da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Fazni kut koji se približava vrijednosti od 70˚ također potvrđuje kapacitivno ponašanje. U području niskih frekvencija fazni kut blago opada što ukazuje na dodatni otpor u paraleli s kapacitetom i može biti rezultat utjecaja površine. U području visokih frekvencija on raste zbog utjecaja induktiviteta.



Slika 4.2.3.7. Prikaz EIS rezultata dobivenih za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO(ELM, pH=10) pri potencijalu 500 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

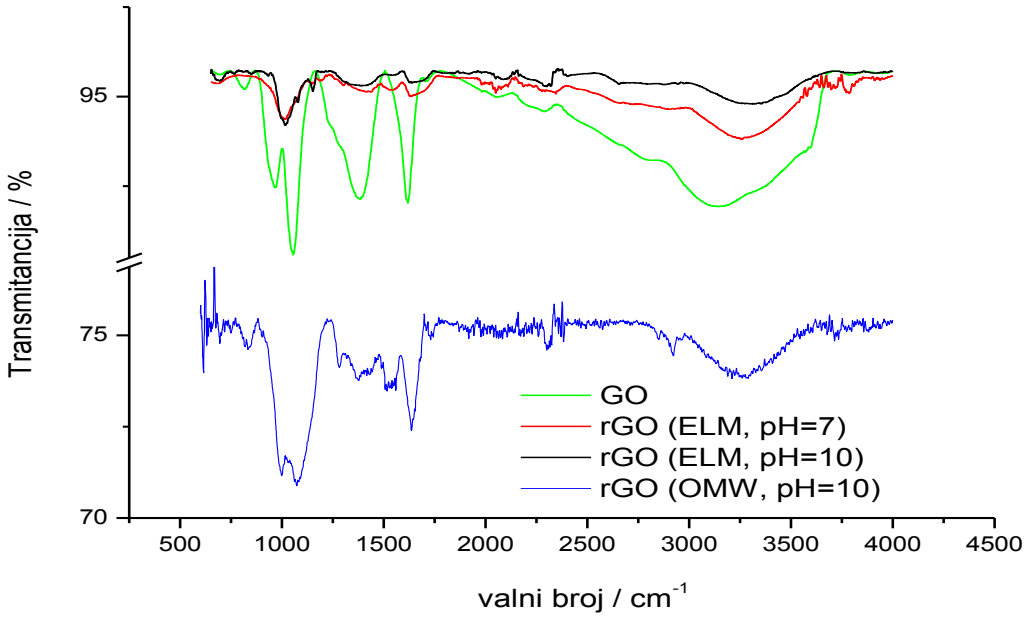
Slika 4.2.3.7. a) prikazuje Nyquistov dijagram za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO (ELM, pH=10) pri potencijalu 500 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljiva je polukružna ovisnost između imaginarne i realne komponente impedancije što karakterizira paralelni spoj kapaciteta i otpora. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.7. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i sastoji se od karakterističnih linearnih ovisnosti koje opisuju spoj kondenzatora i omskog otpora kod viših frekvencija. U području niskih frekvencija izražen je utjecaj otporne komponente koja je u paraleli s kapacitetom. Ovaj otpor vjerojatno je povezan s nehomogenosti nanesenog sloja i mogućim utjecajem podloge, u ovom slučaju Pt. Kapacitvno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 80˚,dok bi u slučaju idealnog kondenzatora on bio 90˚.



Slika 4.2.3.8. Prikaz EIS rezultata dobivenih za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO (OMW, pH=10) pri potencijalu 500 mV a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram

Slika 4.2.3.8. a) prikazuje Nyquistov dijagram za Pt elektrodu na koju je nanesen rGO (OMW, pH=10) pri potencijalu 500 mV. Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da se imaginarna komponenta impedancije mijenja značajnije od realne što je karakteristično za kondenzator. Bodeov dijagram na Slici 4.2.3.8. b) prikazuje ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji i sastoji se od dvije linearne ovisnosti, što nam govori da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Fazni kut također ukazuje na kapacitivno ponašanje jer se približava vrijednosti od 80˚,dok bi u slučaju idealnog kondenzatora on bio 90˚.

4.2.4 KARAKTERIZACIJA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM



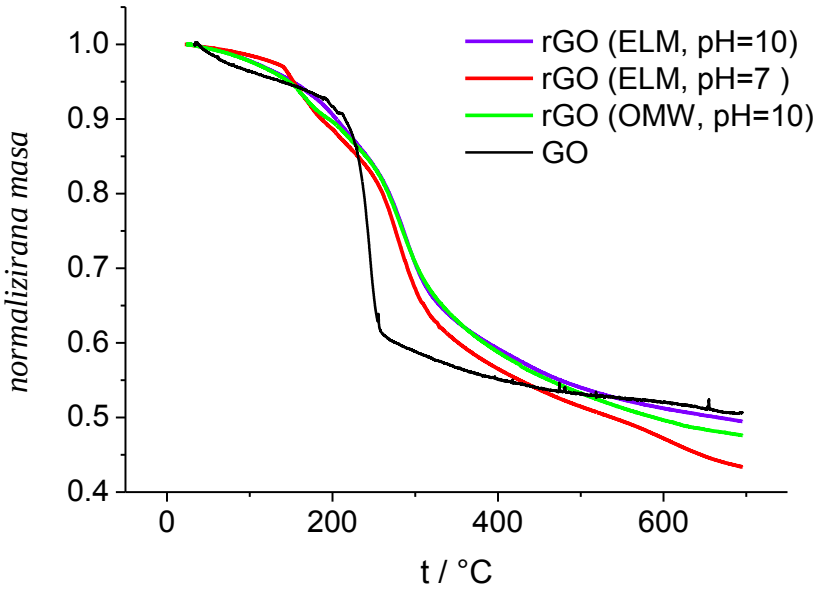
Slika 4.2.4.1. FTIR spektar za uzorak GO i razne uzorke rGO

