

# Primjena kompozita grafenski hidrogel/ispredena vlakna u superkondenzatorima

---

Kranjčec, Roko

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:111433>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-08**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Roko Kranjčec

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Roko Kranjčec

**PRIMJENA KOMPOZITA GRAFENSKI  
HIDROGEL/ISPREDENA VLAKNA U  
SUPERKONDENZATORIMA**

DIPLOMSKI RAD

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

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

doc. dr. sc. Jozefina Katić

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2019.

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

*Zahvaljujem se dr.sc. Željki Petrović što nam je osigurala ispredena vlakna, liofilizirala uzorke i provela ispitivanje SEM metodom na Zavodu za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković.*

*Zahvaljujem se mag.appl.chem. Magdaleni Kralj za provedena XRD mjerenja na Zavodu za fizičku kemiju, Instituta Ruđer Bošković.*

*Zahvaljujem se mag. appl. chem. Dajana Mikić sa Zavoda za elektrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, za provedena FT-IR mjerenja i ispitivanja SEM metodom.*

*Zahvaljujemo se mag. ing. cheming. Roku Blažicu sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, za provedena FT-IR mjerenja.*

*Također se zahvaljujem cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnom društvu tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

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

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bila je hidrotermalna sinteza kompozitnog materijala grafen/ispredena vlakna. Od ispredenih vlakana u ovom radu su korištena vlakna željezovog oksida ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i polimerna polivinilpirildona (PVP). Navedena vlakna koristila su se kako bi se poboljšala struktura hidrogela, tj. njegova mehanička stabilnost i elastičnost.

Suspenzija grafenovog oksida (GO), masene koncentracije  $\gamma=4 \text{ mg mL}^{-1}$ , priređena je modificiranom Hummersovom metodom. Redukcija GO provedena je hidrotermalnim postupkom potpomognutim ekstraktom lista masline (ELM) pri  $120^\circ\text{C}$ . Dobiveni hidrogelovi okarakterizirani su metodama rendgenske difrakcijske spektroskopije (XRD), infracrvene molekulske spektroskopije s Furierovim transformacijama (FTIR) i elektronskom pretražnom mikroskopijom (SEM). Ispiranje hidrogelova od organskih nečistoća i zaostalih fenola pratilo se metodom UV/Vis spektroskopije.

Strujni kolektori korištene u ovom radu bile su Ni-pločice. Superkondenzatori su ispitani metodama cikličke voltametrije (CV), kronopotencimetrije (CP) i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ispitivanje metodom CV provedeno je u granici napona od 0 do 1,2 V, kod različitih brzina promjene potencijala. Metodom kronopotencimetrije je provedeno ispitivanje punjenja/pražnjenja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa uz struju u granicama od 1,2 do 2,2 A  $\text{g}^{-1}$ .

Kompozitni hidrogel grafen/ispredena vlakna *rGO-4-Fe* pokazao je najbolja svojstva. Na SEM mikrografijama vidljiva su vlakna ugrađena u strukturu hidrogela, a elektrokemijskim metodama su dobivene najviše vrijednosti kapaciteta, snage i energije superkondenzatora *rGO-4-Fe*. Superkondenzator koji je sadržavao kompozit sa polimernim PVP vlaknima također je pokazao veće kapacitete u usporedbi sa čistim hidrogelom sintetiziranim pri istoj pH vrijednosti.

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

## ABSTRACT

The objective of this research was the hydrothermal synthesis of composite material graphene / spun fibres. The iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and polymer polyvinylpyridyl (PVP) fibres were used in this work. The fibres were used in order to improve the structure of the hydrogel, i.e. its mechanical stability and elasticity.

Graphene oxide (GO) suspension was prepared by modified Hummers method and mass concentration was  $\gamma = 4 \text{ mg mL}^{-1}$ . Reduction of GO was carried out by a hydrothermal process assisted by olive leaf extract (ELM). at 120 °C. The obtained hydrogels are characterized by X-ray diffraction spectra (XRD), infrared molecular spectroscopy with Fourier transformations (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). ELM was removed from hydrogels by a multiple water exchange. In order to determine the amount of ELM within the hydrogel the exchanged water was characterised by UV/Vis spectroscopy.

The current collectors used in this work were Ni-sheets. Supercapacitors were characterized by using cyclic voltammetry (CV), chronopotensometry (CP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). CV was carried out within the voltage range from 0 to 1.2 V, at different scan rates. Charging / discharging test of supercapacitors was carried out by 1000 cycles and current density within the range of 1.2 to 2.2 A g<sup>-1</sup>.

The composite hydrogel *rGO-4-Fe* showed the best properties. SEM micrographs indicated that fibres were embedded within the hydrogel structure. Electrochemical methods revealed that the supercapacitor *rGO-4-Fe* had the highest specific capacitance value, specific power and specific energy. The supercapacitor with composite containing PVP fibres also showed higher specific capacitance value compared to pure hydrogel synthesized at the same pH value.

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

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Grafit.....	3
2.2. Grafitov oksid .....	4
2.3. Grafenov oksid.....	5
2.4. Reducirani grafenov oksid .....	7
2.5. Metode redukcije .....	7
2.5.1. Termalna redukcija.....	7
2.5.2. Kemijska redukcija.....	8
2.5.3. Elektrokemijska redukcija.....	8
2.5.4. Hidrotermalna redukcija.....	9
2.6. Hidrotermalna sinteza .....	9
2.7. Hidrogel .....	11
2.8. Elektroispredanje .....	13
2.9. Polivinilpirilidon (PVP) .....	16
2.10. Superkondenzatori .....	17
2.11. Fenoli prisutni u maslini .....	18
2.12. Metode ispitivanja.....	20
2.12.1. Ciklička voltometrija .....	20
2.12.2. Kronopotencimetrija .....	22
2.12.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	23
2.13. Spektroskopske i mikroskopske metode.....	26
2.13.1. Infracrvena spektroskopija s fourierovom transformacijom (FTIR) .....	26
2.13.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	27
2.13.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	28
3. EKSPRIMENTALNI DIO .....	29
3.1. Sinteza grafena.....	29
3.1.1. Modificirana Hummersova metoda oksidacije grafita .....	29
3.2. Hidrotermalna redukcija grafenova oksida .....	32
3.3. Izrada superkondenzatora iz dobivenih hidrogelova .....	33
3.4. Elektrokemijska ispitivanja superkondenzatora.....	35
4. REZULTATI.....	37

4.1.	Spektroskopske metode karakterizacije uzorka grafenskih hidrogelova rGO-2, rGO-3 i rGO-4 .....	37
4.1.1.	UV/Vis spektroskopija .....	37
4.1.2.	Rendgenska difrakcijska analiza .....	37
4.1.3.	Infracrvena spektroskopija sa fourierovim transformacijama .....	38
4.1.4.	Pretražna elektronska mikroskopija .....	40
4.2.	Elektrokemijske metode karakterizacije superkondenzatora s uzorcima grafenskih hidrogelova rGO-2, rGO-3 i rGO-4.....	41
4.2.1.	Uzorak Grafenskog hidrogela rGO-2 .....	41
4.2.1.1.	Ciklička voltamertija .....	41
4.2.1.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	42
4.2.1.3.	Kronopotencimetrija .....	43
4.2.2.	Uzorak grafenskog hidrogela rGO-3 .....	43
4.2.2.1.	Ciklička voltamertija .....	43
4.2.2.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	45
4.2.2.3.	Kronopotencimetrija .....	45
4.2.3.	Uzorak grafenskog hidrogela rGO-4 .....	46
4.2.3.1.	Ciklička voltamertija .....	46
4.2.3.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	47
4.2.3.3.	Kronopotencimetrija .....	48
4.3.	Elektrokemijske metode karakterizacije superkondenzatora s uzorcima kompozita rGO-4-Fe i rGO-4-PVP.....	49
4.3.1.	Uzorak kompozita rGO-4-Fe .....	49
4.3.1.1.	Ciklička voltamertija .....	49
4.3.1.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	50
4.3.1.3.	Kronopotencimetrija .....	51
4.3.2.	Uzorak kompozita rGO-4-PVP .....	51
4.3.2.1.	Ciklička voltamertija .....	51
4.3.2.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	52
4.3.2.3.	Kronopotencimetrija .....	53
5.	DISKUSIJA.....	55
6.	ZAKLJUČAK.....	61
7.	LITERATURA.....	62



## 1. UVOD

Otkrivanjem stabilnog dvodimenzionalnog materijala, grafena, koji se odlikuje odličnim električnim i mehaničkim svojstvima otvorilo se novo znanstveno područje. Ono se bavi njegovom sintezom i primjenom.

Vrsta grafita i sama metoda dobivanja grafena značajno utječu na strukturalna i fizikalno-kemijska svojstva grafena. Optimiranjem parametara sinteze moguće je prirediti materijal odgovarajućih svojstava za ciljane primjene. Metode koje se najčešće koriste su mehaničko raslojavanje grafita, sinteza grafena iz prekursora u plinovitom stanju na Ni ili Cu (CVD proces), epitaksijalni rast na SiC te kemijska sinteza iz otopine uz grafit kao prekursor. Od navedenih metoda jedino kemijska sinteza iz otopine nudi mogućnost sinteze dovoljno velikih količina produkta za primjenu u elektrokemijskim izvorima energije. [1] Prvi korak u sintezi grafena je oksidacija grafita, pri čemu nastaje grafitov oksid. Raslojavanjem grafitova oksida dobiva se grafenov oksid (GO), koji sadrži kisikove funkcionalne skupine kovalentno vezane na bazu i rubove. Zbog prisutnosti defekata unutar strukture, za razliku od grafena, GO nije vodljivi materijal. Sinteza grafena odvija se procesom redukcije GO.

Od poznatih metoda, kemijska sinteza nudi najjednostavniju mogućnost masovne proizvodnje grafena, no najčešće korišteni reducensi, poput metalnih hidrida i hidrazin-hidrata. Osim što su vrlo dobri reducensi, u isto vrijeme su toksični pa se javlja potreba za korištenjem alternativnih metoda i reducensa. [2] Kontinuirano se javlja potreba za jeftinijim i manje toksičnim ("zelenim") reducensima, kao što je ekstrakt lista masline. [3,4]

Jedna od mnogobrojnih primjena grafenskih materijala je korištenje u elektrokemijskim izvorima energije u koje spadaju galvanski članci, superkondenzatori i gorivni članci. Posebno je značajna njegova primjena u superkondenzatorima, gdje grafen osigurava veliku specifičnu površinu i dobru električnu provodnost. [5]

Svrha ovog eksperimentalnog rada bila je prirediti kompozitni hidrogel grafen/ispredena vlakna hidrotermalnom sintezom. Za redukciju GO korišten je ekološki prihvatljiviji reducens, ekstrakta lista masline. Nakon sinteze ispitana su kapacitivna i morfološka svojstva hidrogela. Proces redukcije proveden je pri različitim pH vrijednostima (pH=2, 3 i 4). Svojstva superkondenzatora su ispitana metodom cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i kronopotencijometrije. Uzorci hidrogelova okarakterizirani su i FT-IR

spektroskopijom, rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i snimljeni pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

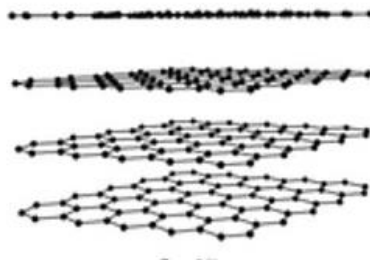
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Grafit

Ugljik, najlakši element 14. skupine periodnog sustava elemenata zasigurno je najsvestraniji i najzanimljiviji element s obzirom na svojstva materijala i brojnih oblika i faza u kojima se pojavljuje. Prirodna čvrsta stanja ugljika kao što su ugljen ili grafit, poznati su još od davnina. Industrijskom revolucijom u Europi, prije otprilike dva stoljeća, počinje iskorištavanje rudnika ugljena koje rezultira brojnim primjenama grafitnih oblika. [6]

Priroda kemijskih veza između susjednih atom ugljika vrlo je zanimljiva. Elektronska konfiguracija ugljika vodi do nekoliko vrsta kovalentnih veza. [6] Struktura grafita (*Slika 2.1.*) razlikuje se od dijamantne strukture utoliko što je kod grafita svaki atom ugljika povezan s tri susjedna C-atoma. To znači da kod grafita postoji  $sp^2$ -hibridizacija kod koje tri hibridne orbitale leže u ravnini pod kutom od  $120^\circ$ . Time nastaju goleme lisnate molekule koje su međusobno povezane slabim van der Waalsovima silama. Udaljenost između C-atoma u jednom listu iznosi 0,142 nm, a između dva lista 0,340 nm.

Grafit je mekana čvrsta tvar s visokim talištem, mutnim metalnim sjajem i dobrom električnom vodljivošću. Mekoća grafita pripisuje se slabim van der Waalsovima vezama između pojedinačnih listova, što omogućuje susjednim slojevima da se kliču jedan preko drugoga. Visoko talište se objašnjava jakim kovalentnim vezama između atoma u jednom sloju, što otežava stvaranje nereda potrebnog za taljenje. Metalni sjaj i električna vodljivost povezuju se s pokretljivim delokaliziranim  $\pi$ -elektronima. [2] Različite vrste grafita kao što su prirodni ljuskasti grafit, žilni grafit, amorfni grafit, sintetski grafit, itd. pokazuju prilično različita svojstva. [3] Sintetski grafit koristi se u proizvodima gdje je iznimno potreban čist materijal, a dobiva se zagrijavanjem različitih organskih tvari kao što su nafta i ugljen na temperaturama u rasponu  $2500-3000^\circ\text{C}$ . Kod ovih visokih temperatura uklanjaju se svi hlapivi sastojci. Grafit ostaje vezan poput listova u kristaličnu strukturu. Čistoća sintetskog grafita ide preko 99% ugljika. [4]



*Slika 2.1.* Struktura grafita [5]

## 2.2. Grafitov oksid

Interes za grafitnim oksidom nedavno je narastao zbog prepoznavanja njegovog potencijala kao polaznog materijala za proizvodnju dvodimenzionalnih listova grafita u velikim razmjerima.

Grafitov oksid prvi je put sintetiziran 1859. godine obradom grafita (jeftin polazni materijal) s  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i od tada se koriste varijacije ove oksidativne metode. U većini slučajeva zadržana je planarna struktura grafita s povećanjem interplanarnog razmaka s  $3,4 \text{ \AA}$  (interplanarni razmak u grafitu) do vrijednosti od najmanje  $6,0 \text{ \AA}$ . Proces oksidacije može nastaviti do  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$  ali za njihovu proizvodnju koristi se primarni grafit.[6]

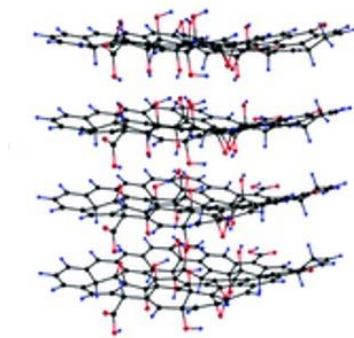
Na *slici* 2.2. prikazane su još neke najčešće korištene metode oksidacije grafita. Brodieva, Staudenmeierova i Hoffmanova metoda koriste  $\text{KClO}_3$  kao oksidacijsko sredstvo, dok novije razvijene Hummersova metoda i Tourova metoda koriste  $\text{KMnO}_4$ . Bitno je istaknuti da kloratne sinteze rezultiraju izdvajanjem toksičnih plinova u koje spadaju  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  te eksplozivnog plina  $\text{ClO}_2$ . [7]

Grafitov oksid lako formira stabilne koloidne disperzije tankih listova u vodi. Može se hidrofobirati pomoću n-alkilamonijevih kationa što rezultira lamelarnom strukturom čija se veličina može kontrolirati podešavanjem sastava otapala. Tretiranje grafitovog oksida organskim izocijanatima stvara se materijal koji lako formira stabilnu disperziju u polarnim aprotičnim otapalima i u kojima onda spontano dolazi do raslojavanja u pojedinačne listove grafitnog oksida debljine  $\sim 1 \text{ nm}$ . Brzim zagrijavanjem također dolazi do raslojavanja grafitovog oksida. Potrebna je brzina zagrijavanja veća od  $2000 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  tijekom 30 s.

OKSIDACIJA GRAFITA → GRAFITOV OKSID								
BRODIE (1859.)		STAUDENMAIER (1898.)		HOFMANN (1937.)		HUMMERS (1958.)		TOUROV (2010.)
HNO <sub>3</sub> , > 90%, KClO <sub>3</sub>		HNO <sub>3</sub> , > 90%, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., KClO <sub>3</sub>		HNO <sub>3</sub> , >65%, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., KClO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., NaNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konc., H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , konc., KMnO <sub>4</sub>

*Slika 2.2.* Metode sinteze grafitovog oksida iz grafita [2]

Na grafenske listove u grafitovom oksidu vezane su razne vrste funkcionalnih skupina (*Slika 2.3.*). Postoje mnogi NMR i infracrveni spektri te elektronski difrakcijski spektri koji dokazuju prisutnost COOH, OH i CO skupine na rubovima listova, a bazni dio ravnine prekriven je uglavnom epoksidnim i -OH funkcionalnim skupinama. Ovi oksidirani slojevi mogu biti raslojeni u vodi pod ultrazvukom. Ako raslojeni listovi sadrže samo jedan ili nekoliko slojeva ugljikovih atoma, kao što je grafen, ti listovi se nazivaju grafenov oksid (GO).[6,8]



*Slika 2.3.* Struktura grafitovog oksida [5]

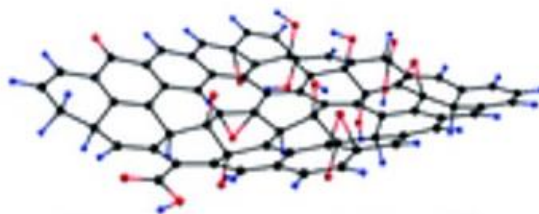
### 2.3. Grafenov oksid

Glavna razlika između grafitovog i grafenovog oksida je broj slojeva. Grafitov oksid je višeslojan, dok grafenov oksid može biti monoslojan ili se može sastojati od nekoliko slojeva. [8]

Jedna od prednosti grafenova oksida u odnosu na grafen je njegova topivost u vodi i nekim drugim otapalima zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina. To svojstvo je bitno za izradu polimernih kompozita na bazi grafena. Kao što je spomenuto kod grafitovog oksida, u grafenovom oksidu najčešće su prisutne hidroksilne i epoksidne funkcionalne skupine koje su prikazane na slici 2.4.. Osim njih, još su prisutne karbonilne skupine, od kojih su karboksilne skupine na rubu listova i organski karbonilni defekti unutar listova. Nedavna nuklearna magnetska rezonancija (NMR) pokazala je prisutnost 5- i 6-članih laktola na periferiji grafitnih pločica, te estera i tercijarnih alkohola na površini, iako su epoksidne i alkoholne skupine na ravnini još uvijek dominantne. [9,3]

GO je hidrofilni slojeviti materijal i može lako biti raslojen na stukturu sa svega par listova pomoću ultrazvuka u vodi, tvoreći stabilnu disperznu otopinu mono-slojevitih listova takozvanog GO. Analiza u kojoj je korišten mikroskop atomskih sila pokazala da aproksimirana debljina sloja iznosi 1 nm. Teorija predviđa debljinu sloja od 0,78 nm, ali se dodatna debljina može pripisati vezanim grupama kisika na obje strane lista GO. [11]

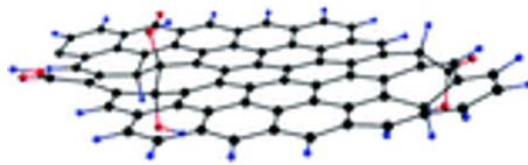
Različite funkcijske skupine kisika prisutne u rGO i GO remete  $\pi$  konjugaciju, što daje nepovoljni elektronski učinak. Vodljivost takvih materijala značajno se smanjuje u usporedbi s čistim grafenom bez defekata. Smanjenje električne provodnosti nije poželjno u mnogim primjenama, uključujući skladištenje energije ili elektrokatalize. S druge strane, skupine kisika kao što su karbonilne, hidroksilne i karboksilne osiguravaju mjesta za kemijsku modifikaciju grafena s različitim funkcionalnim molekulama što omogućuje preciznu kontrolu svojstava novih materijala. [7]



**Slika 2.4.** Struktura grafenovog oksida [5]

## 2.4.Reducirani grafenov oksid

Glavna svrha redukcije je prevođenje GO u reducirani oblik rGO (*Slika 2.5.*) pri čemu se uklanjaju kisikove funkcionalnih skupine i strukturni defekti te dolazi do djelomične regeneracije  $sp^2$  domena. [7] Proces redukcije grafenova oksida može značajno promijeniti svojstva materijala. Kisikove skupine i dalje ostaju u većoj ili manjoj mjeri prisutne u dobivenom produktu, pa se tako uglavnom uspješno uklanjaju epoksidne i hidroksilne skupine u ravnini, dok se druge skupine prisutne na rubovima ili područjima s defektima te skupinama poput karboksilnih, karbonilnih i esterskih znatno slabije uklanjaju. [8] Stoga, redukcijom suspenzije hidrofilnog GO on prelazi u hidrofobni rGO, tvoreći stabilnu disperznu otopinu mono-slojevitih listova. rGO je vodljiv ali pokazuje znatno manju vodljivost u usporedbi s mehanički raslojenim grafenom. Predlaže se da se transport elektrona u rGO odvija tako da elektroni preskaču različite udaljenosti između neoksidiranih otoka na listu grafena. [11]



*Slika 2.5.* Struktura rGO [5]

## 2.5. Metode redukcije

### 2.5.1. Termalna redukcija

Grafenov oksid može se reducirati toplinskom obradom. U navedenom procesu uslijed brzog zagrijavanja ( $>2000^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) dolazi do raslojavanja grafitovog oksida u grafen. Mehanizam raslojavanja temelji se na naglom razvijanju plinova CO ili  $\text{CO}_2$  između slojeva grafena tijekom brzog zagrijavanja grafitovog oksida koji stvaraju veliki pritisak između naslaganih slojeva. Plinovi nastaju kao posljedica redukcije GO u inertnoj atmosferi, a količina plina ovisi o količini kisikovih funkcionalnih skupina. Tlak od 40 MPa se generira na  $300^{\circ}\text{C}$ , a 130 MPa na  $1000^{\circ}\text{C}$ .