Slika 4.2.4.1.(zelena krivulja) prikazuje FTIR spektar grafenova oksida u kojem vidimo više apsorpcijskih maksimuma. Široki apsorpcijski maksimum iznad 3000 cm^{-1} rezultat je rasteznih vibracije hidroksilne skupine (-OH). što ujedno dokazuje njezinu prisutnost. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za fenole, alkohole i vodu i najčešće se javlja u području od 3000 do 3650 cm^{-1}. Vrh pri 2822 cm^{-1} karakterističan je za simetrične i asimetrične metilne skupine (-CH_2), i takvi pikovi se javljaju u području 2800-3000 cm^{-1} Slabo izraženi pik na oko 1700-1720 cm^{-1} odgovara rateznim vibracijama karbonilne skupine (-C=O). Maksimumi oko 1600 cm^{-1} karakteristični su za rastezne vibracije C=C veza [37]. Vrh na 1284 cm^{-1} odgovara eterskoj skupini (-C-O-C). Rastezne vibracije –C-O veza uzrokuju apsorpcijske maksimume u obliku dubleta u području 950-1260 cm^{-1}. Karakteristični vrhovi za –C-O skupinu ukazuju na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO. Vrh na GO na 1380 cm^{-1} karakterističan je za etere.

Na Slici 4.2.4.1. (crvena,crna i plava krivulja) prikazani su karakteristični IR spektri rGO. Apsorpcijski maksimum na oko 3200 cm^{-1} karakterističan je za alkinilnu skupinu, tj. konjugiranu dvostruku vezu. Vrh pri 2879, odnosno 2924 cm^{-1} karakterističan je za simetrične

i asimetrične metilne skupine (-CH_2). Apsorpcijski maksimumi iznad 2000 cm^{-1} odnose se na vibracije (-C=O) u karboksilnim skupinama, dok vrhovi na manje od 2000 cm^{-1} rezultat su vibracija (-C=O) u karbonilnim skupinama. Vrh pri 1639, odnosno 1586 cm^{-1} rezultat je C=C rasteznih vibracija i može se javljati u području 1600-1550 cm^{-1} [36]. Vrhovi zabilježeni kod 1500-1550 cm-1 kod rGO odgovaraju C=C vezama unutar strukture O=C-Ar-C=O [36]. Vrh na 1387 cm^{-1} karakterističan je za etere, a vrh pri 1208, odnosno 1282 cm^{-1} odnosi se na aromatsku –C-O vezu. Vrhovi oko 1000 cm^{-1} odnose se na C-O vezu. Vrh zabilježen na 1420 cm^{-1} kod rGO odgovara deformacijskim vibracijama O-H veze.

4.2.5 KARAKTERIZACIJA TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM



Slika 4.2.5. Termogravimetrijska analiza za dobivene uzorke grafena pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u temperaturnom području od 25 °C do 800 °C

TGA analizom možemo odrediti gubitak vode, pa na Slici 4.2.5. vidimo da se oko 100˚C gubi voda kod sva tri uzorka, te da uzorak dobiven redukcijom s ELM-om pri pH=7 ima najmanji postotak vode. Pri 200˚C gube se kisikove funkcionalne skupine. Pri temperaturi oko 250-300˚C dolazi do pada mase. U inertnoj atmosferi dolazi do eliminacije kisika iz strukture grafena i pritom gubitka mase, pa termogravimetrijska analiza govori o količini kisika u

ispitivanom uzorku. Broj kisikovih skupina korelira s gubitkom mase. Konačni gubitak mase kod temperature 800˚C je 45-55% ovisno o uzorku. Dobiveni rezultat ukazuje da najmanje kisika sadrži rGO dobiven redukcijom s ELM-om pri pH=10.

4.2.6. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Metodom „Four point probe“ dobivene su vrijednosti otpora za uzorke rGO prema jednadžbama 3.8.1. i 3.8.2 . Također su izmjerene su debljine mjerenih filmova rGO.

Tablica. 4.2.6.Vrijednosti otpora, debljine sloja i električne provodnosti za rGO(ELM) pri pH=7 i 10, i rGO(OMW) pri pH=10

Uzorak	***R*/Ω**	***d*/ m**	**κ / S cm^{-1}**
rGO(ELM)7	3050	$6*10^{-5}$	1,206
rGO(ELM)10	1270	$3,3*10^{-5}$	5,265
rGO(OMW)10	247	$5,8*10^{-5}$	15,403

U Tablici 4.2.6. je vidljivo da je najveći otpor i najmanju električnu provodnost zabilježena kod uzorak rGO(ELM, pH=7), a najveću električnu provodnost ima uzorak rGO(OMW, pH=10).

5. RASPRAVA

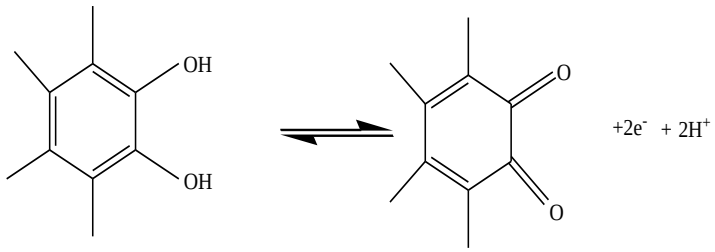
Grafen je dvodimenzionalni materijal s sp^2 hibridiziranim atomima ugljika koji zbog svojih iznimnih svojstava zaokuplja veliku pažnju znanstvenika. Ovisno o njegovoj konačnoj primjeni koriste se različiti postupci priprave kao što su kemijska depozicija parom (CVD), rastvaranje ugljikovih nanocijevčica, epitaksijalni rast na silicijevom karbidu (SiC), mikromehanička i eksfolijacija tekućom fazom te, naposlijetku, kemijska redukcija grafitova oksida. Primjenjuje se u razne svrhe kao što su senzori, optički transparentne elektrode, „pametni zasloni“, solarne ćelije, tranzistori, superkondenzatori i ostalo.[30]
U postupku dobivanja grafena iz grafita kemijskim putem najzahtjevniji korak je redukcija grafenova oksida (GO) pri čemu nastaje grafen odnosno reducirani grafenov oksid (rGO). Osnovni cilj tijekom procesa redukcije GO je ukloniti kisikove funkcionalne 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. Iz dosadašnjih ispitivanja je poznato da tijekom oksidacija prirodnog grafita nastaje monoslojna struktura GO dimenzija od 500 nm do 1500 nm [31]. U idealnim uvjetima tijekom procesa redukcije ne bi smjelo doći do aglomeracije nastalog rGO međutim u realnim uvjetima ovaj proces najčešće nije moguće izbjeći pa se pokušava smanjiti stupanj aglomeracije. U literaturi je pokazano da je moguće izolirati monosloj rGO.

Osim dobro poznatih reducensa poput hidrazin hidrata i natrij bor hidrida [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 fitoekstrakti kao ekonomski isplativija i ekološki prihvatljivija alternativa što je posebno značajno za masovniju proizvodnju rGO [2,8-11].

U ovom radu korišten je GO dobiven Hofmannovom metodom iz uzorka prirodnog grafita [32]. Strukturna analiza dobivenog GO detaljno je provedena u prethodnom radu [32, 33] korištenjem nizom metoda poput XPS, TGA, FT-IR spektroskopije i AFM metode. Pri tome je utvrđeno da su u procesu raslojavanja grafita dobiveni monoslojevi GO čije dimenzije se kreću od 500-1500 nm. Dobiveni uzorak sadrži veliki udio epoksidnih skupina te manji udio karbonilnih i karboksilnih skupina [31]. Redukcija GO provedena je korištenjem polifenolnih spojeva koji se nalaze u komercijalno dostupnom preparatu (ekstrakt lista masline, ELM) te polifenolnih spojeva sadržanih u vegetacijskoj vodi masline (OMW) generiranoj tijekom

proizvodnje maslinova ulja. Korišteni reducensi su ispitani metodom cikličke voltametrije, UV-VIS spektrofotometrije i FT-IR spektroskopije.

Ispitivanje metodom cikličke voltametrije provedeno je u puferima različitih pH vrijednosti. Naime pH vrijednost polifenolnih spojeva je blago kisela [34], a iz literature je poznato da se redukcija GO odvija olakšano kod povećane pH vrijednosti pa je potrebno odrediti optimalnu pH vrijednost kod koje će se provesti proces redukcije. Stoga je ispitano ponašanje polifenolnih spojeva kod raznih pH vrijednosti. Prilikom ispitivanja na cikličkom voltamogramu zabilježen je strujni vrh koji se može pripisati oksidaciji kateholne strukture u *o*-kinoidnu prema jednadžbi 5.1.



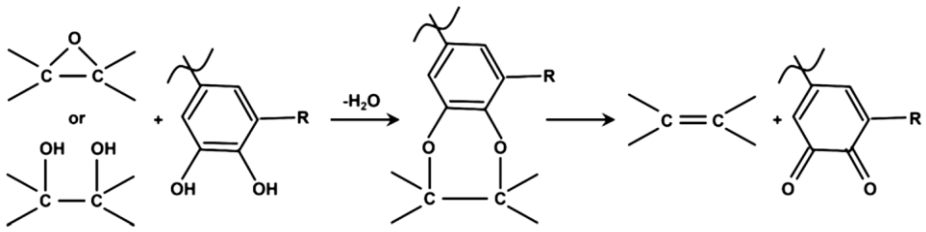
(5.1)

S obzirom da u redoks reakciji dolazi do izmjene protona za očekivati je da je redoks reakcija pH ovisna te da se s porastom pH vrijednosti [35] strujni vrh pomiče prema negativnijim vrijednostima potencijala što je i dobiveno za anodni strujni vrh. Međutim ispitivanje je također pokazalo da potencijal katodnog strujnog vrha ne ovisi o pH vrijednosti . Iz dobivenog rezultata se može zaključiti da je tijekom oksidacije fenolnih spojeva najvjerojatnije došlo do dimerizacije nastalog produkta i njegovog taloženja na elektrodu što u ovoj fazi istraživanja nije bilo moguće dokazati [18,35].