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

Foto redukcija može se napraviti jednim bljeskom ( $<1$  cm) iz ksenonske lampe kao što postoji na kameri. Fotoenergija koju zrači bljeskalica postavljena u blizini grafena ( $<2$  mm;  $1 \text{ J cm}^{-2}$ ) može osigurati 9 puta više energije u odnosu na termalnu energiju potrebnu za grijanje grafenovog oksida (debljine  $1 \mu\text{m}$ ) preko  $100^\circ\text{C}$  što bi trebalo biti dovoljno za izazivanje deoksigenacije te postizanje većeg stupnja redukcije grafenova oksida. [3]

### **2.5.2. Kemijska redukcija**

Redukciju GO moguće je provesti i korištenjem kemijskih reagensa. Uglavnom se reakcije provode kod sobne ili blago povišene temperature i zbog toga nije potrebna posebna aparatura i atmosfera poput one kod termalne redukcije. Ova metoda pogodna za postupke masovne proizvodnje grafena zbog niže cijene i jednostavnije izvedbe.

Jedan od prvih reagensa bio je hidrazin koji je prihvaćen kao pogodan postupak za redukciju GO. Dodatkom tekućeg reagensa vodenoj disperziji GO rezultira nastajanjem slojeva grafena koji su skloni aglomeraciji zbog povećanja hidrofobnosti. Dodatkom sredstava za disperziju ili amonijaka radi stvaranja negativnog naboja na rGO slojevima sprečava se aglomeracija rGO.

Natrij bor tetrahidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) pokazuje bolje redukcijsko svojstvo nego hidrazin. Pokazuje reaktivnost s vodom koja je u većini slučajeva otapalo za raslojavanje i disperziju GO. Najučinkovitije reducira karbonilne skupine, a nešto lošije reducira epoksidne i karboksilne kiseline, dok hidroksilne skupine zaostaju nakon redukcije.

Askorbinska kiselina, vitamin C je redukcijski reagens koji se smatra idealnom zamjenom za hidrazin. Veliku prednost vitaminu C daje činjenica da je netoksičan nasuprot hidrazinu i ima veću kemijsku stabilnost u kontaktu s vodom u usporedbi sa  $\text{NaBH}_4$ . Nakon redukcije ne dolazi do aglomeracije rGO listova do koje inače dolazi u slučaju korištenja hidrazina.

### **2.5.3. Elektrokemijska redukcija**

Elektrokemijska metoda redukcije omogućuje lakši, brži, ekonomski i ekološki povoljan put do proizvodnje željene kvalitete grafenskih materijala. Može biti najbolji izbor metode redukcije jer je elektron "zeleni", ekološki prihvatljiv redukcijski agens koji se lako kreće kroz vodljiv materijal pod utjecajem električnog polja. Osim toga, elektrokemijska redukcija može



se provoditi pri sobnoj temperaturi, čak i pri niskim temperaturama, što omogućuje pripremanje rGO u prisustvu materijala osjetljivih na temperaturu.[2]

Elektrokemijska redukcija GO izvodi se u elektrokemijskoj ćeliji u prisustvu vodene otopine pufera. Do reakcije redukcije dolazi izmjenom elektrona na površini elektrode. Time se izbjegava upotreba agresivnih redukcijskih sredstva. Tanki film rGO se taloži na podlogu (ITO, metalna ili grafitna elektroda) nakon što se narine određeni potencijal.[3]

#### **2.5.4. Hidrotermalna redukcija**

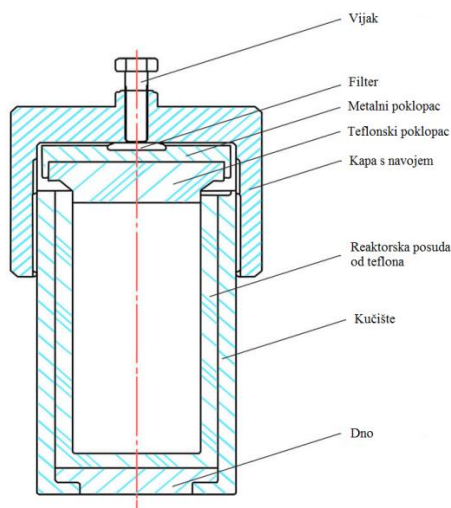
U slučaju kad se reakcija redukcije provodi u vodenom mediju kod povišene temperature naziva se hidrotermalna redukcija. Proces se odvija u hidrotermalnom zatvorenom reaktoru, tako da otapalo uslijed povećanja tlaka može biti zagrijano na temperaturu iznad temperature ključanja. Pregrijana, superkritična voda može imati ulogu redukcijskog sredstva. Njezina fizikalno-kemijska svojstva mogu se promijeniti promjenom temperature i tlaka što može djelovati katalitički na heterolitička cijepanja veza u vodi. Pokazano je da se ovom metodom uklanjaju funkcionalne kisikove skupine i oporavlja aromatska struktura čime je smanjena kontaminacija konačnog produkta s nusproduktima prisutnim u otopini, a uz to proces je jednostavan i jeftin te primjenjiv u industriji. Praćenjem pritiska i temperature u autoklavu omogućava kontrolu udjela kisikovih funkcionalnih skupina i defekata u strukturi. [7,3] Hidrotermalna redukcija smatra se zelenim izborom u usporedbi sa redukcijom zasnovanom na hidrazinu.[13]

#### **2.6. Hidrotermalna sinteza**

Redukcija GO kod termalne sinteze odvija se u inertnoj atmosferi pri temperaturama od 200 do 2000 °C. Tijekom redukcije dolazi do potpunog uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina, međutim neizbježna su strukturna oštećenja do kojih dolazi zbog reakcija u kojima se uklanja dio ugljikovih atoma. Hidrotermalna atmosfera može promicati grafitizaciju amorfno ugljika i inducira oporavak  $\pi$  konjugacije. Tijekom sinteze voda je na temperaturi višoj od temperature vrelišta uz povišeni pritisak. Do razvoja autogenog tlaka dolazi zbog zagrijavanja vode u ograničenom volumenu, gdje se mijenja mikrookoliš reakcije. Ova metoda omogućuje kontrolu nad topljivosti, reaktivnosti i selektivnosti što je gotovo nemoguće s uobičajenim metodama. U slučaju kad se kao otapalo koristi voda metoda se

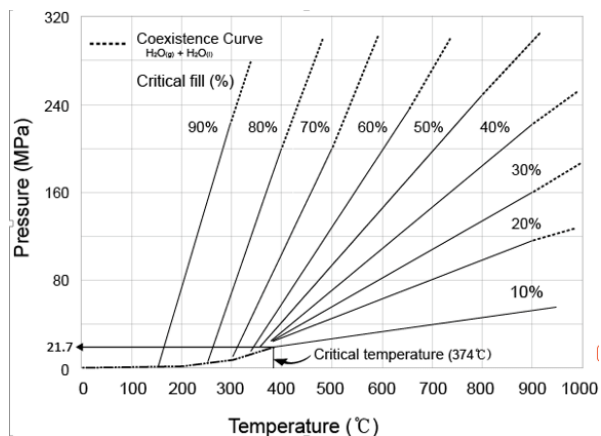
naziva hidrotermalna, a kad se koristi neko drugo otapalo naziva se solvotermalna. Ako su temperatura ili tlak sustava ispod kritične temperature ili tlaka razmatranog otapala, proces djeluje u podkritičnim uvjetima. Ako su temperatura ili tlak sustava iznad temperature ili pritiska otapala, proces djeluje u superkritičnim uvjetima.

Autoklav (*Slika 2.6.*) je zatvoreni spremnik koji sadrži reakcijsku komoru od inoxa obloženu teflonom i u njemu se odvija hidrotermalna sinteza. Spremnik može izdržati temperaturu do 250°C i tlak 15 MPa, ovisno o proizvođaču. Neke od prednosti su ekološka prihvatljivost koja proizlazi iz nemogućnosti onečišćenja zbog zatvorenog sustava i mogućnost sintetiziranja dimenzije, morfologije i kontroliranja faze nanočestica. Isto tako, kao prednost se može smatrati i mogućnost praćenja tijekom reakcije u autoklavu.



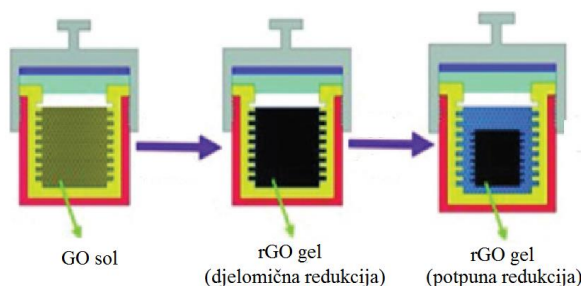
**Slika 2.6.** Autoklav za hidrotermalnu sintezu [14]

Hidrotermalni proces je najčešće korišten i najviše istražen solvotermalni proces zbog svoje veze s geološkim fenomenima, sintetiziranja hidrosiliranih materijala, uvjeta niske temperature i zelene kemije. Ovim procesom se upravlja fizikalno kemijskim svojstvima otapala koja su povezana sa temperaturom i tlakom te imaju ključnu ulogu u kontroli reakcije. *Slika 2.7.* pokazuje ovisnost tlaka o funkciji temperature u autoklavu ovisno o postotku vode. Pritisak se može kontrolirati funkcijom temperature i volumena vode. Visoki volumen otapala može stvoriti visoki tlak čak pri niskoj temperaturi u istom spremniku.



**Slika 2.7.** Ovisnost tlaka o temperaturi za različite volumene vode u autoklavu [13]

Voda je najčešće otapalo koje se koristi za sintezu grafena. Ionski produkt vode iznosi 10-11 pri 250 °C, stoga voda u rasponu od 100-250 °C, djeluje kao izvor  $H^+$  iona, analogno na kiseline u kataliziranoj dehidraciji alkohola i protonira hidroksilne/karboksilne skupine GO nakon čega slijedi dehidratacija GO što rezultira reduciranim GO. [15]

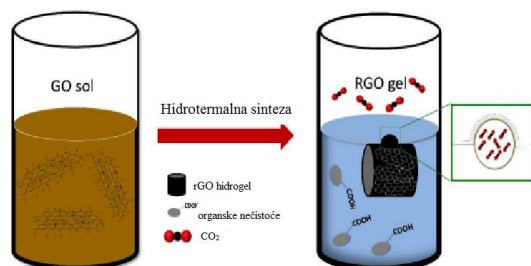


**Slika 2.17.** Nastajanje hidrogela u autoklavu [10]

## 2.7. Hidrogel

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

faza rGO listova iz otopine i nastaje hidrogel. Specifični su i po tome što omogućuju brz pristup elektrolita na površinu elektroda za formiranje dvoslojnog kapaciteta.



*Slika 2.8.* Grafenskihidrogel [16]

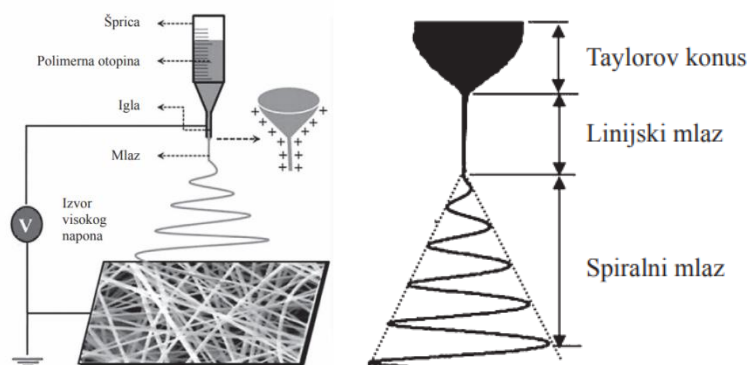
Kada je koncentracija otopine GO veća od  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  i postignuti su uvjeti hidrotermalne redukcije, spontano dolazi do redukcije GO i formiraju se hidrogelovi u obliku spužve. Međutim, pri niskoj koncentraciji GO vjerojatnosti interakcija između  $\pi$ - $\pi$  veza su teže. Posljedično tomu, rGO listovi se formiraju u obliku praha. Ustanovljeno je da hidrogelovi sadrže 2.6 % grafena i 97.4% vode, električne vodljivosti  $5 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ . pH suspenzije GO važan je parametar hidrotermalnog procesa. Kod alkalnog pH (pH=10), listovi GO su negativno nabijeni i međusobno se odbijaju. Kako redukcija napreduje, većina karboksilnih skupina je uklonjena, a Van der Waalsove sile nadilaze elektrostatske odbojne snage i dolazi do agregacije. Rezultat toga je povećanje vodljivosti, gustoće i kompaktnosti grafenskih struktura. Višak pH (pH>10) dovodi do smanjenja stupnja ionizacije što uzrokuje grublju površinu hidrogela i smanjenje električne provodnosti. Kod kiselog pH, karboksilne skupine su protonirane. [15]

Nusprodukti, kao što je  $\text{CO}_2$  su ključni za razumijevanje redukcije GO i formiranje hidrogelova. Velika količina  $\text{CO}_2$  dovodi do zarobljavanja mjehurića  $\text{CO}_2$  unutar hidrogela koji čine unutar njega makroskopske praznine. Kako bi se kontrolirala količina  $\text{CO}_2$  koji nastaje dodaje se amonijak u prekursor suspenziju GO kako bi došlo do apsorbiranja  $\text{CO}_2$  i pretvaranja u  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dodavanje amonijaka također nam omogućuje pripremu grafenskih hidrogelova pri različitim pH vrijednostima. Hidrogelovi nastali uz dodatak amonijaka sadrže manju količinu makroskopskih praznina te se bolje reduciraju, ali pokazuju nižu električnu vodljivost nego oni pripremljeni pri kiselom pH. [16]

## 2.8. Elektroispredanje

Posljednjih desetljeća zanimanje znanstvenika diljem svijeta za tehniku elektroispredanja u stalnom je porastu. Razlog tome je mogućnost dobivanja jedinstvenih svojstva materijala načinjenih od nanovlakana međusobno isprepletenih u strukturu visoke poroznosti. Zbog velike specifične površine, velike poroznosti, povezanosti pora, mogućnosti kontrole morfologije vlakana te mogućnosti ispredanja raznovrsnih materijala, elektroispredeni materijali imaju široku primjenu u područjima: pohrane energije, senzora, filtracije, zaštitnog tekstila, katalizatora, bioinženjerstva tkiva, prijenosu i oslobađanju funkcionalnih komponenti i sl.

Postupak ispredanja s trenutnim stvrdnjavanjem filamenata omogućava proizvodnju finih filamenata iz polimerne otopine nakon brzog isparavanja otapala zbog temperature veće od točke vrenja otapala i naglog pada tlaka kada otopina prolazi kroz mlaznicu.



**Slika 2.9. a)** Osnovna izvedba uređaja za elektroispredanje i **b)** Najčešća konfiguracija uređaja za elektroispredanje

Osnovna izvedba uređaja za elektroispredanje uključuje: posudu s polimernom otopinom (najčešće šprica), mlaznicu (najčešće igla ravnog vrha) povezanu s izvorom visokog napona i kolektor vlakana povezan s drugim polom električnog polja (*Slika 2.9.a*). Kada se polimerna otopina podvrgne električnom polju, oblikuje se kapljica koja se nabija električnim nabojem na površini. S povećanjem intenziteta električnog polja dolazi do deformacije prvotne kapljice, te istežanje u obliku Taylorovog konusa. Razlika naboja između polimerne otopine i suprotne elektrode rezultira silom suprotnoj sili površinske napetosti fluida. Kako se sila suprotna sili površinske napetosti povećava, te postaje veća od nje, mlaz polimerne otopine se isteže i postaje nestabilan. Gibanjem električki nabijenog mlaza dolazi do isparavanja otapala,

te oblikovanja vlakna. Prije konačnog oblikovanja nanovlakna polimerna otopina prolazi nekoliko faza (*Slika 2.9.b*):

1. Istezanje kapljice i oblikovanje Taylorovog konusa;
2. Oblikovanje linijskog mlaza – stabilna faza;
3. Oblikovanje spiralnog mlaza – destabilizacija;
4. Stvrđavanje, oblikovanje vlakana

Čimbenici u postupku elektroispredanja od ključne su važnosti za izgled dobivenih vlakana. Njihovim variranjem moguće je dobiti vlakna različitog promjera i morfologije. Promjeri mogu varirati od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, dok sama vlakna mogu biti: jednolika i glatka, porozna, spljoštena, slična vrpci, granata, spiralna i sl. Tri su skupine čimbenika u elektroispredanju:

- a) Čimbenici polimerne otopine:
  - prosječna relativna molekulska masa polimera,
  - koncentracija i viskoznost polimerne otopine,
  - površinska napetost,
  - elektrovodljivost otopine,
  - karakteristike otapala;
- b) Procesni čimbenici:
  - električni napon,
  - brzina toka polimerne otopine,
  - udaljenost između vrha mlaznice i kolektora;
- c) Čimbenici okoline:
  - vlaga,
  - temperatura.

### **Čimbenici polimerne otopine**

Prosječna relativna molekulska masa polimera određuje koncentraciju i viskoznost polimerne otopine. Manja molekulska masa polimera zahtijeva pripremu otopine veće koncentracije i obrnuto. Koncentracija i viskoznost polimerne otopine u direktnoj su vezi. S povećanjem koncentracije ili viskoznosti polimerne otopine raste i promjer elektroispredanih vlakana.

Osim što koncentracija utječe na promjer pokazalo se da je i u direktnoj vezi s nastajanjem deformacija po duljini vlakna kao i s promjenom njihovog oblika.

Dodatkom ionske soli u polimernu otopinu povećava se njena elektrovodljivost, a rezultira elektroispredanjem tanjih i jednoličnijih vlakana. Razlog tome su ioni koji povećavaju gustoću električnih naboja mlaza, što pak povećava silu koja djeluje na istezanje mlaza. Ovisno o vrsti soli, vlakna mogu biti većeg ili manjeg promjera. Soli s manjim atomskim polumjerom imaju veću gustoću naboja pa time i veću mobilnost, što rezultira i većim istezanjem mlaza.

Kao što je već navedeno, istezanje mlaza polimerne otopine počinje u trenutku kada elektrostatska sila postane veća od sile površinske napetosti. Veća površinska napetost rezultira destabilizacijom mlaza tijekom elektroispredanja ili pojavom isprekidanog mlaza ili kapljica u slučaju niske viskoznosti otopine. Dodatkom površinski aktivnih tvari i s povećanjem njihove koncentracije smanjuje se površinska napetost i oblikuju se jednolika tanja vlakna bez deformacija.