Tijekom ispitivanja otopina ELM-a i OMW-a UV-VIS apsorbancijom zabilježena su dva apsorpcijska maksimuma i to prvi kod 242 i 248 nm, a drugi kod 248 i 277 nm (**slika 4.1.2**.). Dobiveni apsorbancijski maksimumi karakteristični su za aromatske sustave te dokazuju prisutnost polifenolnih spojeva u otopini [19,34]. Usporedbom odziva otopine ELM-a i OMW-a može se zaključiti da su dobiveni slični odzivi što dokazuje da obje otopine sadrže slične polifenolne spojeve.

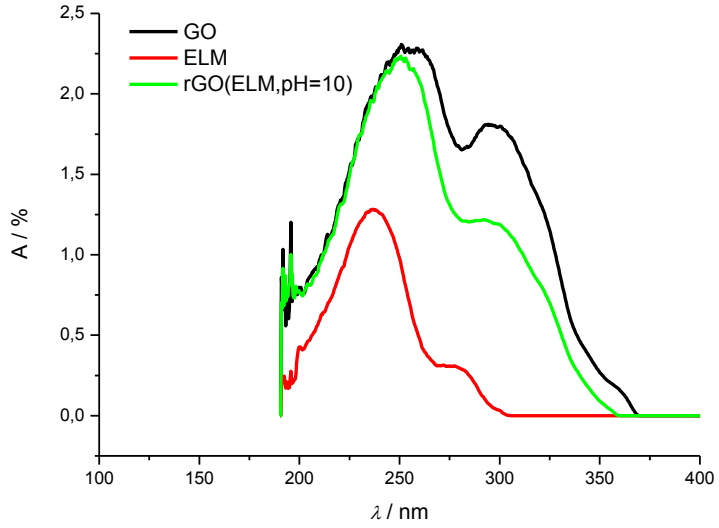
Provedena je i FTIR analiza polifenolnih spojeva izoliranih iz OMW i praha sadržanog u komercijalnoj kapsuli ELM-a (**slika 4.1.3**.). Dobiveni vrhovi ukazuju na postojanje karbonilnih skupina te prisustvo C-O veze karakteristične za etere, alkohole i karboksilne kiseline. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da uzorak sadrži polifenolne spojeva poput tirosola, hidroksitirosola i oleuropeina (**slika 2.4.2. i slika 2.4.3.**). Da sastav nije u potpunosti isti proizlazi iz toga što je za ELM vrh kod 1630 cm^{-1} manji u odnosu na vrh kod 1715 cm^{-1} dok je situacija kod OMW-a obrnuta.

Mehanizam redukcije GO poznat u literaturi uključuje redukciju epoksidne skupine s hidrazin hidratom [33] pa je prema navedenom mehanizmu moguće pretpostaviti da se redukcija u prisutnosti polifenolnih spojeva odvija prema slijedećem mehanizmu[36]:



(5.2.)

Tijekom redukcije GO uklanjaju se kisikove funkcionalne skupine te dolazi do regeneracije sp^2 hibridizacije kod ugljikovih atoma. Da je doista došlo do redukcije GO vizualno se uočava po promjeni boje otopine iz smeđe u crnu (**slika 3.3.2.2,slika 3.3.4.1., slika 3.3.4.3**., **slika 3.6.2.).** S obzirom da se uklanjaju kisikove funkcionalne skupine raste hidrofobnost uzorka te mu se smanjuje topivost u vodi uslijed čega se formiraju fino suspendirane čestice. Svojstva reakcijske smjese tijekom redukcije su praćena korištenjem UV-VIS spektrofotometrije. Da bi se doista dokazala djelotvornost ELM-a i OMW-a, provedeno je zagrijavanje otopine GO pri pH=10 bez dodatka ELM-a i OMW-a pri čemu nije došlo do značajnije promjene boje (**slika 3.3.1.1**.). Isto tako se pokazalo da uzorak izoliran iz navedene (**slika 3.6.2.**.) otopine pokazuje veću vrijednost otpora u odnosu na rGO uzorke. Također, uz pomoć dostupne instrumentacije nije bilo moguće izmjeriti otpor navedenog uzorka te odrediti električnu provodnost.



Slika 5.1. UV-VIS spektar za uzorke GO, ELM-a i rGO(ELM,pH=10)

Metodom UV-VIS apsorbancije zabilježeni su spektri za GO te za ELM (**slika 5.1**.). Iz UV-VIS spektra vidljivo je da sva tri uzorka pokazuju slična svojstva. Dobiveni rezultat je posljedica činjenice da se sva tri spoja sastoje od konjugiranih dvostrukih veza na kojima se nalaze kisikove funkcionalne skupine pa je korištenjem ove metode otežana detaljna kvalitativna analiza otopina. Ono što se uočava na **Slici 5.1** je da se ovisno o sastavu otopine mijenja odnos intenziteta dvaju vrhova sa sastavom otopine. Međutim, ova metoda može biti pogodna za praćenje koncentracije GO tijekom procesa redukcije. S obzirom da se koncentracija GO smanjuje s vremenom reakcije bilo bi za očekivati da UV-VIS spektri pokazuju smanjenje apsorbancije. Međutim, iz UV-VIS spektara zabilježenog tijekom redukcije GO (**slika 4.2.1.2.-4.2.1.5**) vidljivo je da apsorbancija najprije raste. Porast apsorbancije se može objasniti činjenicom da čestice formirane tijekom redukcije reflektiraju dio zračenja tako da otopina osim što apsorbira zračenje ona ga i reflektira te je umjesto smanjenja zabilježen porast apsorbancije. U kasnijoj fazi procesa čestice se talože ili udružuju, stoga se apsorbancija smanjuje. UV-VIS spektri prikazuju apsorpcijski maksimum na oko 240 nm što odgovara π-π^* prijelazima aromatskih C-C veza u grafenovu oksidu. Drugi apsorpcijski maksimum je formiran oko 300 nm i on odgovara prijelazima unutar kisikovih funkcionalnih skupina. U literaturi je pokazano da se prvi vrh tijekom redukcije pomiče prema većim valnim duljinama jer reducirani oblik GO ima nižu energiju π-π^* prijelazima. U ovom radu nije dobiveno takvo ponašanje i to najvjerojatnije jer se nakon

redukcije značajno smanjuje topivost rGO te se on izdvaja iz otopine u obliku sitnih dispergiranih čestica.
Da bi se utvrdio stupanj redukcije GO dobiveni uzorci rGO su okarakterizirani metodom FT-IR spektroskopije, provedena je TGA analiza te određena električna provodnost uzoraka.

Rezultati dobiveni korištenjem FTIR spektroskopije (**slika 4.2.4.1.**) ukazuju da korištenjem polifenolnih spojeva nije u potpunosti moguće ukloniti kisikove funkcionalne skupine što je u suglasnosti s TGA analizom. Da je doista došlo do djelomične redukcije GO kod uzoraka rGO može se zaključiti po tome što vrpca kod 1620 cm^{-1} postaje sve manje izražena dok intenzitet vrpce kod 1700 cm^{-1} sve više dolazi do izražaja. Vrpca kod 1620 cm^{-1} odgovara vibraciji skeleta koji sadrži C=C vezu povezanu s atomom kisika. Uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina navedena vibracija nije više izražena. Kod rGO javlja se dodatna vrpca, koja nije zabilježena kod GO, u području 1500-1550 cm^{-1} koja je povezana s vibracijama skeleta s nezasićenim vezama. Isto tako za slučaj rGO manje su izražene vrpce u području 1180-1440 cm^{-1} u odnosu kod GO. Dobiveni FT-IR spektar pokazuje da su u uzorku rGO (OMW, pH=10) zaostali polifenolni spojevi jer su izraženi vrhovi kod 2852 i 2953 cm^{-1} što je zabilježeno i kod OMW te vrh na 1630 cm^{-1} koji je također izražen kod OMW. U slučaju rGO (ELM) ne uočavaju se vrhovi koji su tipični samo za ELM, osim slabo izraženog vrha na 1150 cm^{-1}, pa se može zaključiti da je ELM nakon procesa redukcije u potpunosti uklonjen iz uzorka rGO.

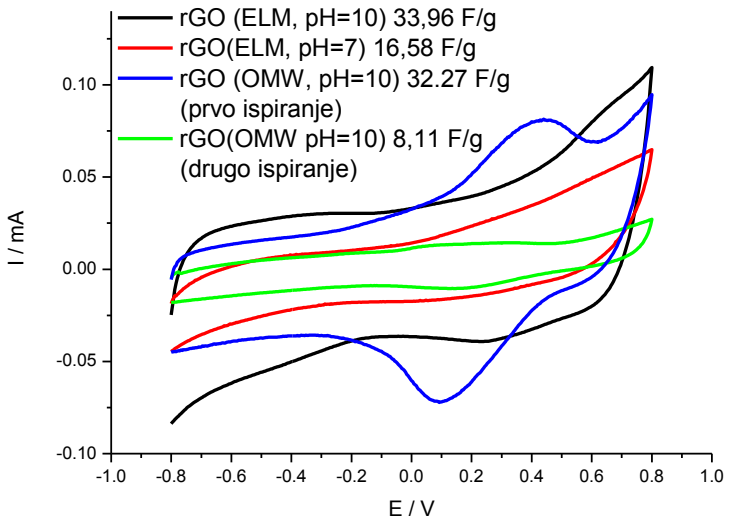
Dobiveni uzorci rGO ispitani su TGA analizom. U inertnoj atmosferi dolazi do eliminacije kisika iz strukture grafena i gubitka mase, pa TGA govori o količini kisika u ispitivanom uzorku. Broj kisikovih skupina korelira s gubitkom mase. Dobiveni rezultat pokazuje (**slika 4.2.5.**) da se količina kisika nije značajno uklonila u procesu redukcije međutim ponašanje GO i r GO je različito što ukazuje na razlike u strukturi materijala. Dobiveni rezultat također pokazuje da je najveće smanjenje mase zabilježeno kod rGO reduciranog s ELM kod pH=7, dok je najmanje smanjenje mase zabilježeno kod rGO reduciranog s ELM kod pH=10. Kod rGO reduciranog s OMW udio kisika je nešto veći u odnosu na rGO reduciran s ELM kod pH=10. Iz dobivenih rezultata se zaključuje da je proces uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina djelotvorniji kod veće vrijednosti pH. Dobiveni rezultat je u suglasnosti s dosadašnjim ispitivanjima gdje je pokazano da redukcija GO pH ovisna [35] **(slika 4.2.2.1.-4.2.2.9**.) Na veći stupanj redukcije utječe i porast antioksidativne moći polifenolnih spojeva koji raste s porastom pH vrijednosti [19]. Jedino nije u potpunosti jasan razlog zbog kojeg u

cikličkom voltamogramu za otopinu ELM i OMW kod pH vrijednosti >9 nije dobiven strujni vrh karakterističan za redoks par katehol/o-kinon (**Slika 4.1.1.1 i 4.1.1.2.).**