### **Procesni čimbenici**

Među procesnim čimbenicima najutjecajniji je električni napon. Općenito, veći napon uzrokuje veće istezanje mlaza, brže isparavanje otapala i smanjenje promjera vlakana zbog veće količine naboja na površini polimerne otopine. Međutim, neka istraživanja su pokazala da se s povećanjem napona povećava i protok otopine pa se time povećava i promjer vlakana. Iznad određene kritične vrijednosti napona nastaju deformacije (npr. zadebljanja ili grudice) pa s povećanjem napona dolazi do povećanja broja deformacije po duljini vlakana. Druga istraživanja su pokazala suprotan efekt, zbog povećanja Coulumbove sile koja uzrokuje veće istezanje mlaza, a time i nestanak deformacija.

Brzina toka polimerne otopine u jedinici vremena mora biti optimalna za napon na kojem se oblikuje stabilan Taylorov stožac. S povećanjem brzine toka mlaza, izbacuje se veća količina otopine, a time se povećava i promjer vlakana. Velika brzina toka mlaza također rezultira i deformacijama po duljini vlakna ili sljepljivanjem vlakana zbog nedovoljnog vremena za isparavanja otapala. Kada je udaljenost mlaznice od kolektora vlakana premala, dolazi do nastanka debljih i deformiranih vlakana. Kod premale udaljenosti povećava se intenzitet električnog polja, što dovodi do destabilizacije mlaza, tj. stvaranja deformacija po duljini vlakana.

## Čimbenici okoline

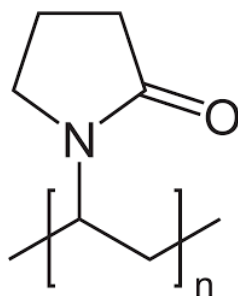
Temperatura utječe na povećanje brzine isparavanja otapala kao i na smanjenje viskoznosti otopine. S povećanom temperaturom povećava se i istežanje mlaza te se u konačnici oblikuju vlakna s manjim promjerom. S promjenom vlage u zraku dolazi do promjene promjera vlakana kao i do promjene izgleda površine vlakana u smislu nastanka pora. Općenito, s povećanjem vlage smanjuje se promjer vlakana i povećava se veličina pora na površini, međutim kod jako visoke vlage zabilježen je i suprotan efekt. [17]

### 2.9. Polivinilpirilidon (PVP)

Polivinilpirilidon (PVP) je glomazan, netoksičan, ne-ionski polimer s C=O, vC–N i CH<sub>2</sub> funkcionalnim skupinama koji se naširoko koriste u sintezi nanočestica. PVP molekula sadrži jako hidrofilnu komponentu (pirolidonska skupina) i značajnu hidrofobnu skupinu, alkilnu skupinu. Voda i mnoge druge nevodene kapljevine su izvrsna otapala za PVP, kao rezultat visoko polarne amidne skupine unutar pirolidonskog prstena i nepolarnih metilenskih i metinskih skupina. PVP je veliki stabilizator koji sprječava agregaciju nanočestica preko odbojnih sila koje proizlaze iz njegovih hidrofobnih ugljikovih lanaca i međusobnog djelovanja (učinak steričke prepreke).

PVP se često koristi kao sredstvo za kontrolu oblika. Potiče rast specifičnih kristalnih oblika o kojima se raspravlja kao o funkcija klase materijala.

Važna značajka PVP je postojanje karbonilnih kisika koji mogu tvoriti vodikovu vezu s molekulama otapala. PVP je izuzetno stabilan polimer, s inertna fizikalno-kemijskim svojstva u širokom rasponu pH vrijednosti. v[18]

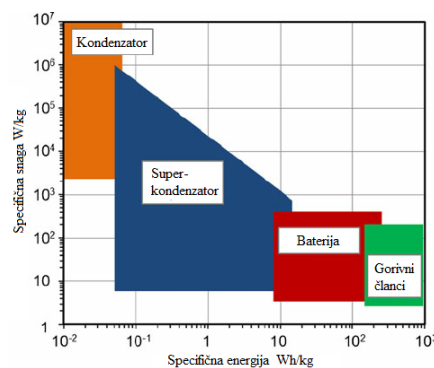


*Slika 2.10.* Struktura polivinilpirilidona [19]



## 2.10. Superkondenzatori

Superkondenzator (ili ultrakondenzator) jest kondenzator iznimno visokog kapaciteta. Usporedbe radi, konvencionalni kondenzatori postižu kapacitete od nekoliko  $\mu\text{F}$ , dok za radno područje napona 1,2 V superkondenzator može postići kapacitet reda veličine 10000 F. Također u odnosu na njih imaju 10 do 100 puta veću količinu energije po jedinici mase ili volumena. Mogu se napuniti ili isprazniti mnogo brže od punjivih baterija kao i izdržati veći broj ciklusa punjenja/praznjenja od istih. Međutim, da bi superkondenzator posjedovao istu količinu energije kao i baterija mora biti do deset puta veći. Na taj način superkondenzatori predstavljaju svojevrsni "most" po karakteristikama specifične snage i energije između elektrolitičkih kondenzatora i punjivih baterija što je prikazano u Ragone-ovom dijagramu na slici 2.11.. Neka od područja primjene su potrošačka elektronika, elektronika za stabilizaciju napona, pomoćni izvori energije, hibridna i električna vozila, vjetroturbine i fotonaponski sustavi, rasvjeta, tramvaji, vlakovi, radni strojevi i alati. [3,16]



Slika 2.11. Ragoneov dijagram [20]

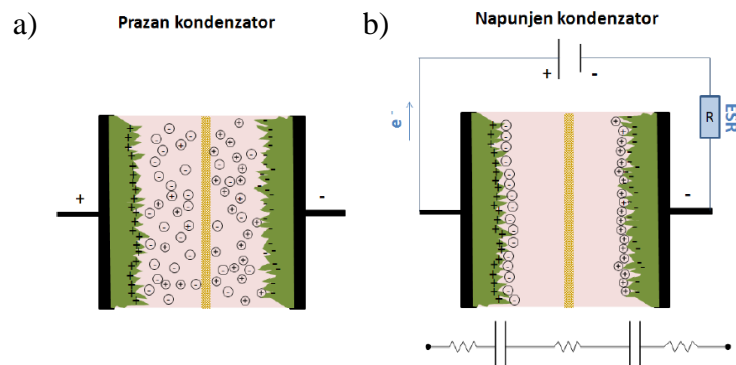
Superkondenzatori se sastoje od: dvije elektrode koje su uronjene u elektrolit, a separator se nalazi između elektroda kako ne bi došlo do kratkog spoja. Elektrode su izrađene od vodljivog materijala velike specifične površine. Najčešće korišteni materijali za izradu superkondenzatora su ugljični materijali koji dosežu visoke vrijednosti specifične površine i do  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a uz to su velike poroznosti, dobre elektrokemijske stabilnosti i dobre elektronske provodnosti. Sve to im osigurava visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta. U ovu grupu materijala spadaju aktivirani ugljik, aerogelovi ugljika, hidrogelovi, vlakna, nanocijevi i grafen. Površina elektrodnih materijala kod superkondenzatora mnogo je veća od onih koji se koriste kod baterija. [7,21]

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

Kada se elektroda polarizira primijenjenim naponom, dolazi do formiranja elektrokemijskog dvosloja kao što je to prikazano na *slici 2.12.b*) kojeg karakterizira određeni kapacitet,  $C / F$ :

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

Tijekom postupka pražnjenja, ioni elektrolita se otpuštaju iz elektrokemijskog dvostrukog sloja kao što je prikazano na *slici 2.12.a*). Takva elektrostatska pohrana ne dovodi do strukturnih promjena u materijalu elektroda što rezultira većom stabilnošću materijala tijekom cikliranja, većim gustoćama snage ali rezultira smanjenom gustoćom energije.



**Slika 2.12. a)** Shematski prikaz nenabijenog, i **b)** nabijenog superkondenzatora

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

Kombinacijom različitih aktivnih materijala mogu se dobiti simetrične i asimetrične izvedbe kondenzatora. Simetrični kondenzator čine dvije elektrode s istim aktivnim materijalima. Kondenzator koji se sastoji od elektroda na kojima se nalaze različiti aktivni materijali poznat je kao asimetrični kondenzator. Kombinacija različitih materijala je bitna kako bi se postigli što viši naponi uređaja.[7]

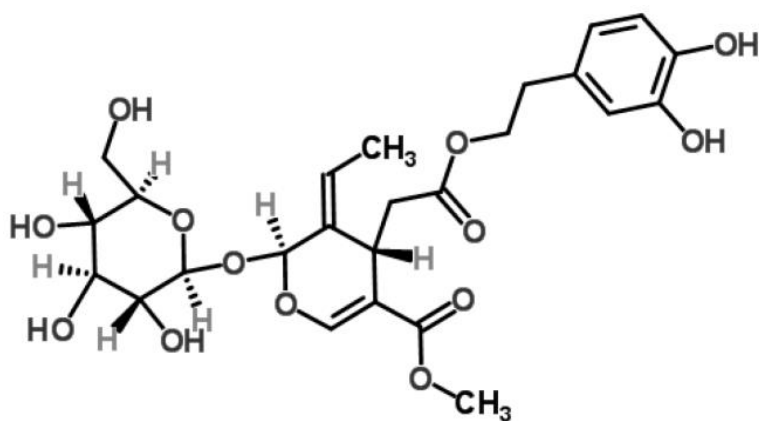
## 2.11. Fenoli prisutni u maslini

Organski spojevi, vrlo rašireni u prirodi, koji imaju hidroksilnu grupu (-OH) direktno vezanu na atom ugljika benzenskog prstena nazivaju se fenoli. Dakle, to su aromatski spojevi s

jednom ili više hidroksilnih skupina. Iako i alkoholi imaju hidroksilnu grupu, njihova kemijska svojstva se razlikuju od fenola, pa su zato i zasebna grupa. Kemijska struktura fenola osigurava im niski potencijal oksidacije. Vrsta spoja i broj hidroksilne skupine određuju antioksidativno djelovanje. Dokazano je da najvišu antioksidativnu aktivnost pokazuju spojevi koji sadrže *orto*-difenol, dok najmanju pokazuju spojevi s jednom hidroksilnom skupinom. [22,23,24]

Fenoli su grupa spojeva u koju se ubrajaju flavonoidi, sekoiridoidi, fenolne kiseline i alkoholi te lignani. Neophodni su za rast biljke te ih biljka proizvodi kako bi se zaštitila od nametnika. Od svih uljarica, plodovi maslina su najbogatiji fenolnim tvarima, koje se većinom nalaze u tzv. vegetacijskoj vodi ploda. Osim u plodu, fenoli se nalaze i u lišću masline. Fenolni spojevi imaju dugu povijest znanstvenih istraživanja, a ipak još uvijek privlače znatne istraživačke napore. Studija koja istražuje nusprodukte tijekom obrade maslinovog ulja provedeni su zbog sve većih dokaza njihova dvostrukog prirodnog značaja. Prepoznati su kao antioksidansi u hrani ali i ekološki zagađivači. [25,26]

List masline je bogat i jeftin izvor fenolnih spojeva koji mogu biti izolirani i korišteni za proizvodnju zdravih proizvoda. Skupina fenola koja je zastupljena u lišću masline su sekoiridi koji pripadaju grupi OleaEuropea koju karakterizira prisutnost elenolne kiseline u glikozidnom ili aglikonskom obliku. Oleuropein (*Slika 2.13.*) je molekula koja je odgovorna za karakterističan gorak okus ujedno je najčešća fenolna komponenta u maslinovom lišću, sjemenu, pulpi (do 14% suhe mase). Oleuropein je glikozidni ester hidroksitirozola i elenolne kiseline. [27,28]

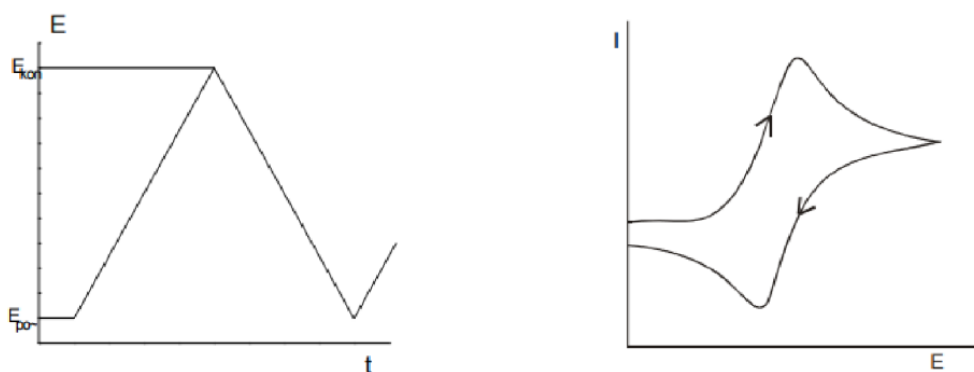


*Slika 2.13.* Struktura oleuropeina

## 2.12. Metode ispitivanja

### 2.12.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenjivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala,  $E_{\text{poč}}$ , do konačnog potencijala,  $E_{\text{kon}}$ , i natrag (Slika 2.14.a)). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (Slika 2.14.b)), elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja.



Slika 2.14. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine: reverzibilni procesi, ireverzibilni procesi i kvazireverzibilni procesi.

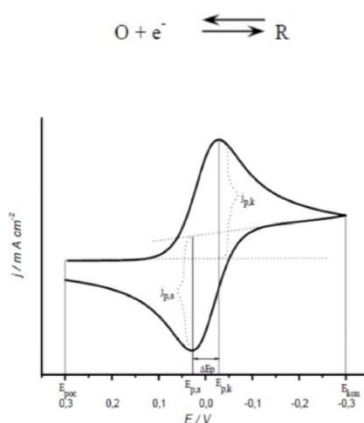
Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija:

Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije  $[O]$  i  $[R]$  pokoravaju Nernstovoj jednadžbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta  $[O]$  prema površini elektrode i brzini difuzije produkta  $[R]$  od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod procesa oksidacije na početku, tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste ( $E^\circ$ ),

kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha (*jednadžba 2.2.*).

$$E^{\circ} = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.2.)$$

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na *slici 2.15.* Nakon što je postignut konačni potencijal,  $E_{kon}$ , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodi proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. [29]



**Slika 2.15.** Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

## Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji

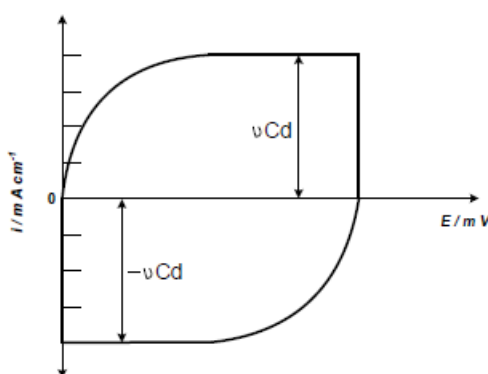
Kada u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit je druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja,  $C_{dl}$ . Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode prikazan je sljedećom jednačinom:

$$Q_{dl} = C_{dl} * E \quad (2.3.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$\frac{dq}{dt} = I = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (2.4.)$$

Kod linearne promjene potencijala dobivena struja će biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (*Slika 2.16.*). [30]



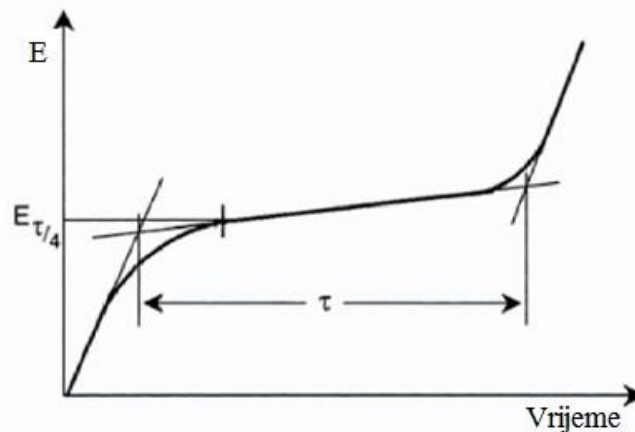
*Slika 2.16.* Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode koja se ponaša kao kondenzator

### 2.12.2. Kronopotencijometrija

U kronopotencijometriji (CP), napon je električna varijabla koja je kontrolirana putem galvanostata dok se prati promjena potencijala radne elektrode s vremenom.

Kada se kontrolirani napon pusti kroz elektrokemijsku ćeliju, između radne i pomoćne elektrode, odmah se drastično mijenja potencijal radne elektrode kako raste napon na

međupovršini elektroda-otopina do postizanja određene vrijednosti na kojoj počinje elektroliza elektroaktivne komponente u otopini. Ako je elektroaktivna vrsta u otopini prisutna u oksidiranom stanju ona će s početkom elektrolize prelaziti u reducirani oblik i njena koncentracija na površini elektrode će padati. U istom trenutku formirat će se reducirani produkt i njegova koncentracija će rasti. To će prouzročiti relativno sporu promjenu potencijala elektrode sve dok koncentracija oksidirane tvari ne padne na nulu. Kad koncentracija na površini elektrode padne na nulu mijenja se potencijal kao što je prikazano na slici 2.17.. [31]



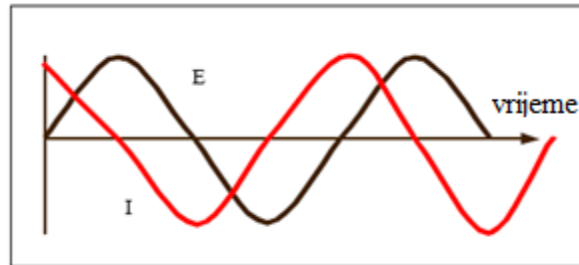
Slika 2.17. Signal odziva potenciometrijskog mjerenja

### 2.12.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Impedancijska mjerenja koriste kao pobudu izmjenične signale male amplitude u širokom području frekvencija. Mnogi procesi koji se odvijaju na površinama mogu dovesti fazni kut pobude u odnosu na odziv. U EIS mjerenjima sinusni val izmjeničnog napona s veličinom ( $E_0$ ) i frekvencijom ( $f$ ) se obično koristi kao ulaz. Izlaz se bilježi kao naponski odziv s veličinom  $E(f)$  i faznim kutom  $f(f)$  u odnosu na struju. Omjer između napona  $E(f)$  i struje  $I(t)$  naziva se impedancija  $Z(f)$ , koja je kompleksna veličina sastavljena od realne komponente ( $Z_r$ ) i imaginarne komponente ( $Z_i$ ). [32]

$$Z(f) = Z_r(f) + Z_i(f) \quad (2.5.)$$

Slika 2.18. prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala,  $E$  kroz strujni krug i rezultirajući (AC) strujni val,  $I$ . Važno je istaknuti, da se navedene dvije krivulje ne razlikuju samo po amplitudi, već su pomaknute u vremenu,  $t$ ; one su izvan faze. U slučaju prolaska izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite.



Slika 2.18. AC val za narinuti potencijal,  $E$  i rezultirajuću struju,  $I$

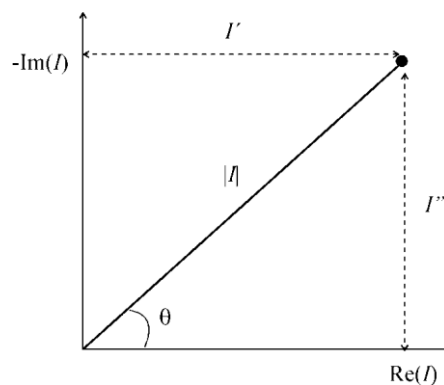
Sinusoidalni val struje i potencijala može se opisati relacijama:

$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \quad (2.6.)$$

$$E(t) = A_E \sin(\omega t) \quad (2.7.)$$

gdje je  $\theta$  fazni pomak u vremenu, a  $\omega$  kutna frekvencija.

Primjer na slici 2.19. prikazuje vektorsku analizu za rezultirajuću krivulju struje sa slike 2.18. Osi su definirane kao *realna* ( $I'$ ) i *imaginarna* ( $I''$ ) os.



Slika 2.19. Vektor  $I$  opisan realnom,  $I'$  i imaginarnom,  $I''$  koordinatom

Strujni vektor može se definirati kao suma njegove imaginarne i realne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad (2.8.)$$

Gdje je  $j = \sqrt{-1}$

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili naponskog vala su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je



točno 90° izvan faze. Referentni val nam dozvoljava da strujni ili naponski val izrazimo kao vektore s obzirom na iste koordinatne osi, što znatno olakšava matematičko računanje s vektorima i omogućava primjenu relacije  $E = I * Z$  da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$E_{\text{ukupno}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (2.9.)$$

gdje se AC vektor potencijala,  $E$  može također izraziti kompleksnim brojem:

$$E_{\text{ukupno}} = E' + E''j \quad (2.10.)$$

Rezultirajući vektor za AC impedanciju glasi:

$$Z_{\text{ukupno}} = Z' + Z''j \quad (2.11.)$$

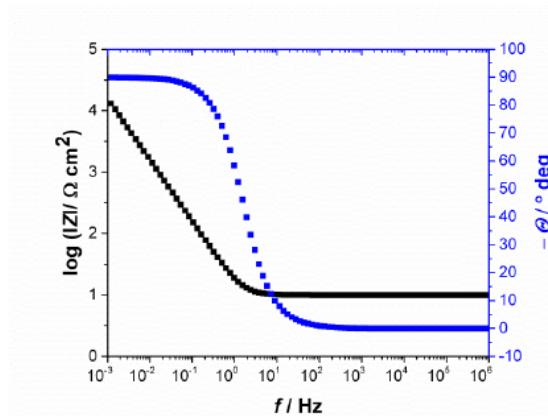
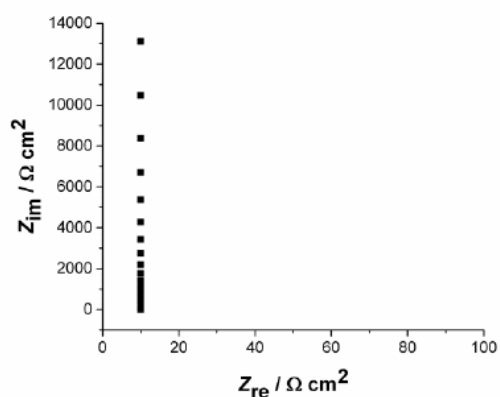
Analogno sa slikom 2.18., apsolutna vrijednost impedancije (duljina vektora) je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.12.)$$

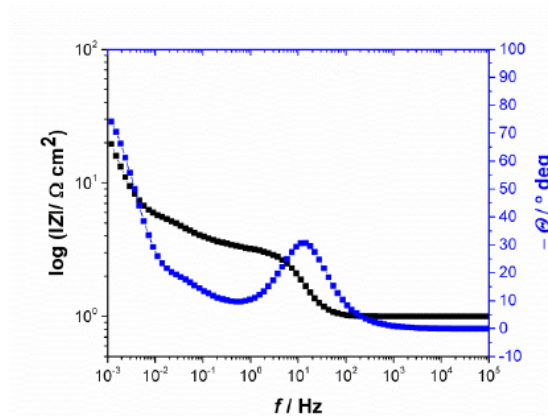
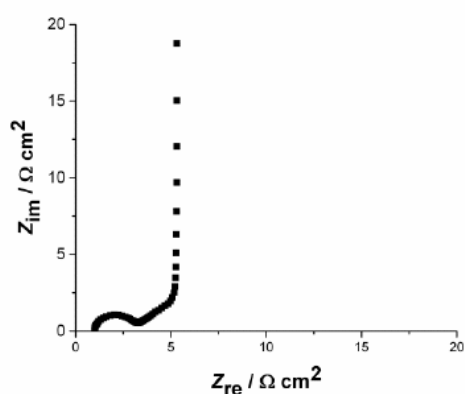
i fazni kut:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.13.)$$

Postoje različiti načini impedancijskog prikaza, a najčešći su Nyquistov i Bodeov dijagram (slika 2.20.). [33]



a)



b)

**Slika 2.20.** Nyquistov i Bodeov dijagram za jednostavne elektrokemijske sustave; **a)** idealni kondenzator u seriji s otpornikom, **b)** serijski spoj otpornika, kondenzatora i paralelne kombinacije kondenzatora i otpornika [7]

## 2.13. Spektroskopske i mikroskopske metode

### 2.13.1. Infracrvena spektroskopija s fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom daju informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama. Infracrveno zračenje većih je valnih duljina (manje energije) nego vidljivo svjetlo tj. to je zračenje valnih duljina većih od 800 nm. Apsorpcija elektromagnetske energije različitih valnih duljina izaziva pobuđivanje molekula. Infracrveno zračenje odgovara energijama vibracija u molekuli. Izloži li se uzorak nekog materijala kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji

neke molekulske vibracije. Tipični infracrveni spektroskopi bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Apsorpcija zračenja se bilježi i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka. Instrumenti bilježe energiju apsorpcije kao funkciju smanjivanja frekvencije (smanjivanja energije) s lijeva na desno. Veličina koja je srodna i proporcionalna frekvenciji naziva se valnim brojem, a izražava se u  $\text{cm}^{-1}$ . Valne duljine obično se izražavaju u  $\mu\text{m}$ . Prisutnost apsorpcijskog signala u području funkcionalnih skupina IR spektra gotovo je uvijek jasan znak da se u uzorku molekule nalazi neka određena funkcionalan skupina. I obratno, ako u nekom specifičnom dijelu područja funkcionalnih skupina nema signala, to znači da nema skupine koja apsorbira u tom području. U novije se vrijeme uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom, FTIR, zbog bržeg snimanja i bolje rezolucije u odnosu na konvencionalnu IR spektroskopiju. FTIR omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. [34]

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

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. To je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije) ispitivanog uzorka. [35]

XRD analiza omogućuje određivanje razmaka između slojeva u grafitu, GO i rGO materijalima. Na temelju povećanje razmaka među slojevima grafita pri oksidaciji i smanjenja razmaka između slojeva u procesu redukcije kisikovih skupina na GO moguće je zaključiti o dosegu oksidacije ili redukcije kao i veličini kristalita te utjecaju aglomeracije. Karakteristični difrakcijski maksimumi za grafit registriraju se pri kutu difrakcije  $2\theta = 26^\circ$ . Procesom oksidacije grafita dolazi do povećanja razmaka između slojeva grafita što se manifestira u pomaku difrakcijskog pika prema kutu  $2\theta = 11^\circ$ . Proces redukcije kisikovih skupina moguće je pratiti pomakom difrakcijskog maksimuma prema višim kutevima difrakcije  $2\theta$  čemu je uzrok

ponovno slaganje u grafitnu strukturu. Na temelju Braggovog zakona (*jednadžba 2.12.*) i kuta difrakcije moguće je odrediti udaljenost između listova grafena u višeslojnom grafenu.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.14.)$$

gdje je  $d$  udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi,  $\theta$  je kut pri kojem je zabilježen maksimum difrakcije,  $n$  indeks plohe u kristalu na kojem se dešava difrakcija i  $\lambda$  valna duljina korištenog zračenja koja u slučaju  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) linije iznosi 0,15406 nm. [7]

### **2.13.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)**

Ovisno o namjeni, pretražni elektronski mikroskopi rade pod vakuumom između  $10^{-2}$  do  $10^{-8}$  Pa. Pomoću sustava elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko  $\mu\text{m}$ ) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom. Pravilnim ozračivanjem, omogućena je emisija elektrona povratnog raspršenja i sekundarnih elektrona koji se detektiraju s detektorom te se na taj način može analizirati morfologija uzoraka i kemijski sastav površine. [36]

### 3. EKSPRIMENTALNI DIO

Popis korištenih kemikalija i njihovih proizvođača nalazi se u *tablici 3.1.*

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

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ
Natrijev nitrat ( $\text{NaNO}_3$ )	Lach-Ner
Sumporna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Lach-Ner
Kalijev permanganat ( $\text{KMnO}_4$ )	Kemig d.o.o.
Klorovodična kiselina (HCl)	Sigma-Aldrich
Natrijev sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	Lach-Ner
Ekstrat lista masline (ELM)	SORIA NATURAL

Sve otopine koje su korištene u radu, priređene su iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

Otopine:

- 5% otopina HCl
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl
- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$

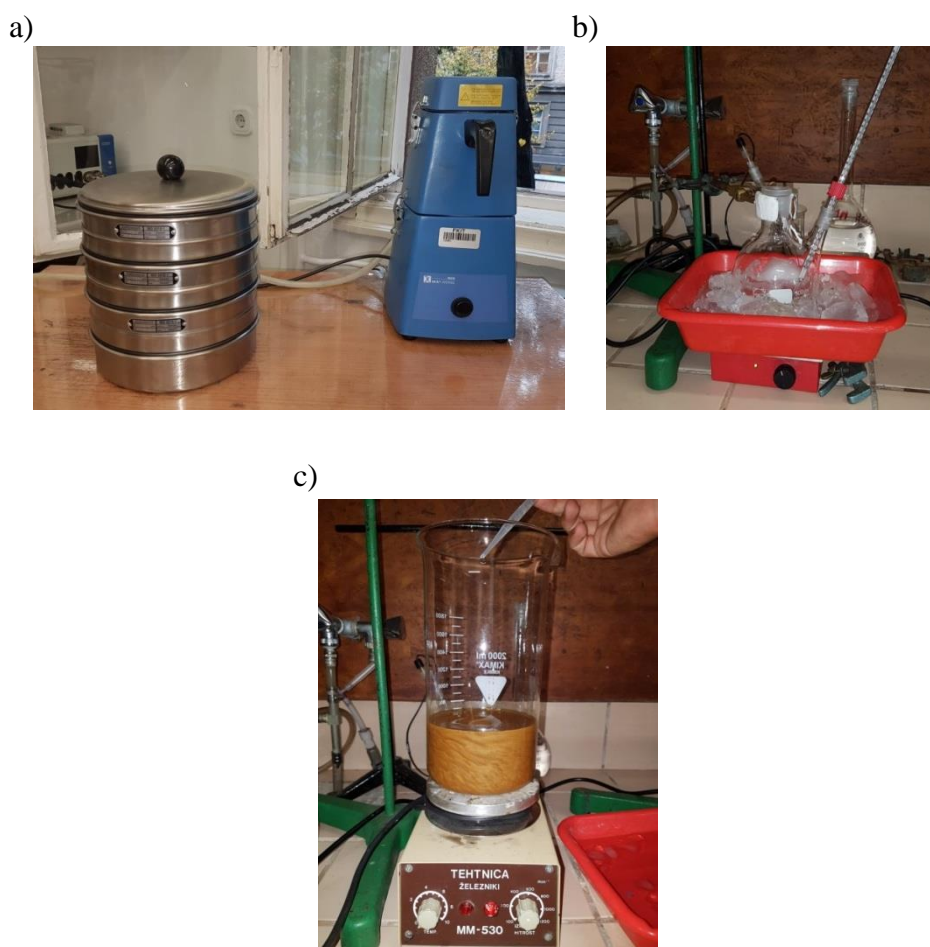
#### 3.1.Sinteza grafena

Sinteza grafena provedena je modificiranom Hummersovom metodom oksidacije grafita. Ovom metodom grafit se najprije oksidira u grafitov oksid koji se pomoću ultrazvučne obrade rastrese do monoslojnog grafenovog oksida (GO).

##### 3.1.1. Modificirana Hummersova metoda oksidacije grafita

Oksidacija grafita u GO provodila se modificiranom Hummersovom metodom. Prvi korak u pripravi GO bio je usitnjavanje grafita u mlincu i prosijavanje istog sa sitom koje propušta čestice manje od  $150 \mu\text{m}$  (*Slika 3.1.a*). Odvaga od 3 g prosijanog grafita i 1,5 g  $\text{NaNO}_3$  pomiješana je u Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL u koju je nakon toga dodano 69 mL 97% otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prethodno ohlađene na  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Erlenmeyerova tikvica sa smjesom držana je u ledenoj kupelji dok se nije postigla temperatura od približno  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  (*Slika 3.1.b*). Nakon toga,

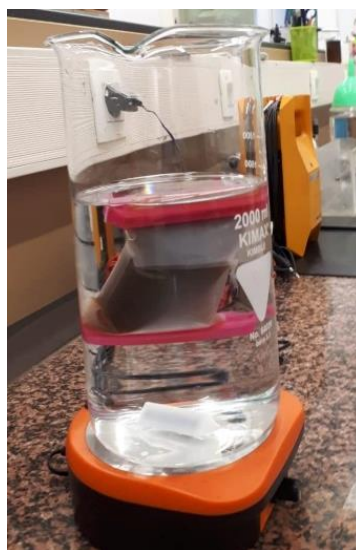
smjesa ostaje u ledenoj kupelji i postepeno joj se dodaje 9 g  $\text{KMnO}_4$  pazeći da pri tome temperatura ne naraste iznad  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Narednih 20 minuta temperatura smjese se održava ispod  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , a nakon toga se zagrije na  $35\text{ }^\circ\text{C}$  i postignuta temperatura se održava uz miješanje tijekom 30 minuta. Zatim, u tikvicu se postepeno dodaje deionizirana voda dok se ne postigne temperatura od  $98^\circ\text{C}$  (otprilike 138 mL). Postignuta temperatura se održava 10 minuta, a potom se smjesa ohladi na sobnu temperaturu. Tako ohlađena smjesa se izlije u 420 mL deionizirane vode i doda joj se nekoliko mL 30% otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri čemu ponovno dolazi do egzotermne reakcije uz pojavu mjehurića (*Slika 3.1.c*).



**Slika 3.1.** *a)* Mlinac i sito korišteni pri obradi grafita, *b)* smjesa u ledenoj kupelji i *c)* smjesa nakon dodavanja otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$

Postupkom je pripremljena smjesa grafitovog oksida u kojoj ima i zaostalog neoksidiranog grafita. Smjesu grafita i GO je potrebno razdvojiti centrifugiranjem uz 5000 o/min tijekom 5 minuta pri čemu se neoksidirani grafit taloži na dno epruvete. Grafitov oksid se ispiri s 5% HCl radi prevođenja  $\text{MnO}_2$  u topivi oblik  $\text{Mn}^{2+}$  koji na taj način zaostaje u supernatantu te se uklanja iz smjese. Postupak se ponavlja više puta, odnosno dok na vrhu epruvete zaostaje

otopina žutog obojenja. Nakon što je ispran  $\text{MnO}_2$  smjesa se ispiru deioniziranom vodom do neutralne pH vrijednosti. Potrebno je paziti da se ne počne otapati grafenov oksid što se zapaža po smeđem obojenju. GO se dobije podvrgavanjem priređenog grafitovog oksida ultrazvučnoj obradi tijekom 2 sata na sobnoj temperaturi. Dijalizom GO korištenjem Spectra Por porozne membrane veličine pora okarakterizirane s 15 kDa tijekom 14 dana GO se dodatno pročišćava od zaostalih iona i niskomolekularnih organskih spojeva (*Slika 3.2.*). Membrana unutar koje se nalazi grafenov oksid smješta se u deioniziranu vodu. Voda se mijenja svaki dan pri čemu se prati njena električna provodnost i pH na temelju kojih se može procijeniti količina zaostalih nečistoća u GO. Postupak čišćenja se ponavlja sve dok izmjerena električna provodnost destilirane vode ne pokaže vrijednost približno jednaku vrijednosti čiste deionizirane vode. Time je dokazano da su uklonjeni niskomolekularni organski spojevi te soli ili kiseline prisutne u otopini grafenova oksida.



*Slika 3.2.* Dijaliza GO

Masena koncentracija pripremljene suspenzije GO određena je sušenjem 3 mL suspenzije u prethodno izvaganim posudicama. Uzorci su sušeni u vakuum sušioniku tijekom 24 sata uz podtlak 0,8 bara i 40 °C. Nakon što su se uzorci osušili, ponovno su izvagane posudice i izračunata je masena koncentracija suspenzije GO.

Aritmetička sredina vrijednosti dobivenih za masenu koncentraciju iznosi  $\gamma=4 \text{ mg ml}^{-1}$ .

### 3.2. Hidrotermalna redukcija grafenova oksida

Reakcijska smjesa za pripremu uzorka *rGO-4* pripremljena je staklenoj čaši od 100 mL. Smjesa se sastojala od 10 mL suspenzije GO ( $\gamma=4 \text{ mg mL}^{-1}$ ), 2,33 mL ekstrakta lista masline (ELM) i ostatak do 20 mL je dodana redestilirana voda. Nakon što je smjesa pripremljena provjerena je pH vrijednost otopine pomoću pH-metra Si Analytics i ona iznosi približno 4. Smjesa se prelije u reakcijski dio autoklava koji se zatim sastavi u njegovo kućište i dodatno osigura vijkom (*Slika3.3.*). Autoklav se stavi u peć koja je zagrijana na  $50^\circ\text{C}$  i na toj temperaturi se grije 1 sat. Nakon sat vremena temperaturu peći je potrebno povisi na  $120^\circ\text{C}$  i održavati tu temperaturu 5 sati. Nakon 5 sati ugasi se peć i autoklav ostaje preko noći u njoj sve dok se peć ne ohladi. Dobiveni hidrogelovi pažljivo se prenese iz autoklava u čašu od 300 mL u kojoj se nalazi redestilirana voda kako bi se očistili od nečistoća nastalih i zaostalih tijekom redukcije (*Slika3.4.*). Redestilirana voda mijenja se svaki dan dok se UV/vis spektroskopijom ne utvrdi da ja koncentracija zaostalog ELM-a prihvatljiva za ispitivanje ili je on u potpunosti uklonjen. Nakon što je ispran ELM, dio uzorka hidrogela je prenesen u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopinu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koja kasnije služi kao osnovni elektrolit kod izrade superkondenzatora. Također, dio ispranog uzorka hidrogela je osušen u liofilizatoru, kako bi se zadržala porozna struktura i on je služio za karakterizaciju materijala.



*Slika 3.3.*Sastavni dijelovi autoklava

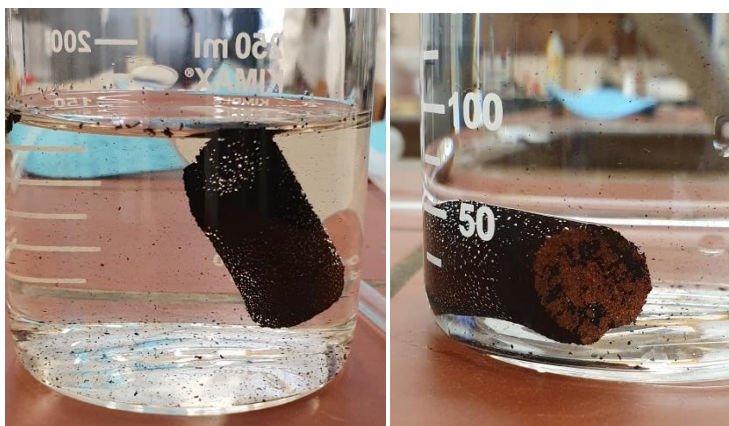
#### ▪ Hidrotermalna redukcija (*rGO-3* i *rGO-2*)

Uzorci *rGO-3* i *rGO-4* pripremljeni su na isti način kao i uzorak *rGO-4* samo je pH reakcijske smjese prije stavljanja u autoklav namještena na  $\text{pH}=3$  ili  $\text{pH}=2$  pomoću 10% otopine HCl.



▪ **Hidrotermalna redukcija (rGO-4-Fe i rGO-4-PVP)**

Uzorci *rGO-4-Fe* i *rGO-4-PVP* pripremljeni su na isti način kao i uzorak *rGO-4* samo su u reakcijsku smjesu još dodana nanovlakna  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*rGO-4-Fe* (5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ili polivinilpirolidon (PVP) vlakna u masenom postotku 5% s obzirom na GO (*rGO-4-PVP* (5% PVP)) ili 50% s obzirom na GO (*rGO-4* (50% PVP)). U slučaju kad je redukcija provedena uz 50% PVP nije dobiven hidrogel već crna suspenzija.