S ciljem da se potvrdi uspješnost redukcijskog procesa određena je električna provodnost uzoraka rGO metodom četiri točke (**tablica 4.2.6.1**.). Pri tome je dobiveno da najbolju električnu provodnost pokazuje rGO reduciran s OMW kod pH=10 (15,4 S cm^{-1}), dok najmanju električnu provodnost pokazuje uzorak reduciran s ELM kod pH=7 (1,2 S cm^{-1}). Uzorak koji je sadržavao najmanje kisika u svojoj strukturi pokazuje električnu provodnost od 5,3 S cm^{-1} što znači da iako je najviše kisika uklonjeno kod navedenog uzorka nije postignut najveći stupanj regeneracije sp^2 veza. Najveći stupanj regeneracije sp^2 veza je postignut prilikom redukcije GO s OMW.

Dobiveni uzorci su naneseni na elektrodu od staklastog ugljika te su provedena elektrokemijska ispitivanja s ciljem da se utvrde njihova kapacitivna svojstva. Pri tome je korištena metoda EIS i ciklička voltametrija.

Iz oblika cikličkog voltamograma može se zaključiti da je kod svih uzoraka rGO koji su reducirani s ELM dobivena konstantna struja s promjenom potencijala što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje bez karakterističnih strujnih vrhova (**slika 4.2.2.1.-4.2.2.9**.) . Kod potencijala iznad 0,4 V dolazi do blagog porasta struje što može biti posljedica redoks reakcije zaostalih kisikovih funkcionalnih skupina u grafenskoj strukturi što doprinosi ukupnom povećanju kapaciteta. U slučaju rGO reduciranog s OMW osim kapacitivnog ponašanja zabilježen je i strujni vrh koji je najvjerojatnije posljedica toga što su u uzorku zaostali polifenolni spojevi koji podliježu redoks reakciji u ispitivanom području potencijala. Da bi se uzorak dodatno pročistio provedeno naknadno ispiranje vodom nakon čega se odziv sloja značajno smanjio. S obzirom da ispiranje uključuje dodatno izlaganje uzorka vakuumu navedeni proces može dovesti do aglomeracije listova grafena i smanjenja aktivne površine. Zbog toga su dobivene znatno manje vrijednosti struje nakon dodatnog ispiranja. Da su polifenolni spojevi doista zaostali u uzorku rGO(OMW, pH=10) dodatno je potvrđeno metodom FT-IR spektroskopije.



Slika 5.2. Ciklički voltamogrami za različite uzorke rGO

Dobiveni rezultat na **Slici 5.2.** ukazuje da je kod uzoraka rGO dobiveno ponašanje karakteristično za reakciju nabijanja/izbijanja dvosloja što znači da ovaj uzorak pokazuje dobro kapacitivno ponašanje. Najbolje kapacitivno ponašanje dobiveno je za uzorak rGO (ELM, pH=10).

Iz cikličkog voltamograma moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta elektrode prema izrazu (5.3.) što je prikazano u **Tablicama 5.1.** i **5.2.**

$$C_s = \frac{\int_{E1}^{E2} I(E)dE}{2\mathrm{m}\,\nu\,(\mathrm{E1}-\mathrm{E2})} \qquad (5.3.)$$

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

Tablica 5.1. Ovisnost specifičnih kapaciteta o količini nanesene suspenzije

Uzorak	C_s/ F g^{-1}, GC elektroda, 2,5 µL	C_s/ F g^{-1}, pločasta elektroda, 10 µL	C_s/ F g^{-1}, pločasta elektroda, 20 µL
rGO(ELM,pH=7)	16,58	3,45	2,7
rGO(ELM,pH=10)	33,96	9,86	7,93
rGO(OMW,pH=10)	32,27	13,41	8,46

U **Tablici 5.1**. možemo vidjeti da se povećanjem nanesene količine suspenzije smanjuje specifični kapacitet. Najveći iznos kapaciteta je 33,96 F g^{-1} dobiven za uzorak rGO(ELM pH=10). Slična vrijednost kapaciteta je dobivena i za uzorak rGO (OMW, pH=10).

Tablica 5.2. Ovisnost specifičnih kapaciteta o brzini promjene potencijala

v /mV s^{-1}	C_s/ F g^{-1} rGO(ELM,pH=7)	C_s/ F g^{-1} rGO(ELM,pH=10)	C_s/ F g^{-1} rGO(OMW,pH=10)
10	13,467	22,42	34,40
20	11,048	23,35	33,68
50	8,77	23,83	38,49
100	5,44	19,50	29,55
200	3,84	15,68	24,01
500	2,42	9,59	16,21

Cikličkom voltametrijom provedeno je ispitivanje ovisnosti odziva, različito pripremljenih slojeva rGO, o brzini promjene potencijala (**Tablica 5.2**). 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 kao aktivni materijal.