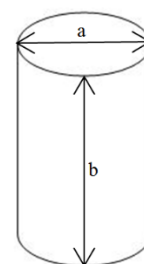


*Slika 3.4.* Ispiranje hidrogelova

Dimenzije uoraka hidrogelova dobivenih hidrotermalnom redukcijom prikazane su u *tablici 3.2.*

*Tablica 3.2.* Dimenzije dobivenih hidrogelova

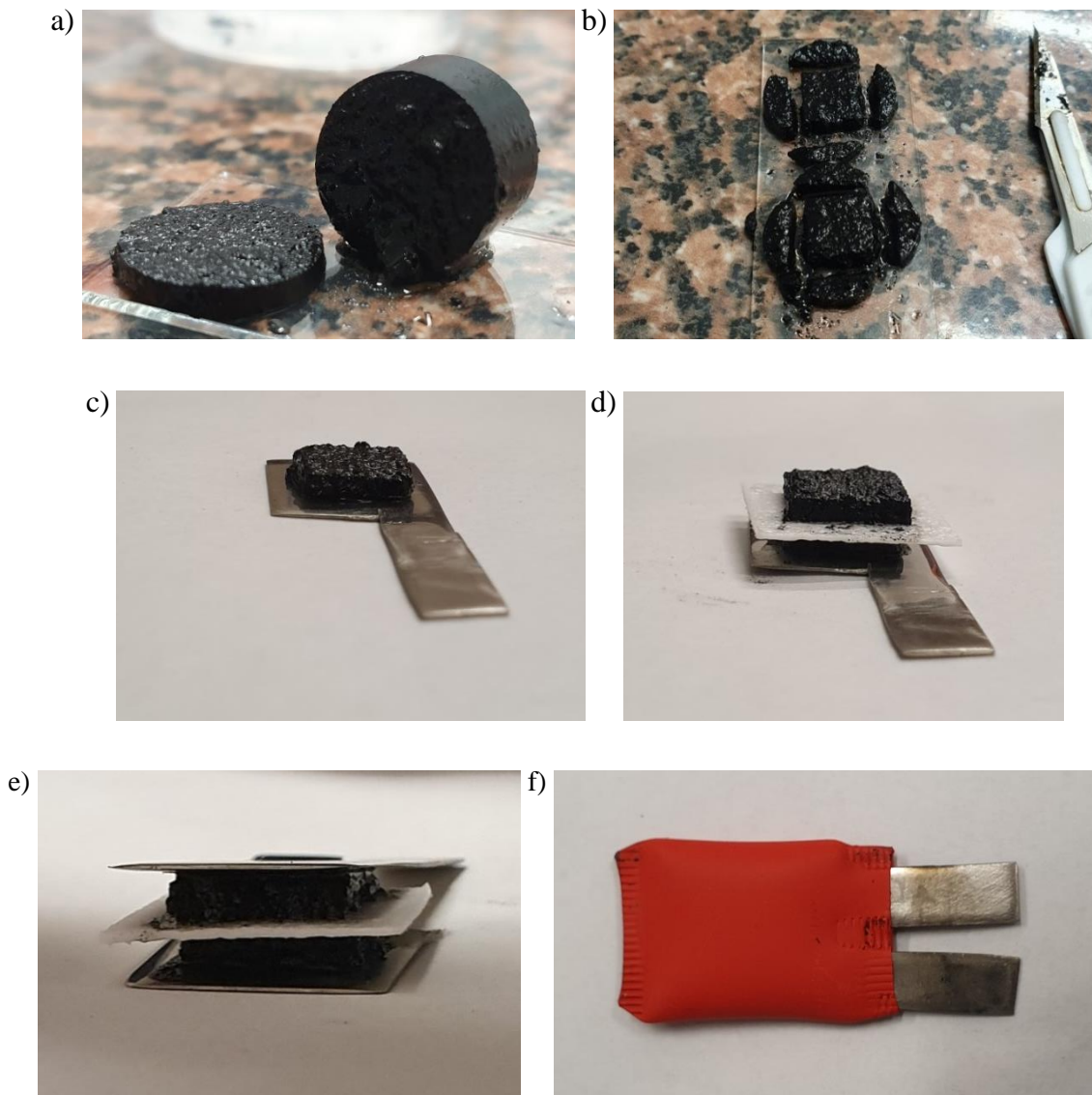
Naziv uzorka	a / cm	b / cm
rGO-2	1,3	3,0
rGO-3	1,8	3,0
rGO-4	1,3	2,5
rGO-4-Fe	1,5	2,5
rGO-4-PVP	1,7	3,0



**3.3. Izrada superkondenzatora iz dobivenih hidrogelova**

Za izradu superkondenzatora korištene su elektrode od nikla. Prije same izrade superkondenzatora elektrode je bilo potrebno ispolirati i to je rađeno sa brusnim papirima gradacije: 320, 400, 600, 800, 1000 i 1200. Separator koji je korišten napravljen je od

staklenih vlakana. Uzorci pripremljenih hidrogelova koji su u osnovnom elektrolitu stajali najmanje jedan dan izvade se iz otopine i odreži se dva oblika cilindra (*Slika 3.5.a*) jednakih debljina. Iz tih manjih cilindričnih oblika odrežu se rubovi kako bi se dobio oblik kvadra (*Slika 3.5.b*). Jedan uzorak u obliku kvadra prenese se na elektrodu i na njega se stavi separator koji je navlažen sa osnovnim elektrolitom (*Slika 3.5.c* i *d*). Na separator se stavlja drugi kvadar uzorka i sve se poklopi sa drugom elektrodom u takozvanu sendvič strukturu (*Slika 3.5.e*). Tako pripremljeni superkondenzator se lagano pritisne i stavi u bužir kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita i isušivanje separatora (*Slika 3.5.f*).



**Slika 3.5.** Postupak sastavljanja superkondenzatora

**Tablica 3.3.** Oznake superkondenzatora, mase hidrogelova korištenih u superkondenzatoru, i struja pražnjenja za svaki pojedinačni superkondenzator

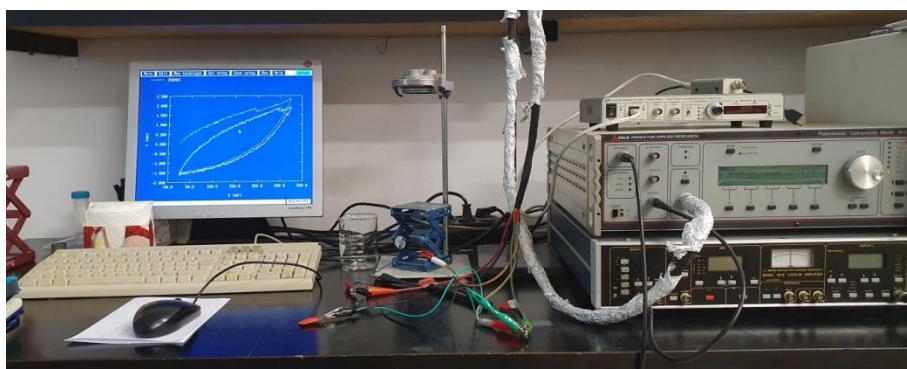
Naziv superkondenzatora	Naziv uzorka	Masa (hidrogela) $m / \text{mg}$	Struja pražnjenja $I / \text{mA}$
SC-2	rGO-2	1,62	1,23
SC-3	rGO-3	0,49	2,04
SC-4	rGO-4	0,73	2,19
SC-4-Fe	rGO-4-Fe	1,10	1,81
SC-4-PVP	rGO-4-PVP	1,20	1,67

### 3.4. Elektrokemijska ispitivanja superkondenzatora

Ciklička voltametrijia u dvoelektrodnom sustavu provodila se pri sljedećim uvjetima:

- od početnog potencijala  $E_{\text{poč}} = 0 \text{ V}$  do konačnog potencijala  $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$
- od početnog potencijala  $E_{\text{poč}} = 0 \text{ V}$  do konačnog potencijala  $E_{\text{kon}} = 1,2 \text{ V}$  uz različite brzine promjene potencijala  $v = 10, 20, 50, 100, 200$  i  $500 \text{ mV s}^{-1}$
- od početnog potencijala  $E_{\text{poč}} = -1,2 \text{ V}$  do konačnog potencijala  $E_{\text{kon}} = 1,2 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Ispitivanja su provedena sa potenciostatom EG&G Princeton Applied Research, model 263 A prikazanom na slici 3.6



**Slika 3.6.** Ispitivanje superkondenzatora metodom cikličke voltametrije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristila se za ispitivanje superkondenzatora pri naponu 0 V i u rasponu frekvencija  $10^5 - 10^{-2}$  Hz i uz izmjeničnu komponentu napona od  $\pm 5$  mV.

Kronopotencimetrija se provodila pri uvjetima stalne struje koja se određuje iz cikličkog voltamograma za pojedini superkondenzator pri brzini promjene potencijala  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Vrijednosti gustoća struja za pojedini superkondenzator dane su u *tablici 3.3.* Za mjerenja je korišten potenciostat/galvanostat Autolab (*Slika 3.7.*). Tijekom kronopotencimetrije dolazi do punjenja/pražnjenja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa.



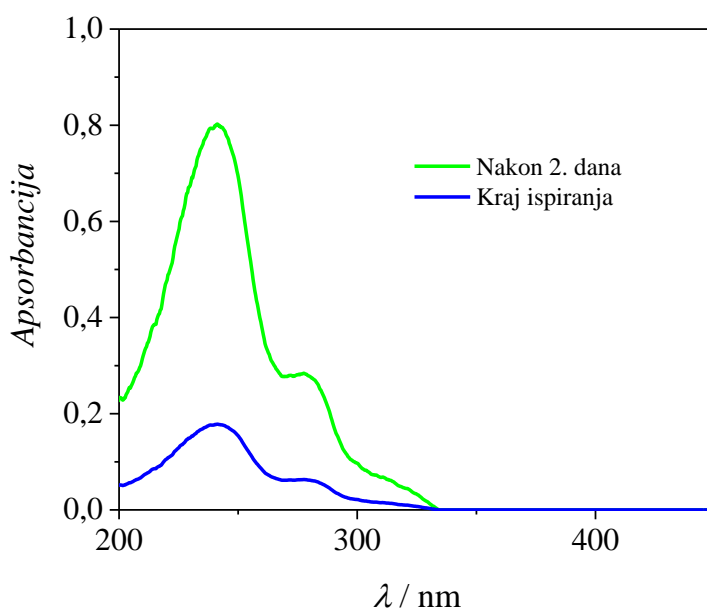
**Slika 3.7.** Potenciostat/galvanostat Autolab

## 4. REZULTATI

### 4.1. Spektroskopske metode karakterizacije uzorka grafenskih hidrogelova rGO-2, rGO-3 i rGO-4

#### 4.1.1. UV/Vis spektroskopija

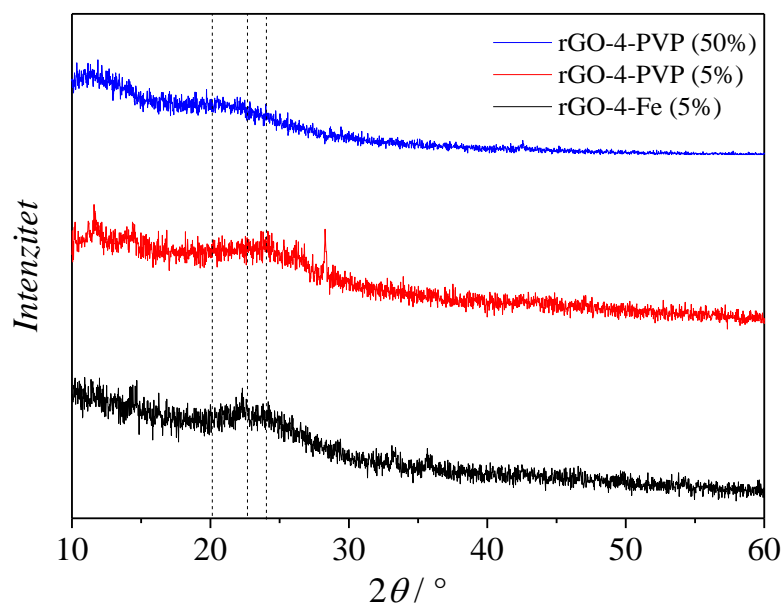
UV/Vis spektroskopijom utvrđeno je koliko se grafenski hidrogel, koji je nakon sinteze stajao u redestiliranoj vodi, isprao od zaostalih fenolnih spojeva i nusprodukta redukcije. Mjerenja apsorbancije vode u kojoj je hidrogel držan prvi dan nakon sinteze pokazuju visoku vrijednost apsorbancije, oko vrijednosti 4. Nakon tri do četiri dana ispiranja vrijednost apsorbancije vode pada do vrijednosti 0,2. To nam ukazuje da je većina fenolnih spojeva i nusprodukata redukcije uklonjena te da je hidrogel prihvatljiv za korištenje.



**Slika 4.1.** UV/Vis spektri redestilirane vode u kojoj su se pročišćavali grafenski hidrogelovi

#### 4.1.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Na slici 4.2. nalaze se difraktogrami različitih hidrogelova odakle se uočava da su za sve uzorke zabilježeni slabo izraženi vrhovi. U slučaju *rGO-4-PVP* (20% PVP) difrakcijski maksimum je zabilježen pri  $20,6^\circ$ , kod *rGO-4-PVP* (5% PVP)  $24,0^\circ$  i kod *rGO-4-Fe* (5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $22,7^\circ$ .



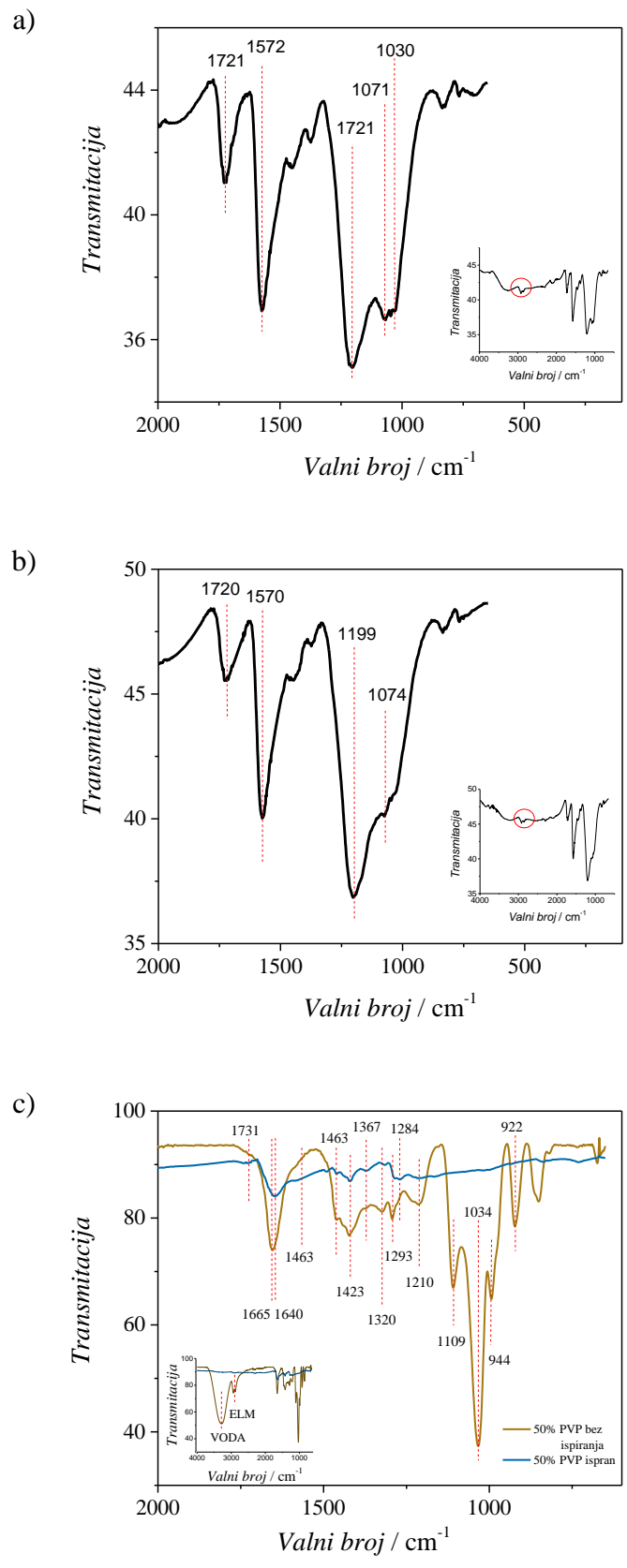
**Slika 4.2.** Difraktogrami uzoraka *rGO-4-Fe*, *rGO-4-PVP* s 5% i *rGO-4-PVP* s 20% polimera

#### 4.1.3. Infracrvena spektroskopija sa fourierovim transformacijama

U FTIR spektru za uzorak *rGO-4-Fe* (5%  $Fe_2O_3$ ) koji je prikazan na *slici 4.2.a*) uočava se više karakterističnih apsorpcijskih vrpca. Karakteristična vrpca na  $1721\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji karbonilnih skupina (C=O), dok na  $1572\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji skeleta grafena. Vibracije –C-O veza uzrokuju apsorpcijski maksimum na  $1199$  i  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Dodatno, na oko  $2800\text{ cm}^{-1}$  vidljive su dvije karakteristične vrpce  $CH_2$ -skupina.

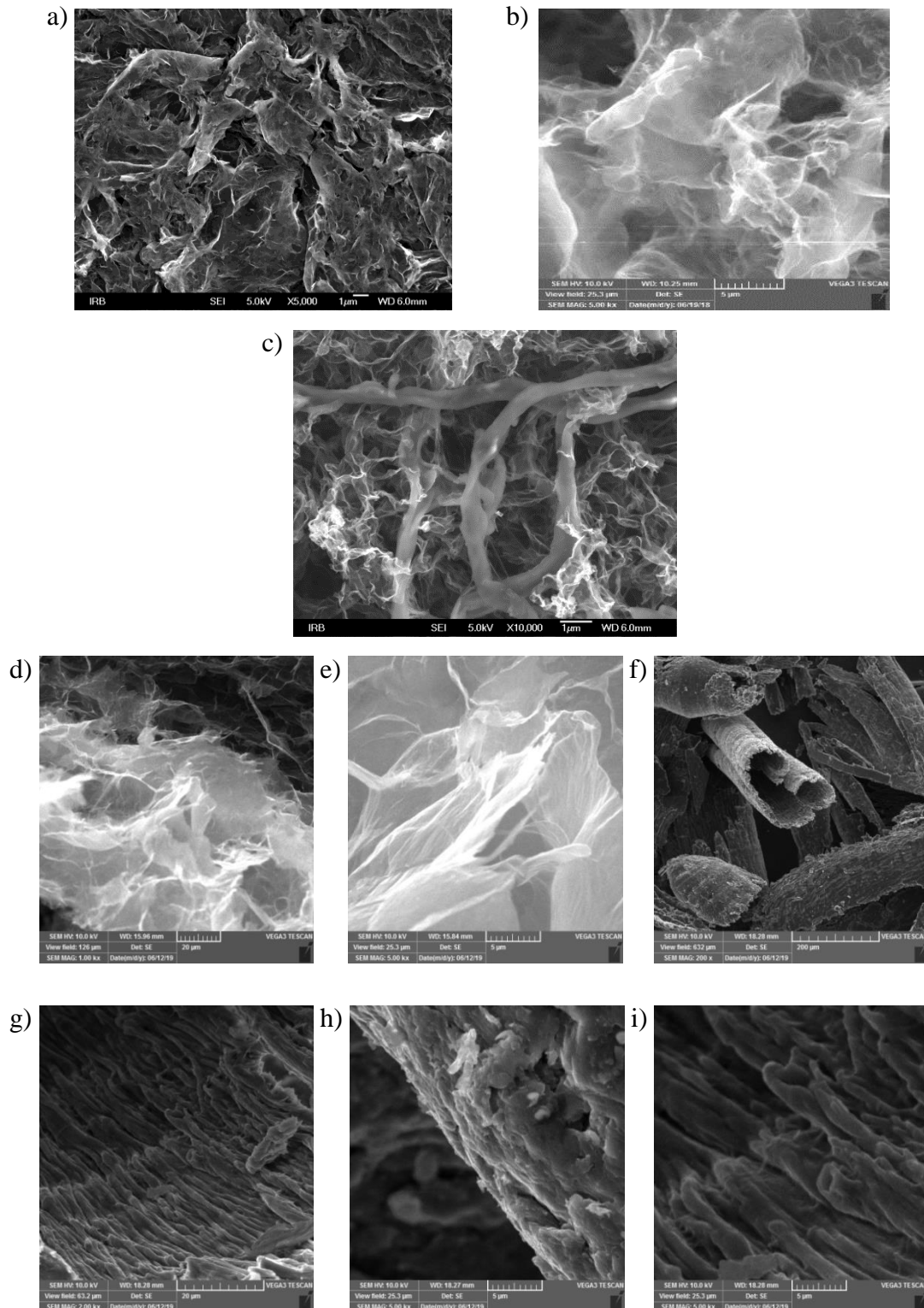
*Slika 4.3.b*) prikazuje spektar uzorka *rGO-4-PVP*. Kod njega su također vidljive dvije vrpce na  $2700\text{ cm}^{-1}$  koje nisu jako izražene. Ostale vrpce odgovaraju vrpca opisanima na *slici 4.3.a*).

Široka apsorpcijska vrpca u području spektra od  $3000 - 3650\text{ cm}^{-1}$  rezultat je rastezne vibracije hidroksilne skupine (-OH) što dokazuje njezinu prisutnost u svim uzorcima rGO. Na *slici 4.3. c*) je prikazan uzorak koji nije ispran. Spektar pokazuje jače izražene vrpce na  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce na  $1731, 1580$  i  $1214\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vezana prisutnim u grafenu i njegovim funkcionalnim skupinama. Karakteristične vrpce za PVP polimer su na  $1640$  i  $1317\text{ cm}^{-1}$ .  $1317\text{ cm}^{-1}$  odgovara karbonilnoj skupini u polimeru.



Slika 4.3. FTIR spektar zabilježen za uzorke: a) *rGO-4-Fe*, b) *rGO-4-PVP(5%)* i c) *rGO-4-PVP (50%)* (isprani i neisprani)

#### 4.1.4. Pretražna elektronska mikroskopija



Slika 4.4. SEM analiza uzoraka: a) *rGO-2* i b) *rGO-4*, c) *rGO-4-Fe* i d), e) *rGO-4-PVP* (5%) te f), g), h) i i) *rGO-4-PVP* (50%)



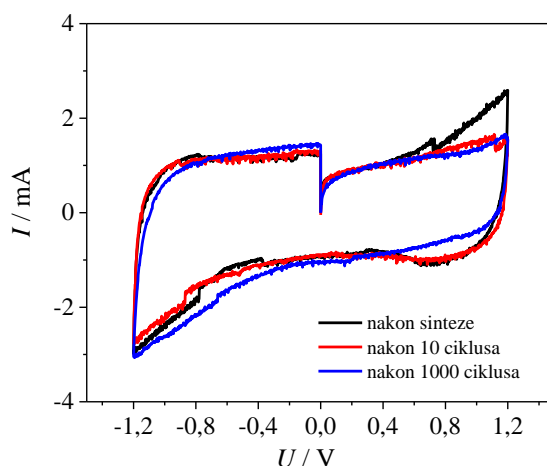
*Slika 4.4.* prikazuje SEM mikrofotografije uzoraka koji su sintetizirani kod različitih pH vrijednosti i s dodatkom punila. SEM mikrografije prikazane na slikama *4.4.a) i b)* prikazuju tipičnu morfologiju grafenskih hidrogelova. *Slika 4.4.c)* prikazuje da su se vlakna  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  smjestila između rGO listova i da su dobro raspoređena. Mikrografija na *slici 4.4.d)* prikazuje PVP (bijele boje) unutar kompozitnog materijala rGO-4-PVP. Vidimo da nije došlo do promjene morfologije dodatkom punila. Sasvim drugačija morfologija dobivena je dodatkom 50% punila, tj. PVP što je prikazano na slikama *4.4.f), g), h) i i)*.

## 4.2. Elektrokemijske metode karakterizacije superkondenzatora s uzorcima grafenskih hidrogelova rGO-2, rGO-3 i rGO-4

### 4.2.1. Uzorak Grafenskog hidrogela rGO-2

#### 4.2.1.1. Ciklička voltamertija

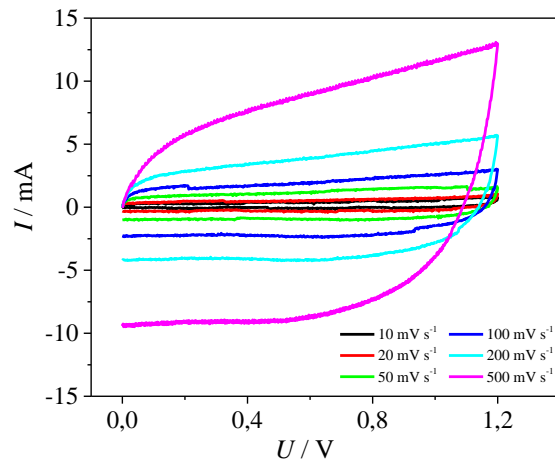
Na *slici 4.5.* prikazan je odziv klasičnog superkondenzatora. Ciklički voltamogram pokazuje nagli porast struje u polazu nakon čega se uspostavlja gotovo konstantna struja karakteristična za odziv superkondenzatora. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 1,2 V. U katodnom dijelu uočava se isto ponašanje kao u anodnom djelu samo što su struje veće. Nakon 1000 ciklusa punjenja pražnjenja struje su narasle u katodnom području.



**Slika 4.5.** Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom ispitivanja superkondenzarota SC-2 u širokom području potencijala,  $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ .

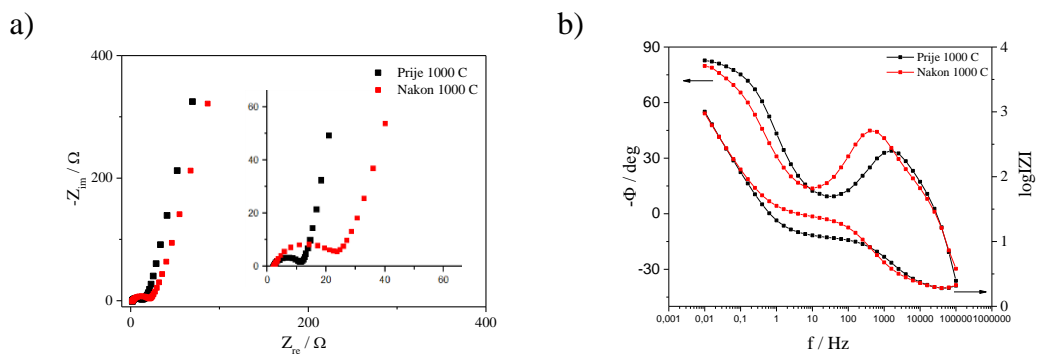
Na *slici 4.6.* su prikazani ciklički voltamogrami za različite brzine promjene potencijala odakle vidimo da porastom brzine promjene potencijala rastu zabilježene struje u cijelom

području ispitivanja. Kako raste brzina promjene potencijala struje sve više odstupaju od idealnog pravokutnog odziva koji se očekuje u sustavima sa zanemarivim otporom.



**Slika 4.6.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator SC-2 u užem području potencijala kod različitih brzina promjene potencijala

#### 4.2.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija



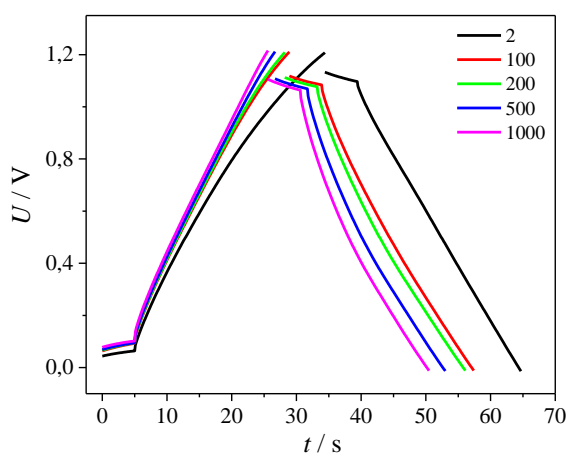
**Slika 4.7.** Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani u **a)** Nyquistovom dijagramu i **b)** Bodeovom dijagramu za superkondenzator SC-2

Na Nyquistovom dijagramu (*Slika 4.7.a*) u području većih frekvencija registriran je polukrug. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu prijenosa naboja na međufazi podloga-aktivni materijal. Dodatno, vidi se još jedan element koji odgovara nabijanju dvosloja. U području nižih frekvencija značajnije se mijenja imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U Bodeovom prikazu (*Slika 4.7.b*) u području visokih frekvencija fazni kut raste te potom pada. Ovo ponašanje ukazuje na prisutstvo dva otpora  $R_{el}$  i  $R_{CT}$ .  $R_{el}$  je otpor elektrolita, a  $R_{CT}$  je otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda aktivni materijal ili aktivni

materijal/elektrolit. U području nižih frekvencija fazni kut raste što je opet karakteristično za kapacitivno ponašanje. Na *slici 4.7.b*) također vidimo da je dobiveno više linearnih ovisnosti, točnije 3, nakon 1000 ciklusa punjenja-pražnjenja. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga.

#### 4.2.1.3. Kronopotenciometrija

Kod grafičkog prikaza ovisnosti napona o vremenu (*slika 4.8.*) za različite cikluse punjenja/pražnjenja vidimo da je za sve prikazane cikluse ta ovisnost linearna. Vrijeme punjenja/pražnjenja se smanjuje s brojem ciklusa što ukazuje na smanjenje uskladištenog naboja. Također, vidimo da za svih pet slučajeva dolazi do pada napona na otvorenom krugu, odnosno do samo pražnjenja, tako da je iskorišten manji dio napona, tj. manji dio naboja.



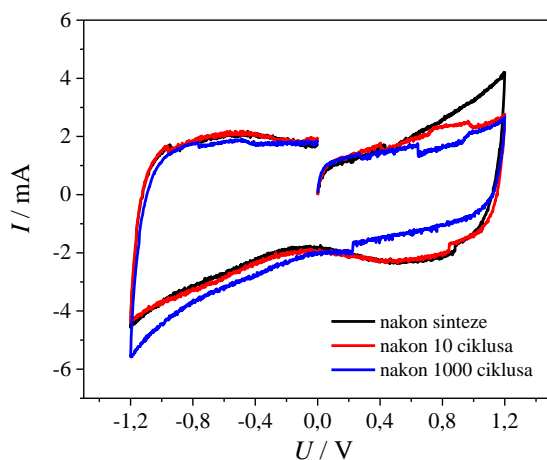
**Slika 4.8.** Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za razni broj ciklusa za superkondenzator SC-2

#### 4.2.2. Uzorak grafenskog hidrogela rGO-3

##### 4.2.2.1. Ciklička voltamertija

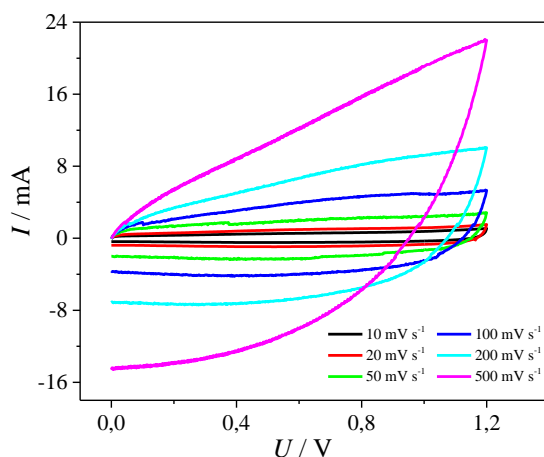
*Slika 4.9.* prikazuje cikličke voltamograme nakon sinteze, nakon provedenih 10 ciklusa polarizacije metodom cikličke voltametrije te nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja pri konstantnoj struji. Vidimo nagli porast struje u polazu nakon čega se uspostavlja gotovo konstantna struja karakteristična za odziv superkondenzatora. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog

potencijala od 1,2 V. U katodnom dijelu uočava se isto ponašanje kao u anodnom samo što su struje nešto više nego u anodnom dijelu.



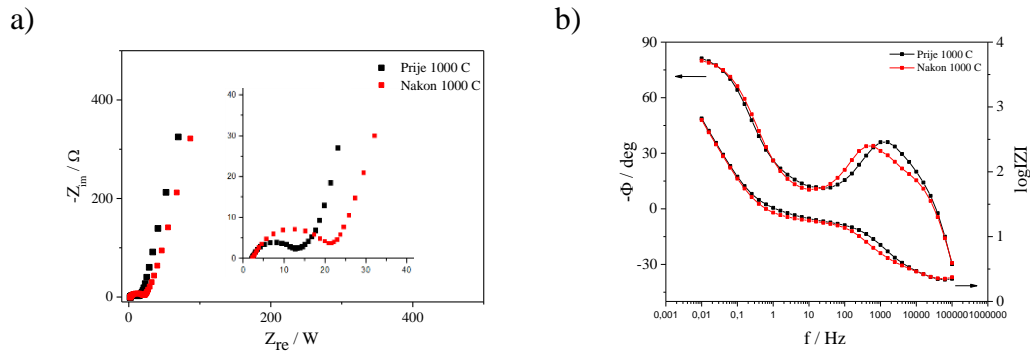
**Slika 4.9.** Ciklički voltamogrami odziva superkondenzarota SC-3 u širokom području potencijala,  $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na slici 4.10. su prikazani su ciklički voltamogrami kod različitih brzina promjene potencijala odakle vidimo da porastom brzine promjene potencijala rastu zabilježene struje u cijelom području ispitivanja. Kako raste brzina promjene potencijala struje sve više odstupaju od idealnog pravokutnog odziva koji se očekuje u sustavima sa zanemarivim otporom.



**Slika 4.10.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator SC-3 u užem području potencijala kod različitih brzina promjene potencijala

#### 4.2.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

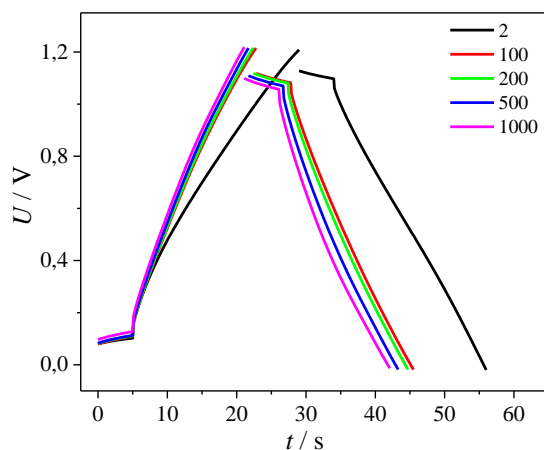


**Slika 4.11.** Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani u **a)** Nyquistovom dijagramu i **b)** Bodeovom dijagramu za superkondenzator SC-3

Na Nyquistovom prikazu na *slici 4.11.a)* vidljivo je povećanje imaginarne komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije. Porast imaginarne komponente impedancije zabilježen je i nakon 1000 ciklusa ispitivanja superkondenzatora dok realna komponenta impedancije pokazuje minimalne promjene vrijednosti pri niskim frekvencijama što je specifično za nabijanje dvosloja. U području visokih frekvencija prisutan je polukrug koji karakterizira otpor elektrolita  $R_{el}$  otpor prijelazu naboja,  $R_{CT}$ . Bodeovi dijagrami prikazani na *slici 4.11.b)* pokazuju kapacitivno ponašanje. U području visokih frekvencija javlja se induktivno ponašanje što se uočava iz negativne vrijednosti faznog kuta, a nakon toga fazni kut je nula što upućuje na postojanje otporne komponente u sustavu. Sa smanjenjem frekvencije fazni kut raste što upućuje na kapacitivno ponašanje. Isto tako vidljivo je da nije dobiveno idealno kapacitivno ponašanje gdje fazni kut postiže vrijednost  $90^\circ$  već je zabilježena maksimalna vrijednost od  $80^\circ$ .

#### 4.2.2.3. Kronopotencimetrija

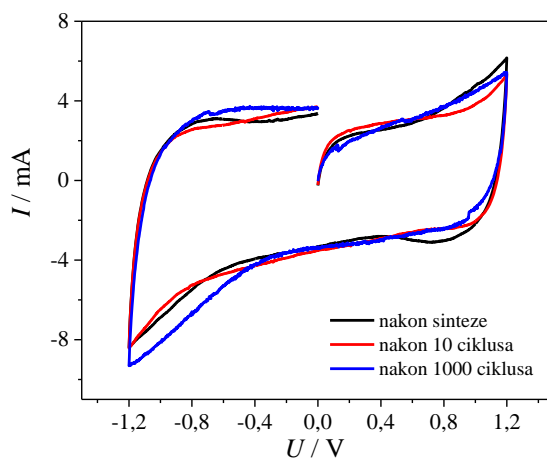
*Slika 4.12.* prikazuje grafički prikaz ovisnosti napona o vremenu za različite cikluse punjenja/pražnjenja. Vidimo da je za sve prikazane cikluse ta ovisnost linearna. Vrijeme punjenja/pražnjenja se smanjuje s povećanjem broja ciklusa što ukazuje na smanjenje uskladištenog naboja. Također, vidimo da za svih pet slučajeva dolazi do pada napona na otvorenom krugu, odnosno do samo pražnjenja, tako da je iskorišten manji dio napona, tj. manji dio naboja.



**Slika 4.12.** Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za različiti broj ciklusa za superkondenzator SC-3

### 4.2.3. Uzorak grafenskog hidrogela rGO-4

#### 4.2.3.1. Ciklička voltamertija

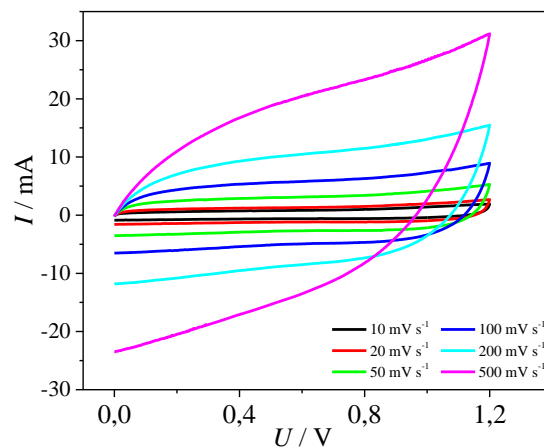


**Slika 4.13.** Ciklički voltamogrami odziva superkondenzarota SC-4 u širokom području potencijala

Na slici 4.13. prikazani su ciklički voltamogrami superkondenzatora nakon sinteze, nakon provedenih 10 ciklusa polarizacije metodom cikličke voltametrije te nakon 1000 ciklusa punjenja pražnjenja pri konstantnoj struji. Voltamogrami pokazuju nagli porast struje u polazu nakon čega se uspostavlja gotovo konstantna struja karakteristična za odziv superkondenzatora. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti

konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 1,2 V. U katodnom dijelu uočava se isto ponašanje kao što više struje nego u anodnom dijelu.

Prikaz cikličkih voltamograma kod različitih brzina promjene potencijala prikazan je na slici 4.14.. Vidljivo je da porastom brzine promjene potencijala rastu zabilježene struje u cijelom području ispitivanja. Kako raste brzina promjene potencijala struje sve više odstupaju od idealnog pravokutnog odziva koji se očekuje u sustavima sa zanemarivim otporom.