EIS prikazana je kao Nyquistovi i Bodeovi dijagrami (**slika 4.2.3.1.-slika 4.2.3.8.**). Iz prikazanih ovisnosti možemo zaključiti da uzorci pokazuju uglavnom kapacitivno ponašanje. Kako je fazni kut iz Bodeovog dijagrama manji od 90˚ kapacitivno ponašanje uzoraka nije idealno. Uzrok takvom ponašanju moguće je povezati s nehomogenosti nanesenog sloja.

Kod svih mjerenja EIS-a uočena je prisutnost induktiviteta u području visokih frekvencija. Jedan od najčešćih uzroka pojave induktiviteta povezan je s međusobnim položajem između radne i referentne elektrode. [14]

6. ZAKLJUČAK

- Redukcija GO je uspješno provedena što je potvrđeno nizom metoda kao što su UV-VIS spektrofotometrija, FT-IR spektroskopija, TGA analiza te određivanjem električne provodnosti.
- Tijek redukcije praćen je UV-VIS spektrofotometrijom gdje pokazano da apsorbancija u početku raste zbog formiranja sitnih dispergiranih čestica rGO, a kasnije pada jer se smanjuje koncentracija GO što je ujedno dokaz da dolazi do redukcije GO
- Iz rezultata TGA analize se zaključuje da je proces uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina djelotvorniji kod veće vrijednosti pH.
- Najbolju električnu provodnost pokazuje rGO reduciran s OMW kod pH=10 (15,4 S cm^{-1}), dok najmanju električnu provodnost pokazuje uzorak reduciran s ELM kod pH=7 (1,2 S cm^{-1}). Uzorak koji je sadržavao najmanje kisika u svojoj strukturi rGO(ELM, pH=10) pokazuje električnu provodnost od 5,3 S cm^{-1} .
- FT-IR spektroskopija je također pokazala da je u procesu redukcije došlo do promjena u strukturi GO koje ukazuju na uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina.
- Elektrokemijska ispitivanja su ukazala na dobro kapacitivno ponašanje priređenih elektroda.
- Iz oblika cikličkog voltamograma može se zaključiti da je kod svih uzoraka rGO koji su reducirani s ELM dobivena konstantna struja s promjenom potencijala što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje. U slučaju rGO reduciranog s OMW osim kapacitivnog ponašanja zabilježen je i strujni vrh koji je najvjerojatnije posljedica toga što su u uzorku zaostali polifenolni spojevi koji podliježu redoks reakciji u ispitivanom području potencijala.
- Impedancijski spektri potvrđuju dobro kapacitivno ponašanje, a sustav se može opisati serijskim spojem kondenzatora i omskog otpora.
- Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da je najveći stupanj redukcije GO i najbolja kapacitivna svojstva rGO zabilježeni kad je redukcija provedena kod pH=10 dok vrsta reducensa nije značajno utjecala na svojstva rGO.

7. LITERATURA

[1] M. Jannathul Firdhouse, P.Lalitha, Phyto-reduction of graphene oxide using the aqueous extract of Eichhornia craspes Solms, Springerlink, Int Nano Lett (2014) 4:103–108

[2] X. Fan, W. Peng, Y.Li, W. Li, S.Wang, G.Zhang, F.Zhang, Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation, Advanced Materials 20 (2008) 4490-4493

[3] Korištenje interneta: https://scholarship.rice.edu/bitstream/handle/1911/64614/GAO-THESIS.pdf?sequence=1 (pristup: svibanj, 2016.)

[4] C. K. Chua, M. Pumera, Chemical Society Reviews 43 (2013) 291-312

[5] Korištenje interneta: http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044 (pristup: svibanj, 2016.)

[6] M. Bjelobradić, P. Vukić, Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripravu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora, Zagreb, 2015., str. 2-7., 27-29.

[7] C. Kiang Chua, M. Pumera , Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, Chemical Society Reviews 43 (2013) 236.

[8] O. Akhavan, M. Kalaee, Z. S. Alavi, S. M. A. Ghiasi, A. Esfandiar, , Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenol sinthe presence of iron for the reduction of graphene oxide, Sciverse Science direct, Carbon 50 (2012)3015–3025

[9] Y. Lei, Z. Tang, R. Liao, B. Guo, Hydrolysable Tannin as Enviromentally Friendly Reducer and Stablizer for Graphene Oxide, Green Chemistry 13 (2011) 1655-1658

[10] J. Park, J. Ahn, Y. Choi, Deoxidation of Graphene using Caffeic Acid, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 3 (2013) 468-470

[11] S.Thakur, N.Karak, Green reduction of graphene oxide by aqueous phyto extracts, Sciverse Science direct, Carbon 50 (2012) 5331–5339

[12] D. Li, R. B. Kaner, Graphene-Based Materials, Science 30 (2008) 1170-1171

[13] N. Šešelj, Priprava i karakterizacija kompozita MnO2/ugljikove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2013., str. 4-8., 66.

[14] K. Magdić, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodifiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda, doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2014.

[15] N.Šešelj, D.Sačer, M.Kraljić Roković, Karakterizacija pseudokapacitivnih svojstava kemijski priređenog MnO2 te kompozita MnO2/polipirol, Kemija u industriji 65 (2016) 127-136

[16] M. Kraljić Roković, Alternativni oblici energije, predavanja, FKIT, Sveučilište u Zagrebu

[17] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, Graphene nanosheets as electrode materials for electric double-layer capacitors, Electrochimica Acta 55 (2010) 4812-4819

[18] T. A. Enache, A. Amine, C. M. A. Brett, A. M. Oliviera-Brett, Virgin olive oil ortho-phenols electroanalytical quantification, Talanta 105 (2013) 179-186

[19] M. Andjelković, J. Van Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelare,C. Socaciu, M. Verloo, R. Verhe, Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups, Food Chemistry 98 (2006) 23-31

[20] Gallina-Toschi, L. Cerretani, A. Bendini, M. Bonoli-Carbognin, G. Lercker, Journal of Separation Science 28 (2005) 859–870

[21] Antioxidants in Olive Oil, 2014 Agbiolab

[22] A.Barberić, Polifenoli u sortnim maslinovim uljima iz Istre, Diplomski rad, Zagreb, 2006.,8-12

[23] I. Piljac, Elektroanalitičke metode, RMC,Zagreb,1995. 255-264

[24] A. Jukić, Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije, interna skripta, 2001.

[25] T. Gazivoda Kraljević:"Određivanje struktura organskih spojeva", interna skripta, 2015.

[26] Korištenje interneta: https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/Spektroskopija.pdf (pristup: lipanj, 2016.)

[27] J. Macan, Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, interna skripta, 2006., FKIT

[28] D. Ašperger, Instrumentalna analitička kemija, predavanje 12., 2015, FKIT.

[29] I. Škorić:"Molekulska spektroskopija", interna skripta, 2013/2014.

[30] T. J. Low , F. C. Walsh , M.H. Chakrabarti , M. A. Hashim , M. A. Hussain, Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications,, Carbon 54 (2013) 1–21

[31] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, Electrochimica Acta 193 (2016) 311-320

[32] V. Lukačević, Kemijski pristup procesu dobivanju grafena i karakterizacija dobivenog produkta, završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.

[33] S. Stankovich,, D. A. Dikin, R. D. Piner,, K. A. Kohlhaas ,A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu,S. Binh, T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon 45 (2007) 1558–1565

[34] K. Janžić, Optimalni parametri uklanjanja fenolnih spojeva iz otpadne vegetacijske vode maslina metodom elektrokoagulacije, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.

[35] S. Martinez , L. Valek , Z˘ . Petrovic, M. Metikoš-Huković, J. Piljac ,Catechin antioxidant action at various pH studied by cyclic voltammetry and PM3 semi-empirical calculations, Journal of Electroanalytical Chemistry 584 (2005) 92–99

[36] O. Akhavan, M. Kalaee, Z.S. Alavi, S.M.A. Ghiasi, A. Esfandiar, Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide, Carbon 50 (2012) 315-325

[37] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablice za određivanje sturkture organskih spojeva spektroskopskim metodama, SKTH / Kemija u industriji, Zagreb, 1982.

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Matea Vrdoljak
Adresa: Bolnička cesta 96, Zagreb
Telefon: 098 9611 956
E-mail: mvrdoljak@fkit.hr
Datum i mjesto rođenja: 30.travnja.1992., Zagreb

Rođena sam 30. travnja, 1992. godine u Zagrebu. Školovanje sam započela 1999. godine u OŠ „Stenjevec“, u istoimenom zagrebačkom naselju. Godine 2007. upisujem se u 1. razred Opće gimnazije Lucijana Vranjanina u Zagrebu. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja sudjelovala sam na brojnim natjecanjima iz kemije i matematike. Nakon završene srednje škole, koju završavam s odličnim uspjehom, nakon položene Državne mature, 2011. godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. U sklopu stručne prakse koju sam odrađivala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, radila sam u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju gdje sam upoznala rad s termoluminiscentnim dozimetrima. Završni rad s temom „Određivanje utjecaja veterinarskih farmaceutika na mikroorganizme“ odradila sam na Zavodu za analitičku kemiju pod mentorstvom izv.prof.dr.sc.Danijele Ašperger. Za vrijeme eksperimentalnog rada surađivala sam sa Zavodom za industrijsku ekologiju gdje sam odradila dio završnog rada. Na posljednoj godini preddiplomskog studija radila sam kao demonstrator iz kolegija Opća i anorganska kemija. Nakon redovno završenog preddiplomskog studija, kojeg završavam s vrlo dobrim uspjehom (4,0), 2014. godine upisujem diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena organska kemija, kojeg završavam s odličnim uspjehom (4,9). Na posljednoj godini diplomskog studija radila sam kao demostrator iz kolegija Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo. Diplomski rad pod temom „Određivanje kapacitivnih svojstava grafena dobivenog uporabom ekološki prihvatljivih reducensa“ odradila sam na Zavodu za elektrokemiju pod mentorstvom doc.dr.sc. Marijane Kraljić Roković. Tijekom fakultetskog obrazovanja stekla sam dobre komunikacijske vještine u radu sa studentima. Od stranih jezika koristim se engleskim i njemačkim u govoru i pismu. U radu na računalu koristim Microsoft Word, Excel, PowerPoint te programske pakete Mathematica, Matlab, Scientist, Origin i Visual Minteq.