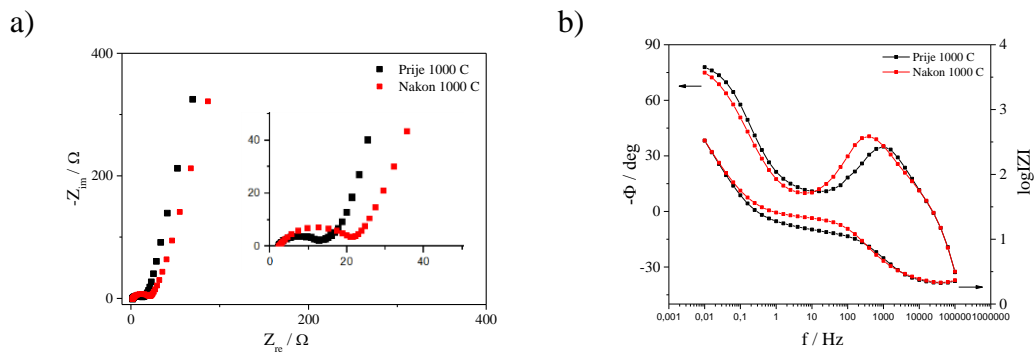


**Slika 4.14.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator SC-4 u užem području potencijala kod različitih brzina promjene potencijala

#### 4.2.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

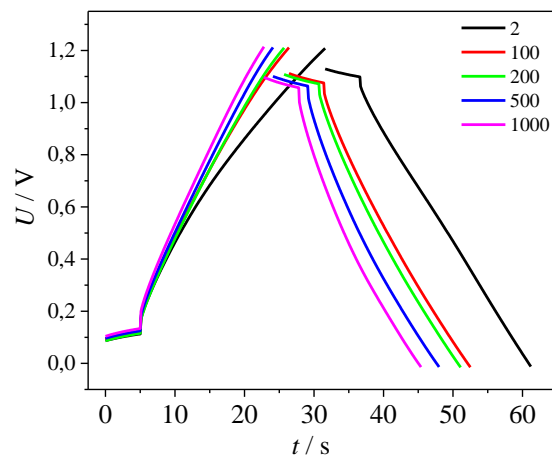
Na Niquistovom dijagramu (Slika 4.15.a)) u području većih frekvencija registriran je polukrug. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu prijenosa naboja na međufazi podloga-aktivni materijal. Dodatno, vidi se još jedan element koji odgovara nabijanju dvosloja. U području nižih frekvencija značajnije se mijenja imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U Bodeovom prikazu (Slika 4.15.b)) u području visokih frekvencija fazni kut raste te potom pada. Ovo ponašanje ukazuje na prisutstvo dva otpora  $R_{el}$  i  $R_{CT}$ .  $R_{el}$  je otpor elektrolita, a  $R_{CT}$  je otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda aktivni materijal ili aktivni materijal/elektrolit. U području nižih frekvencija fazni kut raste što je opet karakteristično za kapacitivno ponašanje. Na slici 4.15.b) također vidimo da je dobiveno više linearnih

ovisnosti, točnije 3, nakon 1000 ciklusa punjenja-pražnjenja. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga.



**Slika 4.15.** Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani u **a)** Nyquistovom dijagramu i **b)** Bodeovom dijagramu za superkondenzator SC-4

#### 4.2.3.3. Kronopotencimetrija



**Slika 4.16.** Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za različiti broj ciklusa za superkondenzator SC-4

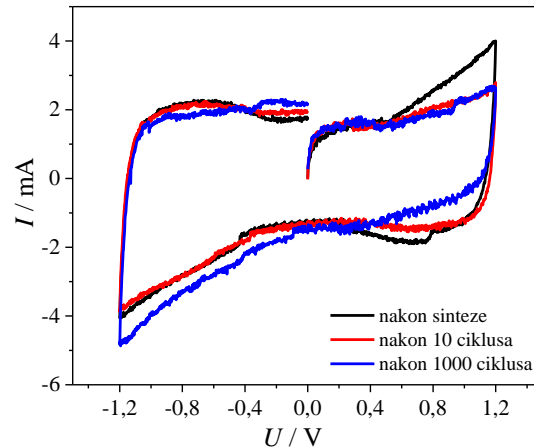
Kod grafičkog prikaza ovisnosti napona o vremenu (*slika 4.16.*) za različite cikluse punjenja/pražnjenja vidimo da je za sve prikazane cikluse ta ovisnost linearna. Vrijeme punjenja/pražnjenja se smanjuje što ukazuje na smanjenje uskladištenog naboja. Također, vidimo da za svih pet slučajeva dolazi do pada napona na otvorenom krugu, odnosno do samo pražnjenja, tako da je iskorišten manji dio napona, tj. manji dio naboja.



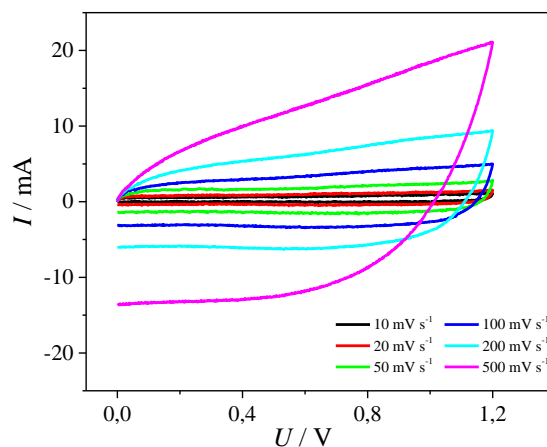
### 4.3. Elektrokemijske metode karakterizacije superkondenzatora s uzorcima kompozita rGO-4-Fe i rGO-4-PVP

#### 4.3.1. Uzorak kompozita rGO-4-Fe

##### 4.3.1.1. Ciklička voltamertija



**Slika 4.17.** Ciklički voltamogrami odziva superkondenzarota *SC-4-Fe* u širokom području potencijala



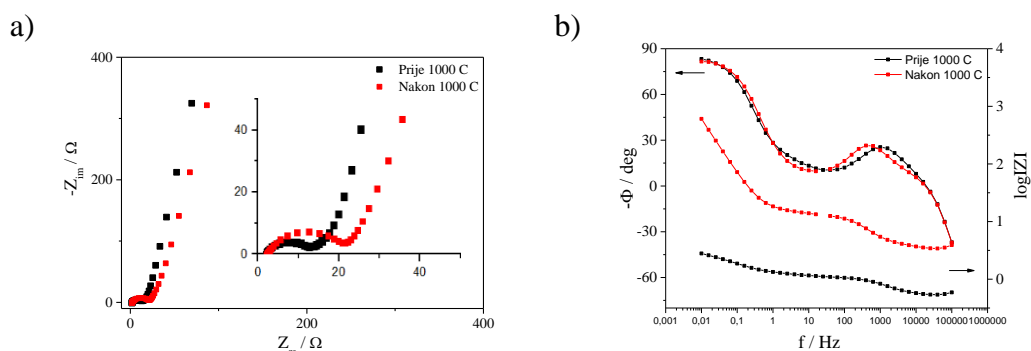
**Slika 4.18.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator *SC-4-Fe* u užem području potencijala kod različitih brzina promjene potencijala

Slika 4.17. prikazuje cikličke voltamograme nakon sinteze, nakon provedenih 10 ciklusa polarizacije metodom cikličke voltametrije te nakon 1000 ciklusa punjenja pražnjenja pri konstantnoj struji.. Vidimo nagli porast struje u polazu nakon čega se uspostavlja gotovo konstantna struja karakteristična za odziv superkondenzatora. Zbog prisutnosti otporne

komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 1,2 V. U katodnom dijelu uočava se isto ponašanje kao u anodnom samo što su struje nešto više nego u anodnom dijelu.

Prikaz cikličkih voltamograma kod različitim brzina promjene potencijala prikazan je na slici 4.18.. Vidljivo je da porastom brzine promjene potencijala rastu zabilježene struje u cijelom području ispitivanja. Kako raste brzina promjene potencijala struje sve više odstupaju od idealnog pravokutnog odziva koji se očekuje u sustavima sa zanemarivim otporom.

#### 4.3.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

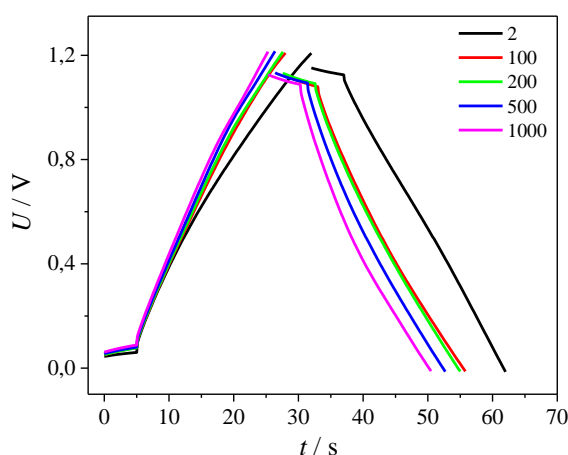


**Slika 4.19.** Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani u **a)** Nyquistovom dijagramu i **b)** Bodeovom dijagramu za superkondenzator *SC-4-Fe*

Na Nyquistovom prikazu na slici 4.19.a) vidljivo je povećanje imaginarne komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije. Porast imaginarne komponente impedancije zabilježen je i nakon 1000 ciklusa ispitivanja superkondenzatora dok realna komponenta impedancije pokazuje minimalne promjene vrijednosti pri visokim frekvencijama što je specifično za nabijanje dvosloja. U području visokih frekvencija prisutan je polukrug koji karakterizira otpor elektrolita  $R_{el}$  te otpor prijenosu naboja,  $R_{CT}$ . Bodeovi dijagrami prikazani na slici 4.19.b) pokazuju kapacitivno ponašanje. U području visokih frekvencija javlja se induktivno ponašanje, a nakon toga fazni kut je nula što upućuje na postojanje otporne komponente u sustavu. Sa smanjenjem frekvencije fazni kut raste što upućuje na kapacitivno ponašanje. Isto tako vidljivo je da nije dobiveno idealno kapacitivno ponašanje gdje fazni kut postiže nešto nižu vrijednost od  $90^\circ$  u području najnižih frekvencija.

### 4.3.1.3. Kronopotenciometrija

Kod grafičkog prikaza ovisnosti napona o vremenu (*slika 4.20.*) za različite cikluse punjenja/pražnjenja vidimo da je za sve prikazane cikluse ta ovisnost linearna. Vrijeme punjenja/pražnjenja se smanjuje s povećanjem broja ciklusa što ukazuje na smanjenje uskladištenog naboja. Također, vidimo da za svih pet slučajeva dolazi do pada napona na otvorenom krugu, odnosno do samo pražnjenja, tako da je iskorišten manji dio napona, tj. manji dio naboja.



*Slika 4.20.* Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za različiti broj ciklusa za superkondenzator *SC-4-Fe*

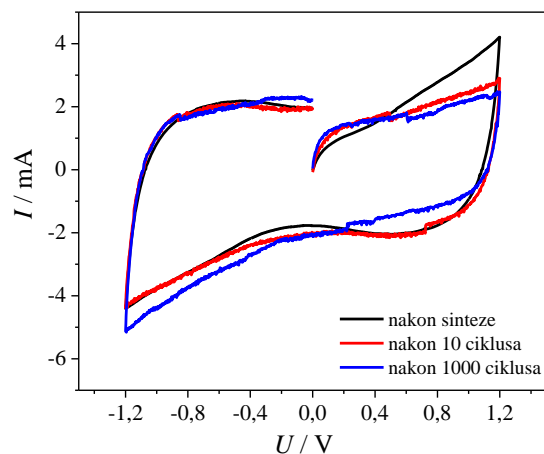
## 4.3.2. Uzorak kompozita rGO-4-PVP

### 4.3.2.1. Ciklička voltametrija

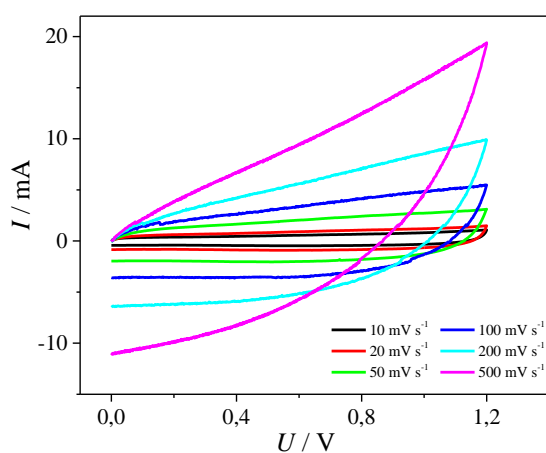
Na *slici 4.21.* prikazani su ciklički voltamogrami superkondenzatora prije i nakon ispitivanja metodom kronopotenciometrije, tj. punjenja/pražnjenja. Voltamogrami pokazuju nagli porast struje u polazu nakon čega se uspostavlja gotovo konstantna struja karakteristična za odziv superkondenzatora. Zbog prisutnosti otporne komponente u sustavu struja nije u potpunosti konstantna već polagano raste do konačnog potencijala od 1,2 V. U katodnom dijelu uočava se isto ponašanje kao što više struje nego u anodnom dijelu.

Na *slici 4.22.* su prikazani su ciklički voltamogrami kod različitim brzinama promjene potencijala odakle vidimo da porastom brzine promjene potencijala rastu zabilježene struje u cijelom

području ispitivanja. Kako raste brzina promjene potencijala struje sve više odstupaju od idealnog pravokutnog odziva koji se očekuje u sustavima sa zanemarivim otporom.



**Slika 4.21.** Ciklički voltamogrami odziva superkondenzarota SC-4-PVP u širokom području potencijala

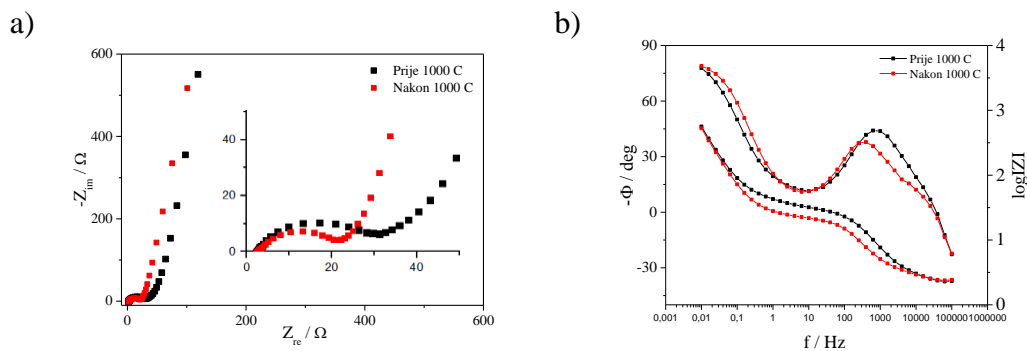


**Slika 4.22.** Ciklički voltamogrami zabilježeni za superkondenzator SC-4-PVP u užem području potencijala kod različitih brzina promjene potencijala

#### 4.3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

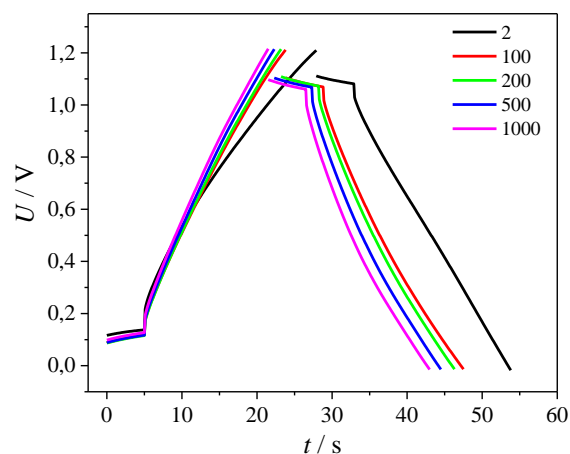
Na Niquistovom dijagramu (*Slika 4.23.a*) u području većih frekvencija registriran je polukrug. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu prijenosa naboja na međufazi

podloga-aktivni materijal. Dodatno, vidi se još jedan element koji odgovara nabijanju dvosloja. U području nižih frekvencija značajnije se mijenja imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U Bodeovom prikazu (*Slika 4.23.b*) u području visokih frekvencija fazni kut raste te potom pada. Ovo ponašanje ukazuje na prisutstvo dva otpora  $R_{el}$  i  $R_{CT}$ .  $R_{el}$  je otpor elektrolita, a  $R_{CT}$  je otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda aktivni materijal ili aktivni materijal/elektrolit. U području nižih frekvencija fazni kut raste što je opet karakteristično za kapacitivno ponašanje. Na *slici 4.23.b*) također vidimo da je dobiveno više linearnih ovisnosti, točnije 3, nakon 1000 ciklusa punjenja-pražnjenja. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga.



*Slika 4.23.* Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani u *a*) Nyquistovom dijagramu i *b*) Bodeovom dijagramu za superkondenzator *SC-4-PVP*

#### 4.3.2.3. Kronopotencimetrija



*Slika 4.24.* Prikaz krivulja punjenja i pražnjenja za različiti broj ciklusa za superkondenzator *SC-4-PVP*

Kod grafičkog prikaza ovisnosti napona o vremenu (*slika 4.24.*) za različite cikluse punjenja/pražnjenja vidimo da je za sve prikazane cikluse ta ovisnost linearna. Vrijeme punjenja/pražnjenja se smanjuje što ukazuje na smanjenje uskladištenog naboja. Također, vidimo da za svih pet slučajeva dolazi do pada napona na otvorenom krugu, odnosno do samo pražnjenja, tako da je iskorišten manji dio napona, tj. manji dio naboja.

## 5. DISKUSIJA

Grafen je najjednostavniji oblik grafitne strukture, koji je sastavljen od  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika. Zbog iznimnih svojstava primjenu nalazi u različitim područjima, a ovisno o njegovoj konačnoj primjeni, koriste se različiti postupci sinteze grafena kao što su kemijska sinteza gdje spadaju rastvaranje ugljičnih nanocijevi ili epitaksijalni rast na silicijevom karbidu. Postoje također metode dobivanja grafena mikromehaničkim raslojavanjem grafita i raslojavanjem grafita u tekućoj fazi. Jedan od značajnih metoda proizvodnji grafena je kemijska sinteza iz grafita kao prekursora gdje u prvom koraku nastaje grafenov oksid koji se u drugom koraku reducira. [7,3]

U ovom radu provedena je hidrotermalna redukcija grafenova oksida u prisustvu ekstrakta lista masline (ELM). ELM se pokazao kao dobar reducens za GO kod hidrotermalne sinteze.[7, 37] Fenolni spojevi prisutni u ekstraktu lista masline zbog niskog oksidacijskog potencijala mogu lako otpustiti elektrone pa ih je moguće upotrijebiti kao redukcijsko sredstvo. Ujedno su i ekološki prihvatljivi i lako su dostupni što može biti od posebnog značaja u slučaju sinteze većih količina reduciranog grafenova oksida. [10] Tijekom geliranja, mono-, bi-, i tro- slojeviti grafenski nano listovi samoorganizirano se slažu u dobro definiranu 3D poroznu mrežu i međusobno su povezani Van der Waals-ovim i  $\pi$ - $\pi$  interakcije. Hidrogelovi na bazi 3D rGO pokazali su veliku površinu i ravnomjernu raspodjelu veličine pora.[38]

PVP je izazvao veliko zanimanje zbog njegove visoke kemijske stabilnosti, netoksičnosti i izvrsne topljivosti u mnogim polarnim otapalima. Ovaj polimer je posebice zanimljiv zbog krajnjih hidroksilnih skupina koje su se u novijim studijama pokazale kao blagi reducensi. Stoga je za pretpostaviti da PVP može služiti ne samo kao stabilizator, već i doprinjeti redukciji GO. [39]

Od grafenskih hidrogelova se očekuje da pokazuju visok stupanj elastičnosti i dobra mehanička stabilnost. Iako je u dosadašnjim istraživanjima pokazano da prilikom deformacije grafenskog hidrogela dolazi do reverzibilnih promjena dimenzija grafenskog hidrogela [40] u praksi se materijal načešće tijekom višekratnog izlaganja deformacijama raspada. Stoga je cilj ovog rada bio sintetizirati kompozitni materijal hidrogela i ispređenih vlakana željezovog oksida te kompozitni materijal hidrogela i ispređenih vlakana polivinilpirolidon (PVP) te utvrditi utjecaj dodatka ispređenih vlakana na mehaničku stabilnost i elastičnost

grafenskih hidrogelova. Osim toga cilj je također bio utvrditi utjecaj dodatna na kapacitivna svojstva grafenskih hidrogelova. U dosadašnjem radu se pokazalo da pH vrijednosti može značajno utjecati na kompaktnost hidrogela, a samim time na mehanička svojstva i specifičnu površinu [7.3]. Isto tako pokazalo se da sinteza hidrogelova u prisustvu ispređenih vlakana željezovih oksida poboljšava kapacitivna svojstva hidrogela [37].

Kako bi se utvrdio utjecaj dodatka na stupanj aglomeracije grafena provedena su XRD mjerenja (*Slika 4.2.*). U svim slučajevima ispitivanja dobiven je mali stupanj kristaliničnosti što je u suglasnosti s dosadašnjim istraživanjima [7] Dobiveni rezultati ukazuju da je u slučaju dodatka željezovih ispređenih vlakana tijekom sinteze grafenskog hidrogela  $2\theta$  vrijednost nešto niža,  $23^\circ$ , u odnosu na podatke za čisti hidrogel gdje je ta vrijednost iznosila  $24^\circ$ . [37] Dobiveni rezultat ukazuje na povećanu udaljenost među listovima u rGO uzorku hidrogela što znači da je aglomeracija manje izražena nego što je to slučaj kad ispređena vlakna nisu prisutna [39]. Manji stupanj aglomeracije je poželjan jer povećava specifičnu površinu hidrogela te poboljšava kapacitivna svojstva materijala odnosno povećava vrijednosti specifičnih kapaciteta ( $C_s$ ) koje su dobivene za neki materijal. [7] Da su vlakna interkalirana među listove rGO dokazano je metodom SEM (*Slika 4.4.c*)).

U slučaju dodatka većih količina PVP (50%) nije dobiven hidrogel već crna suspenzija. Za ovaj uzorak dobiveno je dodatno povećanje udaljenosti među listovima rGO. Može se zaključiti da razlog veće udaljenosti nije posljedica formiranja hidrogela već veliki udio PVP vlakana. Također je očito da nije došlo do segregacija pojedine komponente jer nije zabilježen razmak karakterističan za rGO. Prilikom ispitivanja morfoloških svojstava metodom SEM ne uočava se morfologija karakteristična za grafen što je dodatan dokaz da svojstva rGO ne dolaze do izražaja u slučaju velikih dodataka PVP. S obzirom da PVP sadrži karbonlnu skupinu na peteročlanom prstenu može se pretpostaviti da preko navedene skupine dolazi do povezivanja PVP i rGO uz pomoć vodikovih veza. Iz morfoloških prikaza (*Slika 4.4. g, h*) i *i*)) uočava se da također da kompozit nije u potpunosti homogen jer dio uzorka ima morfologiju karakterističnu za PVP vlakna koja su pravilno poslagana, a dio uzorka pokazuje amorfnu strukturu koja ne odgovara ni vlaknima ni grafenu.

Uz manji dodatak PVP (5%) XRD mjerenja ukazuju da nema razlike između rGO sintetiziranog bez prisustva PVP i onog sintetiziranog uz prisustvo 5% PVP jer je u oba slučaja  $2\theta$  vrijednost iznosi  $24^\circ$ . Iz prikaza morfologije zabilježenog SEM metodom također se ne uočava razlika u strukturi (*Slika 4.4. d*)) niti se zapažaju vlakna interkalirana među



listove rGO. PVP vlakna imaju hidrofilan karakter što im omogućava topivost u vodi. Iz dobivenih rezultata proizlazi da u slučaju većih dodataka tijekom ispiranja hidrogela vlakna nisu u potpunosti uklonjena doku su u slučaju 5% PVP vlakna u potpunosti uklonjena ispiranjem.

Dobiveni uzorci ispitani su metodom FTIR spektroskopije kako bi se potvrdila prisutnost vlakana. U slučaju kompozita koji je sintetiziran u prisustvu 5% PVP i ili 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izraženi su vrhovi karakteristični za rGO strukturu. [7] Osim toga uočavaju se vrhovi kod 2940 i 2880 cm<sup>-1</sup> koji su karakteristični za ELM koji je zaostao nakon sinteze. Da je ELM doista zaostao nakon sinteze potvrđeno je i metodom UV/Vis spektrofotometrije (*Slika 4.1.*).

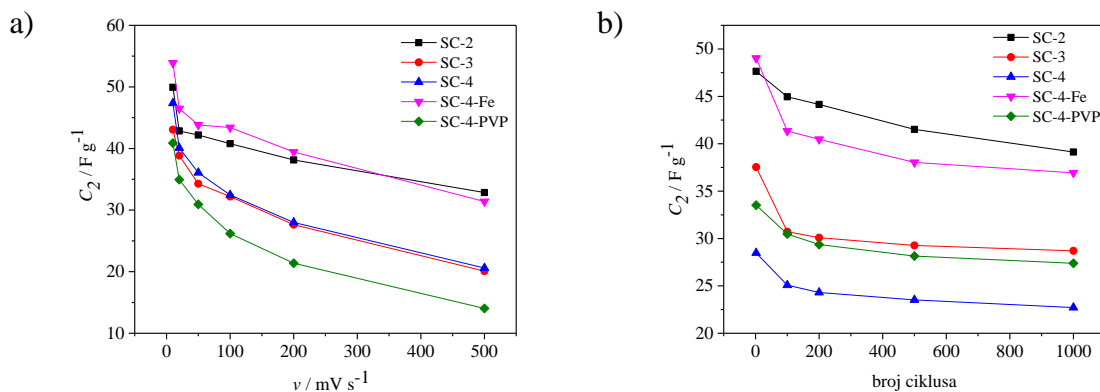
U slučaju većih dodataka PVP spektar je nešto drugačiji. Kod neispranog uzorka jače su izražene vrpce koje se mogu pripisati karakterističnim skupinama u strukturi oleuropeina te je izražena vrpca karakteristična za –OH skupine. Također, u neispranom uzorku jače su izraženi i vrhovi karakteristični za PVP što nas navodi na zaključak da su veće količine PVP zaostale u uzorku i da ispiranjem uzorka ne dolazi do potpunog uklanjanja reducensa ELM te PVP vlakana. Ovim FTIR spektrom potvrđujemo da su u slučaju dodatka 50% PVP vlakna interkalirana u strukturu hidrogela, međutim kad je dodana manja količina vlakana gotovo sva vlakna su uklonjena iz hidrogela tijekom ispiranja zbog topivosti u vodi.

Kod izrade superkondenzatora, hidrogelovi imaju značajnu prednost u odnosu na ostale aktivne materijale zato što pokazuju izrazito veliku specifičnu aktivnu površinu i zato što je moguće prirediti superkondenzator bez sušenja i dodatne obrade uzorka. Sušenjem se mogu izgubiti dobra kapacitivna svojstva jer dolazi do aglomeracije grafenskih listova. [10] Sušenje je moguće provesti u liofilizatoru pri čemu se zadržava porozna struktura. Međutim kapaciteti dobiveni s takvim hidrogelovima su manji u odnosu kad se koristi hidrogel koji nije liofiliziran već upotrebljen direktno nakon ispiranja. [37]

Odzivi superkondenzatora u cikličkom voltamogramu pokazuju konstantnu struju ili blagi porast s promjenom potencijala pa se može zaključiti da materijal ima dobra kapacitivna svojstva. Integriranjem cikličkih voltamograma kod različitih brzina promjene potencijala (*slika 4.6., 4.10., 4.14., 4.18. i 4.22.*) moguće je dobiti količinu uskladištenog naboja te odrediti vrijednost specifičnog kapaciteta prema formuli:

$$C_s = \frac{\int_{0V}^{1,2V} I \times dU}{2 \times v \times \Delta U \times m} \quad (5.1.)$$

U jednadžbi (5.1.), zbroj anodnih i katodnih naboja dobivenih je integracijom cikličkih voltamograma u rasponu napona  $\Delta U$ ,  $v$  je brzina promjene potencijala, a  $m$  je masa aktivnog materijala na jednoj elektrodi. Dobivene vrijednosti  $C_s$  prikazane su na slici 5.1.a).



**Slika 5.1. a)** Ovisnost  $C_s$  (dobivena iz cikličkog voltamograma) o brzini promjene potencijala  
**i b)**  $C_s$  superkondenzatora (dobivena iz kronopotencimetrije) u ovisnosti o broju ciklusa punjenja/pražnjenja

Kod većih brzina vrijednosti  $C_s$  padaju što nam govori da je kod tih brzina iskorištena manja količina materijala za pohranu naboja.

Tijekom procesa punjenja/pražnjenja, metodom kronopotencimetrije praćen je odziv napona u vremenu. Struje kod kojih su provedena ispitivanja kretale su se u granicama od 1,2 do 2,2 A  $g^{-1}$ . S obzirom da rGO nije sušen prije ispitivanja nije bilo moguće precizno odrediti masu aktivnog materijala, već je količina rGO hidrogela procijenjena vizualno, a precizna masa je određena nakon ispitivanja i kretala se u granicama od 0,49 do 1,2 mg. Zbog razlika u masi postoje i razlike u strujama kod kojih je provođeno punjenje i pražnjenje. Napon kontinuirano pada tijekom pražnjenja što je karakteristika superkondenzatora. Prema grafovima prikazanim na slikama 4.8, 4.12., 4.16., 4.20. i 4.24. vidimo da u početku ovisnost napona o vremenu nije linearna, ali već na 100. ciklusu i dalje ovisnost je linearna. Linearna ovisnost ukazuje na kapacitivna svojstva ispitivanog materijala. Za sve ispitane superkondenzatore približavanjem kraju ispitivanja, tj. 1000. ciklusu punjenja/pražnjenja smanjuje se vrijeme trajanja ciklusa.

Specifična energija ( $E_s$ ) i specifična snaga ( $P_s$ ) su ključni parametri koji se određuju pri karakterizaciji uređaja za skladištenje energije, tj. superkondenzatora, a izračunati su prema jednadžbama (5.2.) i (5.3.):

$$E_s = 0,5 \times C_s \times \Delta U^2 \quad (5.2.)$$

$$P_s = \frac{\Delta U^2}{4 \times m \times ESR} \quad (5.3.)$$

**Tablica 5.1.** Prikaz specifičnih kapaciteta, specifične energije i specifične snage za razne superkondenzatore

	Kronopotenciometrija				Ciklička voltametrija
	$C_s$ (F g <sup>-1</sup> ) 2. ciklus	$C_s$ (F g <sup>-1</sup> ) 1000. ciklus	$E_s$ (Wh kg <sup>-1</sup> )	$P_s$ (kW kg <sup>-1</sup> )	$C_2$ (F g <sup>-1</sup> )
SC-2	47,65	39,13	7,71	45,73	42.19
SC-3	37,54	28,70	5,87	25,57	34.28
SC-4	28,48	18,00	4,46	10,88	36.07
SC-4-Fe (5%)	49,03	36,93	8,30	41,75	43.82
SC-4-PVP (5%)	33,51	27,38	4,93	22,07	30,92

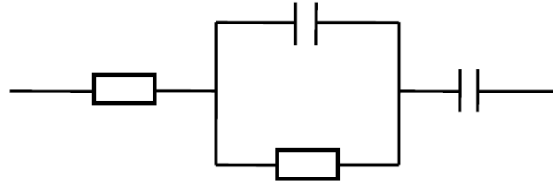
Prema rezultatima dobivenim metodom kronopotenciometrije koji su prikazani u *tablici 5.1.* vidimo da porastom pH vrijednosti suspenzije prilikom sinteze padaju kapaciteti, energija i snaga superkondenzatora. Isti slučaj pada vrijednosti kapaciteta dobiven je za grafenske hidrogelolove metodom cikličke voltametrije pri brzini promjene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup>.

Najviše vrijednosti kapaciteta, snage i energije dobiveni su za superkondenzator sa aktivnim materijalom kompozi grafenski hidrogel/ispredena vlakna željezovog oksida, tj, *rGO-Fe* (5%). Pretpostavlja se da je dobiveno ponašanje posljedica manjeg stupnja aglomeracije u slučaju kad se koristi 5% željezovog oksida. Superkondenzator sa aktivnim materijalom *rGO-4-PVP* (5%) nije pokazao tako visoke vrijednosti kapaciteta, snage i energije kao *SC-4-Fe* (5%), ali su vrijednosti ipak veće nego u slučaju kad nisu dodana vlakna. Iz vrijednosti dobivenih u *tablici 5.1.* uočava se da vrijednosti snage i energije odgovaraju području superkondenzatora u Ragoneovom dijagramu (*Slika 2.11.*).

U toku ispitivanja pokušalo se sastaviti i supekondenzator s aktivnim materijalom *rGO-4-PVP* (50%), međutim materijal nije pokazivao dobra svojstva tako da smo odustali od daljnjeg elektrokemijskog ispitivanja. Metodom cikličke voltametrije dobivali smo odziv karakterističan za otpornik.

Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) također pokazuje dobra kapacitivna svojstva priređenih I ispitivanih materijala što je vidljivo po odzivu zabilježenom u području niskih frekvencija. U području visokih frekvencija zabilježena su dva otpora. Prvi odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu na kontaktu između Ni elektroda i hidrogela [7]. Zbroj dva navedena otpora daje ekvivalentni serijski otpor (ESR)

koji je karakteristična veličina superkondenzatora. Čisti kapacitivni odziv opisuje se serijski povezanim kondenzatorom i otpornikom, a odziv dobiven u ispitivanom slučaju sadrži dodatne elemente te se može opisati električnim ekvivalentnim krugom danim na *slici 5.2.*



**Slika 5.2.** Ekvivalentni električni krug

Separator koji smo koristili kod izvedbe superkondenzatora ostao je vlažan nakon svih ispitivanja, pa vjerujemo da je izvedba superkondenzatora uspješna.

## 6. ZAKLJUČAK

- Uspješno su sintetizirani hidrogelovi kod tri različite vrijednosti pH
- Svi priređeni uzorci pokazuju dobra kapacitivna svojstva
- Sa smanjenjem pH vrijednosti rastu specifični kapaciteti međutim zbog činjenice da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vlakana nisu stabilna pri nižim vrijednostima pH sinteza kompozita je provedena kod pH=4
- Uspješno su sintetizirani hidrogelovi uz prisustvo 5% PVP i 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ispređenih vlakana. Dodatkom ispređenih vlakana specifični kapacitet, energija i snaga rastu, a porast je značajnije izražen kod  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vlakana u odnosu na PVP vlakna. Iz morfoloških svojstava vidljivo je da je došlo do interkalacije  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vlakana u strukturu grafena dok morfologija rGO priređenog u prisustvu PVP nije promijenjena. FTIR spektar oba uzorka odgovara rGO strukturi.
- Kad je priređen kompozit s 50% PVP nije dobiven hidrogel, a PVP se zadržao u strukturi kompozita. Nije provedeno elektrokemijsko ispitivanje ovih uzoraka

## 7. LITERATURA

- [1] Ciszewski M, Mianowski A (2013) Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids. *Chemik* 67:267–274; P. Delhaes, Graphite and Precursors, GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, Pesac, France, 2001, 1-9
- [2] R. Kranjcec, N. Mesaroš; Elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici, Rad za Rektorovu nagradu 2018./2019., FKIT, Zagreb, 2019.
- [3] N. Stankir, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
- [4] Thakur S, Karak N (2012) Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon* N Y 50:5331–5339 . doi: 10.1016/j.carbon.2012.07.023
- [5] A. Popović, Superkondenzatori i njihova primjena, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet. 2016., Sažetak rada
- [6] Roko Kranjcec, Ugradnja grafena u strukturu vodljivog polimera, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2017
- [7] M. Wissle, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 142–150
- [8] Korištenje interneta: <http://geology.com/minerals/graphite.shtml>
- [9] Korištenje interneta: [http://astan.lk/al\\_virtualclassroom/the-solid-structures/](http://astan.lk/al_virtualclassroom/the-solid-structures/)
- [10] J. T., Paci, T. Belytschko, G. C. Schatz, Computational Studies of the Structure, Behavior upon Heating, and Mechanical Properties of Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 18099–18111
- [11] D. Sačer, Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima, Doktorski rad, FKIT, Zagreb 2018. , str.
- [12] S. Pei, H. Cheng , The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210-3214
- [13] Korištenje interneta: <https://www.graphenea.com/pages/grapheneoxide#.WSLkVDU6So>
- [14] N. Stankir, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
- [15] J. H. Warner, F. Schaffel, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, Graphene: Fundamentals and emergent applications, 2013., USA str. 6,29
- [16] R. Kranjcec, N. Mesaroš; Elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici, Rad za Rektorovu nagradu 2018./2019., FKIT, Zagreb, 2019.

- [17] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. Ling, Tang, Y. Zhong, K. Ping Loh, Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2950-2956
- [18] Korištenje interneta: [https://www.researchgate.net/post/when\\_21\\_clay\\_minerals\\_synthesis\\_how\\_to\\_control\\_the\\_autogenous\\_water\\_pressure](https://www.researchgate.net/post/when_21_clay_minerals_synthesis_how_to_control_the_autogenous_water_pressure)
- [19] S. P. Sasikala, P. Poulin, C. Aymonier, Advances in subcritical hydro/solvothermal processing of graphene materials, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1-32
- [20] A. Lutvica, Priprava i karakterizacija kompozita MnO<sub>2</sub>/grafen za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 6-7
- [21] E. ZDRAVEVA i sur.: Elektroispredanje – značajna tehnika 21. stoljeća, *Tekstil* (2016) 397-409
- [22] Koczur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., & Skrabalak, S. E., Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Transactions* 44 (2015) 17883–17905
- [23] Korištenje interneta: <https://sr.wikipedia.org/wiki/Polivinilpirolidon>
- [24] Korištenje interneta: [https://www.researchgate.net/figure/Power-density-against-energy-density-also-called-a-Ragone-plot-for-various-energy\\_fig1\\_247157511](https://www.researchgate.net/figure/Power-density-against-energy-density-also-called-a-Ragone-plot-for-various-energy_fig1_247157511)
- [25] A. Burke, Ultracapacitors: why, how and where is technology, *Journal of Power Sources* 91 (2000) 1-14
- [26] Z. Rappoport, *The Chemistry of Phenols*, Jerusalem, 2003
- [27] J. M. Hornback, *Organic Chemistry*, Boston, 2006
- [28] E. G. Yordi, E. M. Perez, M. J. Matos, E. U. Villares, Antioxidant and pro-oxidant effects of polyphenolic compounds and structure-activity relationship evidence, *Nutrition, Well-Being and Health*, Dr. Jaouad Bouayed (Ed.), InTech, 2012., Spain, str. 1-27
- [29] T. Jerman Klen, *Olive fruit phenols in olive oil processing: the fate and antioxidant potential*, 2014
- [30] M. Gorzynik-Debicka, P. Przychodzen, F. Cappello, A. Kuban-Jankowska, A. M. Gammazza, N. Knap, M. Wozniak, M. Gorska-Ponikowska, Potential Health Benefits of Olive Oil and Plant Polyphenols, *Int J Mol Sci.* 19 (2018) 686
- [31] A. Bendini, L. Cerretani, A. Carrasco-Pancorbo, A. Gomez-Caravaca, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutierrez, G. Lercker, Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods, *Molecules* 12 (2007) 1680-1683

- [32] Barbaro, B., Toietta, G., Maggio, R., Arciello, M., Tarocchi, M., Galli, A., Balsano, C., Effects of the Olive-Derived Polyphenol Oleuropein on Human Health. *International Journal of Molecular Sciences*, 15 (2014) 18508–18524
- [33] M. Grbac, P. Švelić, *Sinteza kompozita polipirola i elektrokemijski dobivenog grafena, Vježbe iz inženjerstva materijala, Zagreb, 2017*
- [34] K. Ivić, *Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016.*
- [35] F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, 2001., Australija str. 52-54 str
- [36] I. Šoić, *Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2017., str. 15-16*
- [37] Ž. Petrović, J. Katić, *nastavni materijali, FKIT, Zagreb, KT-vježbe , str. 34-40*
- [38] Z. Hrnjak-Murčić, *Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2019., str. 1*
- [39] I. Hlupić, *Priprava miješanih oksida ZrO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sol-gel postupkom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2014., str. 9*
- [40] korištenje interneta: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/33%20Povrsinske%20metode.pdf> , lipanj 2019.
- [41] G. Radić, I. Šajnović, Ž. Petrović, M. Kraljić Roković, *Reduced Graphene Oxide/a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers as Active Material for Supercapacitor Application, Croat. Chem. Acta 91 (2018) 1523-1534*
- [42] Tiwari, J. N., Mahesh, K., Le, N. H., Kemp, K. C., Timilsina, R., Tiwari, R. N., & Kim, K. S.. *Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions. Carbon 35 (2013)., 173–182*
- [43] S. Chen, B. Cheng, C. Ding, *Synthesis and Characterization of Poly(vinyl pyrrolidone)/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite, Journal of Macromolecular Science, Part B, 54 (2012) 481-491*
- [44] Xu, Y., Lin, Z., Huang, X., Liu, Y., Huang, Y., & Duan, X., *Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films. ACS Nano 7 (2013) 4042–4049*



## ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Roko Kranjčec



Osnovna škola: Osnovna škola Ivanovec, Ivanovec (2000.-2008.)

Srednja škola: Tehnička škola Čakovec (2008.-2012.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij (2013.-2017)  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski studij (2017.-danas)

Strani jezici: aktivno poznavanje engleskog jezika i poznavanje njemačkog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu, Origin, CAD-CAM

Radno iskustvo:

- Odrađena stručna praksa u MEĐIMURSKE VODE d.o.o.

Priznanja i nagrade:

- Akademska godina 2018/2019, Sveučilište u Zagrebu; Rektorova nagrada za znanstveni rad na temu: Elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici