

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Roko Kranjčec, Nicole Mesaroš

Elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Kraljić Roković i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

POPIS SIMBOLA:

A – površina elektrode (kondenzatora), cm^2

C – kapacitet kondenzatora, F

C_s – specifični kapacitet, F g^{-1}

d – udaljenost između elektroda, nm

E_s – specifična energija, Wh kg^{-1}

E – potencijal, V

E_{kon} – konačni potencijal, V

$E_{\text{poč}}$ – početni potencijal, V

I – jakost struje, A

M – molarna masa, g mol^{-1}

m_{el} – masa aktivnog materijala elektrode, g

n – indeks plohe u kristalu na kojem se dešava difrakcija

P_s – specifična snaga, kW kg^{-1}

Q – naboj, C

R – otpor, Ω

R_{CT} – otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda/aktivni materijal, Ω

R_{el} – otpor elektrolita, Ω

R_{ESR} , ESR – ekvivalentni serijski otpor, Ω

T – temperatura, $^{\circ}\text{C}$

t – vrijeme, s

U – napon, mV

γ – masena koncentracija, mg mL^{-1}

2θ – kut pri kojem je zabilježen maksimum difrakcije, °

κ – električna provodnost, S cm⁻¹

λ – valna duljina, nm

ρ – električna otpornost, Ω cm

φ – fazni kut, °

v – brzina promjene potencijala, V s⁻¹

POPIS KRATICA:

CA –kronoamperometrija

CP – kronopetanciometrija

CV ciklička voltometrija

DFT – teorija funkcionalne gustoće

EDLC – elektrokemijski dvoslojni kondenzator

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ErGO – elektrokemijski reducirani grafenov oksid

F-CN – filter papir od celuloznog nitrata

F-PES – polietersulfonska membrana

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

GO – grafenov oksid

GP – grafenski papir

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

XRD – rendgenska difrakcijska analiza

ZKE – zasićena kalomel elektroda

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. GRAFIT.....	3
2.1.1. STRUKTURA GRAFITA I DIJAMANTA	3
2.2. GRAFEN.....	4
2.2.1. STRUKTURA GRAFENA	5
2.3. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID.....	6
2.4. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA	8
2.4.1. REDUKCIJSKI MEHANIZAM	8
2.4.1.1. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA	9
2.4.1.1.1. TOPLINSKA OBRADA	9
2.4.1.1.2. MIKROVALNA I FOTO REDUKCIJA	10
2.4.1.1.3. KEMIJSKA REDUKCIJA	10
2.4.1.1.4. HIDROTERMALNA I SOLVOTERMALNA REDUKCIJA	11
2.4.1.1.5. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA	12
2.4.2. PREDNOSTI ELEKTROKEMIJSKI REDUCIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA (ErGO) NAD KEMIJSKI REDUCIRANIM GRAFENOVIM OKSIDOM (CrGO)	14
2.5. GRAFENSKI PAPIR (GP).....	15
2.6. SUPERKONDENZATORI.....	16
2.6.1. PODJELA SUPERKONDENZATORA PREMA MEHANIZMU SKLADIŠTENJA NABOJA.....	16
2.7. METODE KARAKTERIZACIJE	19
2.7.1. ELEKTROKEMIJSKE METODE.....	19
2.7.1.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV)	19
2.7.1.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)	20
2.7.1.3. KRONOPOTENCIOMETRIJA (CP):.....	24
2.7.1.4. KRONOAMPEROMETRIJA (CA)	24
2.7.2. SPEKTROSKOPSKE, MIKROSKOPSKE I PRATEĆE METODE.....	25
2.7.2.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR)	25
2.7.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA (XRD).....	26
2.7.2.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA.....	27
2.7.2.4. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)	29

2.7.2.5.	MJERENJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI METODOM ČETIRI TOČKE	29
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1.	SINTEZA GRAFENA	31
3.1.1.	HUMMERSOVA METODA OKSIDACIJA GRAFITA	31
3.2.	DOBIVANJE PAPIRA OD GRAFENOVOG OKSIDA METODOM VAKUUM FILTRACIJE.....	34
3.3.	DOBIVANJE PAPIRA OD GRAFENOVOG OKSIDA METODOM NAKAPAVANJA..	35
3.4.	ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA SLOJA GRAFENOVOG OKSIDA	35
3.5.	ISPITIVANJA ELEKTRIČNE PROVODNOSTI GO I ErGO PAPIRA.....	37
3.6.	ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FURIEROVOM TRANSFORMACIJOM.....	38
3.7.	ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM RAMANOVE SPEKTROSKOPIJE	38
3.8.	ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE.....	38
3.9.	ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM PRETRAŽNE ELEKTRONSKE SPEKTROSKOPIJE.....	39
3.10.	IZRADA SUPERKONDENZATORA.....	39
3.11.	ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA SUPERKONDENZATORA.....	41
4.	REZULTATI	43
4.1.	SINTEZA ErGO1 I KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA ...	43
4.1.1.	SINTEZA ErGO1 METODOM KRONOAMPEROMETRIJE	43
4.1.2.	KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE	44
4.1.3.	KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA METODOM EIS ...	45
4.1.4.	KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE	46
4.2.	SINTEZA ErGO3 I KARAKTERIZACIJA FKIT SUPERKONDENZATORA	48
4.2.1.	SINTEZA METODOM KRONOAMPEROMETRIJE.....	48
4.2.2.	CIKLIČKA VOLTAMETRIJA.....	48
4.2.3.	KARAKTERIZACIJA FKIT SUPERKONDENZATORA METODOM EIS	49
4.2.4.	KRONOPOTENCIOMETRIJA	51
4.3.	KARAKTERIZACIJA GO I ErGO PAPIRA	52
4.3.1.	ELEKTRIČNA PROVODNOST GO I ErGO PAPIRA	52
4.3.2.	INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA SA FOURIEROVIM TRANSFORMACIJAMA 53	
4.3.3.	RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA.....	54
4.3.4.	PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA	54

4.3.5.	RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA.....	55
5.	DISKUSIJA	56
6.	ZAKLJUČAK	66
7.	ZAHVALE	67
8.	POPIS LITERATURE	68
9.	SAŽETAK	71
10.	SUMMARY	72
11.	ŽIVOTOPIS	73

1. UVOD

Grafen pripada novoj klasi dvodimenzionalnih ugljikovih nanomaterijala, stabilan je te izgrađen od monosloja sp^2 hibridiziranih atoma ugljika. Glavni razlog brzog razvijanja grafena su njegova jedinstvena svojstva koja su posljedica njegove strukture. Sudeći prema primjenama novih materijala u industriji, nema sumnje u to da je 21. stoljeće doba ugljikovih nanomaterijala. Očekuje se da će grafen poboljšati karakteristike postojećih materijala kako bi oni bili što pogodniji za primjenu u novim tehnologijama. [1,2]

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.

Cilj sinteze grafena je provesti postupak što jednostavnije uz što manje troškove, a da se pri tome dobije produkt željenih svojstava. 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. [2,3] Elektrokemijska metoda sinteze nudi lakši, brži i ekološki prihvatljiv način dobivanja grafenskog materijala željenih svojstava, a upravo zahvaljujući svojim dobrim stranama, postoji mogućnost da u bliskoj budućnosti zamijeni kemijsku metodu sinteze.

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. [4]

Važno je naglasiti i druge primjene grafena kao što su: medicina, senzori, savitljiva elektronika, uklanjanje nečistoća iz vode itd. [5]

Svrha ovog rada bila je sintetizirati grafenski papir elektrokemijskim putem (ErGO), redukcijom grafenova oksida (GO), ispitati njegova elektrokemijska i strukturna svojstva te naposljetku sastaviti savitljivi samostojeći superkondenzator. Za sve priređene

superkondenzatore izračunati su specifični kapaciteti, ekvivalentni serijski otpor te specifična snaga i energija.

2. TEORIJSKI DIO

2.1.GRAFIT

Grafit je alotropska modifikacija ugljika, a može ga se naći u prirodi, u metamorfnim i magmatskim stijenama. [6] To je materijal na bazi 3D-ugljika, za koji se može smatrati da je napravljen od niza slojeva grafena. [7]

Jedinstven je po tome što ima svojstva metala i nemetala, neproziran je, sivkasto-crne boje, s crnim sjajem. Izuzetno je mekan, cijepa se uz visoki tlak, fleksibilan je, ali ne i elastičan, ima visoku toplinsku i električnu vodljivost te je gotovo inertan u kontaktu s bilo kojim drugim materijalom. Također, grafit ima nisku adsorpciju rendgenskih zraka što ga čini korisnim u nuklearnim primjenama. [6,8]

Što se tiče klasifikacije grafita, dvije su osnovne, dijeli se na prirodni i sintetski grafit. Većina komercijalnih (prirodnih) grafita često sadrži druge minerale pa je neophodna obrada minerala. Prirodni grafit se dijeli na tri vrste materijala; amorfan, ljuskasti, i visoko kristaličan. [7]

Sintetski grafit nastaje zagrijavanjem različitih organskih tvari kao što su nafta i ugljen na temperaturama u rasponu 2500-3000°C. Na tim temperaturama, uklanjaju se svi hlapivi sastojci i mnogi metali u sirovini. Grafit ostaje vezan poput listova u kristaličnu strukturu.

Tako dobiveni, sintetski grafit može imati čistoću od preko 99% ugljika, a koristi se u proizvodima gdje je potreban izuzetno čist materijal. [6]

2.1.1. STRUKTURA GRAFITA I DIJAMANTA

Grafit i dijamant su građeni samo od atoma ugljika. Grafit je vrlo mekan, dok je dijamant jedan od najtvrdijih materijala koje čovjek poznaje. Razlog velike razlike u svojstvima ova dva materijala je različit način na koji atomi ugljika međusobno formiraju kemijske veze.

Sile unutar i između kristalita određuju ekstremnu razliku u svojstvima između ova dva oblika.

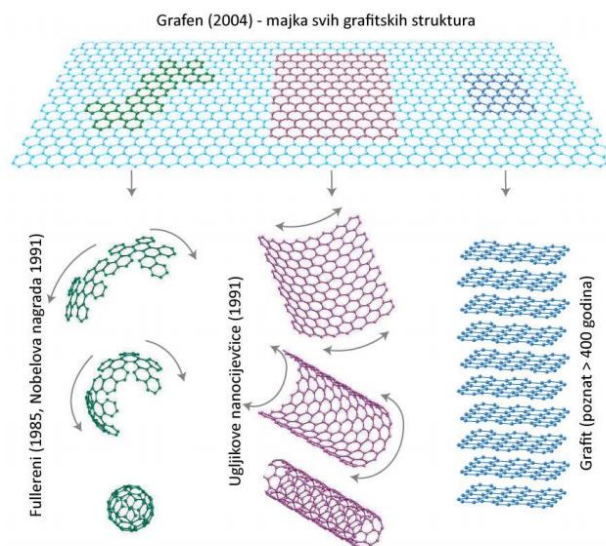
Grafit ima slojevit, planarnu strukturu koja se sastoji od slojeva heksagonalno vezanih atoma ugljika. U toj stabilnoj šesterokutnoj rešetci, interatomska udaljenost unutar ravnine sloja

iznosi 0,142 Å, a razmak među slojevima, d , iznosi 0,335 Å. Gustoća kristala je 2,266 g/cm³, dok je kod dijamanta ona jednaka 3,63 g/cm³. U grafitnoj strukturi javlja se sp² hibridizacija, kod koje samo tri od četiri valentna elektrona ugljika tvore kovalentne veze (σ -veze) sa susjednim ugljikovim atomima. Četvrti elektron je slobodan kako bi mogao migrirati i time čini grafit vodljivim materijalom. Postoje jake kemijske veze unutar slojeva ravnina, ali između slojeva ravnina postoje slabe van der Waalove sile koje omogućavaju slojevima grafita lako odvajanje. [9]

2.2. GRAFEN

Grafen je predstavnik dvodimenzionalnih materijala u kojem su sp²-hibridizirani atomi ugljika povezani u heksagonsku strukturu debljine jednog atoma. Kao takav, osnovna je jedinica drugih struktura ugljika poput trodimenzionalnog grafita, fulerena i nanocijevi (*slika 2.1.*) Rezultat takve strukture su izvanredna električna, toplinska, optička i mehanička svojstva, koja omogućavaju primjenu u različitim područjima tehnologije i svakidašnjim proizvodima. Međutim, njegovu široku primjenu otežavaju problemi vezani uz dobivanje čistih grafenskih slojeva bez defekata, visoke specifične površine i elektronske provodnosti i bez izražene sklonosti listova aglomeraciji.

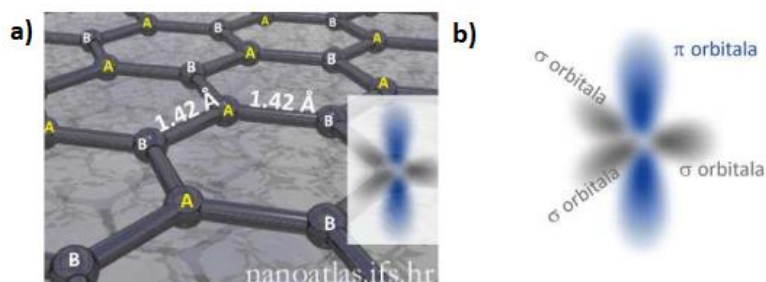
Mišljenje da dvodimenzionalne strukture nisu termodinamički stabilne prevladavalo je sve do 2004. godine kada je grupa znanstvenika iz Manchestera koristila vrlo jednostavan način izolacije grafena iz grafita uz pomoć ljepljive trake što je omogućilo izolaciju uzoraka grafenskih listova dovoljno velikih dimenzija (100 μm) da se odrede neka od izvanrednih svojstava tog materijala. Metoda je poznata kao mikromehaničko cijepanje te je omogućila izolaciju sloja debljine jednog atoma iz trodimenzionalne lamelarne rešetke grafita u kojoj su grafenski listovi slabo povezani van der Waalovim silama. [5]



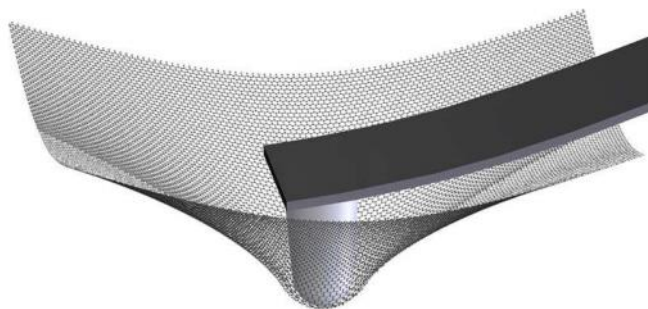
Slika 2.1. Prikaz grafena kao temeljnog građevnog bloka u svim grafitnim materijalima sp^2 strukture; u zagradama su navedene godine otkrića [10]

2.2.1. STRUKTURA GRAFENA

Strukturu grafena možemo matematički lako opisati ako uvedemo dvije trokutaste podrešetke, A i B (*slika 2.2.*). sp^2 orbitale, ili σ kako ih u vezanom stanju još zovemo, čine najčvršću poznatu kemijski vezu, što grafen čini najčvršćim materijalom (*slika 2.3.*). Slobodne p, odnosno π , orbitale u grafenu se udružuju, tako da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine. Iz činjenice da su atomi A i B u stvari ekvivalentni, odnosno sve su to identični ugljikovi atomi, proizlazi niz privlačnih svojstava grafena, koja ga čine glavnim kandidatom za primjenu u elektronici, odnosno novom koncipiranju elektronske industrije koja će se bazirati na grafenu i njemu bliskim strukturama. [10]



Slika 2.2. a) Nanometarska razina grafitne strukture i b) σ hibridne orbitale koje vežu atome u grafenu te π orbitala koja mu daje privlačna svojstva [10]



Slika 2.3. Shematski prikaz eksperimenta kojim je mjerena čvrstoća grafena i kojim je dokazano da je to najčvršći poznati material [10]

2.3. GRAFITOV I GRAFENOV OKSID

Grafitov oksid ima sličnu slojevitú strukturu kao i grafit, ali ravnina ugljikovih atoma u grafitovom oksidu sadži još i kisikove funkcionalne skupine, koje ne samo da proširuju međuslojnu udaljenost, već i čine slojeve hidrofilnima. [11]

Do sad su razvijene mnoge metode dobivanja grafitovog oksida temeljene uglavnom na oksidaciji grafita u smjesi jakih kiselina s kalijevim kloratom ili permanganatom. Na slici 2.4. prikazane su najčešće korištene metode oksidacije grafita. Brodieva, Staudenmeierova i Hoffmanova metoda koriste KClO_3 kao oksidacijsko sredstvo, dok novije razvijene Hummersova metoda i Tourova metoda koriste KMnO_4 . Bitno je istaknuti da kloratne sinteze rezultiraju izdvajanjem toksičnih plinova u koje spadaju NO , NO_2 te eksplozivnog plina ClO_2 [5]

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 grafen oksid (GO). Najatraktivnije svojstvo GO je to što može biti (djelomice) reduciran u grafen uklanjanjem kisikovih skupina i oporavkom konjugirane strukture.

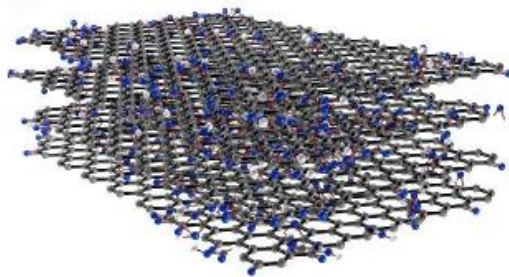
Glavna razlika između grafitovog i grafenovog oksida je broj slojeva. Grafitov oksid je višeslojan, dok grafenov oksid može biti monoslojan ili se može sastojati od nekoliko slojeva. [11]

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

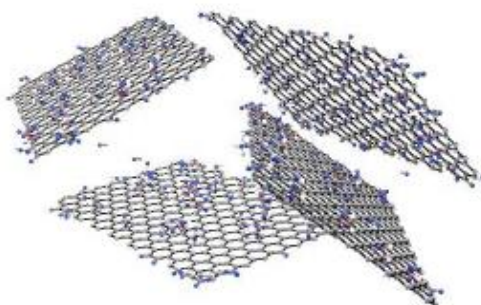
Slika 2.4. Metode sinteze grafitovog oksida iz grafita

Zbog prisustva kisikovih funkcionalnih skupina, grafenov oksid se lako dispergira u organskim otapalima, vodi i različitim krutim materijalima. Ovo svojstvo omogućava mu kombiniranje s polimernim ili keramičkim materijalima, kako bi se primjerice poboljšala njihova mehanička ili električna svojstva. S obzirom na električnu vodljivost, grafenov oksid djeluje kao električni izolator jer zbog prisutnosti kisikovih skupina dolazi do formiranja defekata, odnosno sp³ hibridizirane strukture. Redukcijom grafenova oksida uspostavlja se električna vodljivost. Svojstva grafena mogu se mijenjati funkcionalizacijom grafenova oksida. Ovisno o tome gdje ga želimo primjenjivati, grafenov oksid se može funkcionalizirati na nekoliko načina. Jedan od načina da se osigura lakše dispergiranje u organskim otapalima jest vezivanje amina putem organske kovalentne funkcionalizacije. Time je materijal prikladniji za optoelektroniku te za upotrebu u isporuci lijeka. Moguće je također priključiti sekundarne amine funkcionalizirane fulerenom, te primarne amine funkcionalizirane porfirinom na pločice grafenova oksida kako bi se poboljšala nelinearna optička svojstva materijala [12]

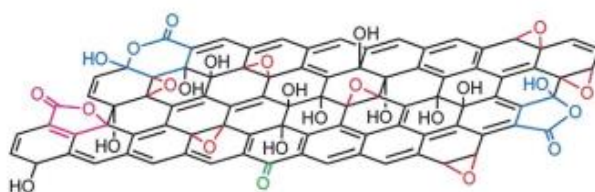
GO se smatra prekursorom za sintezu grafena kemijskom, toplinskom ili mikrovalnom redukcijom. [13]



Slika 2.5. Shematski prikaz strukture grafitovog oksida [5]



Slika 2.6. Shematski prikaz slojeva GO s kisikovim funkcijskim skupinama [5]



Slika 2.7. Shematski prikaz GO s kisikovim funkcijskim skupinama [13]

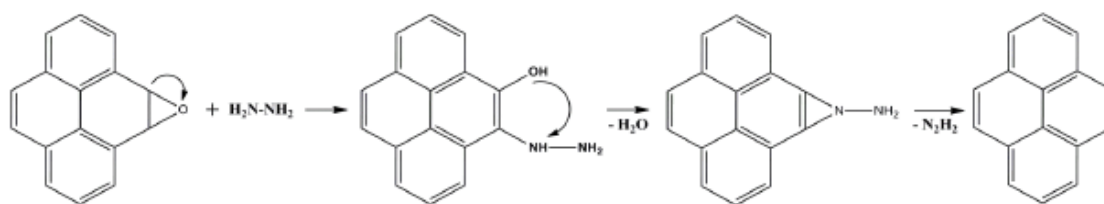
2.4. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

2.4.1. REDUKCIJSKI MEHANIZAM

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

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

Primjer kemijske deoksigenacije može se opisati na primjeru reakcije redukcije s hidrazinom (slika 2.8.). Reakcija započinje otvaranjem epoksidne skupine hidrazinom, te se tvori hidrazino alkohol. Početni derivat koji je nastao otvaranjem epoksida reagira dalje s formacijom amonoaziridina. Zatim slijedi toplinsko uklanjanje diimida i formacija dvostruke veze, što rezultira ponovnim uspostavljanjem konjugiranog sustava grafena. [11]



Slika 2.8. Shematski prikaz mehanizma redukcije epoksidnih skupina [5]

2.4.1.1.METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA

2.4.1.1.1. TOPLINSKA OBRADA

Grafenov oksid (GO) može se reducirati zagrijavanjem u inertnoj atmosferi. U početnim fazama istraživanja grafena, brzo zagrijavanje (> 2000 °C/min) uglavnom se koristilo za raslojavanje grafitovog oksida u grafen. Mehanizam zaslužan za raslojavanje jest nagla ekspanzija uslijed razvijanja plinova CO ili CO₂ u prostoru između listova grafena tijekom

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

2.4.1.1.2. MIKROVALNA I FOTO REDUKCIJA

Kao alternativa toplinskoj obradi, pojavile su se još dvije metode redukcije, mikrovalna (MWI) i foto redukcija; korištenjem nekonvencionalnih sredstava za grijanje pokušalo se ostvariti smanjenje potrošnje toplinske energije. Glavna prednost mikrovalne redukcije u odnosu na metode konvencionalnog grijanja jest ravnomjerno i brzo zagrijavanje uzorka. Obradom praška grafitovog oksida u komercijalnoj mikrovalnoj pećnici, pri atmosferskim uvjetima lako se može dobiti reducirani oblik grafenova oksida (rGO) unutar jedne minute. Foto redukcija filmova grafenova oksida može se izvesti jednim bljeskom ksenon lampe na fotografskim kamerama. Foto energija emitirana lampom izbliza (<2 mm), pruža devet puta više energije nego zagrijavanje GO pri temperaturama višim od 100 °C. [11]

2.4.1.1.3. KEMIJSKA REDUKCIJA

Redukcija kemijskim reagensima temelji se na kemijskoj reakciji GO i redukcijskog sredstva. Redukcija se obično može ostvariti pri sobnoj temperaturi ili kod blago povišene temperature. Kod kemijske redukcije, posebna aparatura i uvjeti nisu neophodni, što ju čini pogodnom za proizvodnju većih količina grafena. Redukcija grafitovog oksida hidrazinom koristila se i prije otkrića grafena. Nakon otkrića grafena, hidrazin je bio prihvaćen kao dobar reagens za redukciju GO. Redukcija s hidrazinom i derivatima hidrazina (hidrazin hidrat i dimetilhidrazin) može se postići dodatkom tekućeg reagensa vodenoj disperziji GO, te se kao rezultat dobiju slojevi grafena koji su skloni aglomeriranju zbog povećanja hidrofobnosti. Kako bi se spriječila aglomeracija grafena, tj. kako se bi se tijekom redukcije GO zadržalo koloidno stanje u vodi, dodaju se surfaktanti ili amonijak koji osigurava disocijaciju karboksilnih skupina na listovima rGO i generiranje negativnog naboja.

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

Askorbinska kiselina može poslužiti kao reagens za redukciju GO i smatra se da je idealna zamjena za hidrazin, jer je vodljivost rGO dobivenog redukcijom s hidrazinom približna vodljivosti rGO koji je dobiven redukcijom s askorbinskom kiselinom. Osim toga, askorbinska kiselina ima veliku prednost nad hidrazinom zbog svoje netoksičnosti, a također je i stabilnija u vodi u odnosu na NaBH_4 . Korištenjem jodovodične kiseline kao reducensa za GO, dobiva se rGO puno većih vrijednosti električne provodnosti u odnosu na ostale kemijske metode redukcije. GO filmovi reducirani sa jodovodičnom kiselinom su savitljiviji i imaju poboljšanu vlačnu čvrstoću u odnosu na filmove reducirane hidrazinom ili NaBH_4 . Osim navedenih reducensa, mogu se još koristiti hidrokinon, pirogalol, hidroksilamin, urea, tiourea, te vruće alkalne otopine (npr. KOH , NaOH). [11]

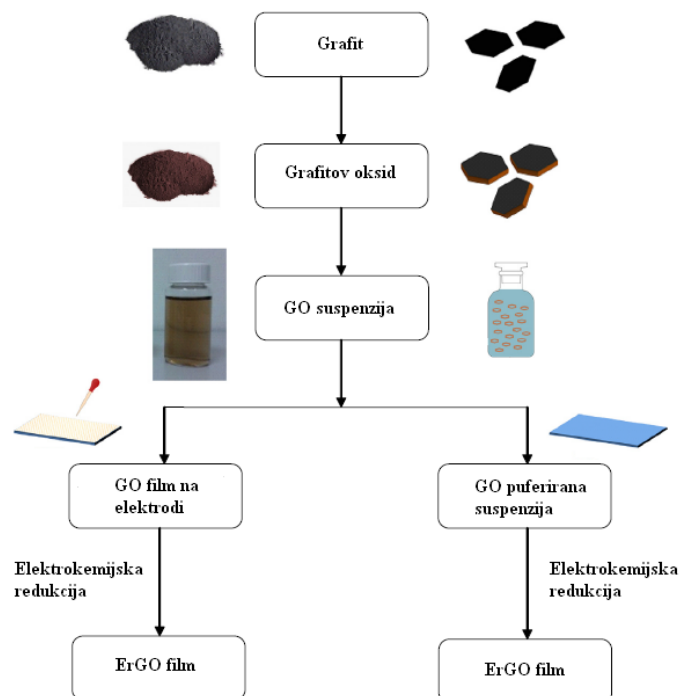
2.4.1.1.4. HIDROTERMALNA I SOLVOTERMALNA REDUKCIJA

Hidrotermalnom metodom postiže se monodisperznost te visoka homogenost. Hidrotermalna metoda može se opisati kao heterogena reakcija u prisutnosti vodenog otapala u zatvorenom sustavu kod koje dolazi do kemijskih i fizikalnih procesa pri visokim temperaturama i pod umjerenim do visokim tlakovima. Byrappa i Yoshimura definirali su hidrotermalnu metodu kao heterogenu reakciju u prisutnosti vodenog ili nevodenog otapala na temperaturama većima od sobne temperature i pri tlakovima većima od 1 atm u zatvorenom sustavu. Voda je jedno od najvažnijih otapala zato što je u prirodi ima u izobilju, ekološki je prihvatljiva, netoksična je, nezapaljiva, nekancerogena, termodinamički je veoma stabilna, te zbog svoje lake hlapivosti, može se lako ukloniti iz produkta. No, kao otapalo mogu se koristiti i nevodena otapala ili otapala u superkritičnim uvjetima ili vrlo blizu superkritičnih uvjeta, te se

tada ova metoda naziva solvotermalna metoda. Obrada materijala u hidrotermalnim uvjetima zahtjeva aparaturu koja je otporna na koroziju u visoko korozivnom otapalu pri visokoj temperaturi i tlaku. Sinteza se provodi u autoklavu, hermetički zatvorenoj posudi od teflona smještenoj u nosaču od nehrđajućeg čelika koja može duže vrijeme podnijeti visoke temperature i tlakove. Redukcija se odvija pri temperaturama od oko 200 do 2000 °C, u inertnoj atmosferi pri čemu se potpuno uklanjaju kisikove funkcionalne skupine, međutim neizbježna je strukturna šteta jer se tijekom reakcije uklanja dio ugljikovih atoma. [14,15]

2.4.1.1.5. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA

Elektrokemijska metoda redukcije omogućuje lakši, brži, ekonomski i ekološki povoljan put do proizvodnje željene kvalitete grafenskih materijala. Ova metoda može se provesti na dva načina (*slika 2.9.*): u jednom koraku, koji uključuje izravnu elektrokemijsku redukciju GO koji se nalazi u suspenziji na podlogu elektrode, te u dva koraka, kada se zahtijeva prethodno taloženje GO na elektrodu supstrata prije procesa elektrokemijske redukcije. [16]

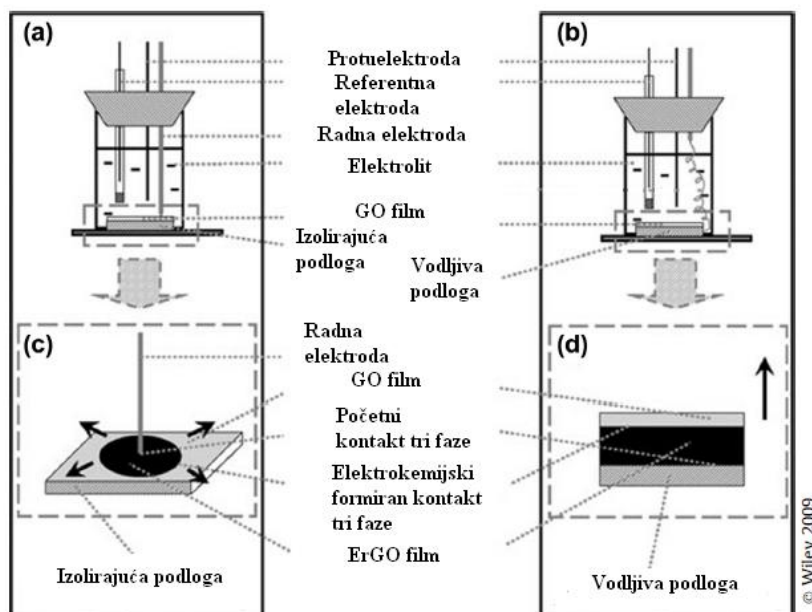


Slika 2.9. Shematski prikaz elektrokemijske redukcije GO [16]

Elektrokemijska redukcija može biti najbolji izbor metode redukcije jer je elektron "zeleni", ekološki prihvatljiv redukcijski agens koji se lako kreće kroz vodljivi 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, osobito biopolimera. [17] Boja se nakon elektrokemijske redukcije mijenja iz žuto-smeđe (GO) u crnu (ErGO). [16]

Što se tiče elektrokemijske redukcije u jednom koraku, postupak se može izvesti s cikličkom voltametrijom, linearnom voltametrijom ili s konstantnim potencijalom u standardnom troelektrodnom sustavu na sobnoj temperaturi. Smatra se da se elektrokemijska redukcija odvija kada GO listovi u blizini elektrode prihvate elektrone, dajući netopljive ErGO-e koji se vežu izravno na površinu elektrode. [16] Elektrodepoziciju uzrokuje razlika u topljivosti između GO i rezultirajućeg ErGO u vodenom elektrolitu.[18] Bez obzira na činjenicu da GO može biti elektrokemijski reduciran preko širokog raspona pH vrijednosti, od 1,5 do 12,5 [16], dokazano je da elektrokemijska redukcija GO na pH višem od 10,0 nije rezultirala taloženjem ErGO filmova na površini elektrode zbog toga što su ErGO filmovi topljivi u jako bazičnim medijima i postaju nestabilni pri pH vrijednostima koje su iznad 11.[18]

Kod elektrokemijske redukcije u dva koraka, prvo se tanak film GO nanosi na površinu elektrode koja djeluje kao supstrat te se zatim suši kako bi se dobila GO-obložena elektroda. Zatim se elektroda GO-obložena podvrgava elektrokemijskoj redukciji korištenjem standardnog elektrokemijskog sustava s tri elektrode u prisutnosti elektrolita pri čemu nastaje ErGO film na podlozi elektrode. GO film se može nanositi ili premazati na površinu izolirajuće podloge (npr. fleksibilna plastika, staklo) ili vodljive podloge (npr. staklasti ugljik, zlato, ITO). Za sustav kod kojega je GO obložen na izolirajućoj podlozi, dodatna vodljiva podloga, kao što je primjerice staklasti ugljik, mora biti u kontaktu s GO. Kada je u pitanju GO-obložena vodljiva podloga, nema potrebe za dodatnim vodljivim elektrodama. [19]



Slika 2.10. Shematski prikaz aparature (a,b) i procesa elektrokemijske redukcije sa izolirajućom podlogom (c) i vodljivom podlogom (d) [19]

2.4.2. PREDNOSTI ELEKTROKEMIJSKI REDUCIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA (ErGO) NAD KEMIJSKI REDUCIRANIM GRAFENOVIM OKSIDOM (CrGO)

Iako se masovna proizvodnja grafena može postići i kemijskom redukcijom GO s različitim vrstama reducirajućih agensa, elektrokemijski pristup ima nekoliko jasnih prednosti u odnosu na kemijski pristup.

Elektrokemijski pristup je relativno ekonomičan, brz i ekološki prihvatljiv, nema potrebe za korištenjem opasnih i toksičnih kemikalija poput hidrazina i dimetilhidrazina. Upravo zbog toga, kod ErGO nema kontaminacije koja nastaje zbog mogućeg viška ili zaostatka toksičnih i opasnih kemikalija. Osim toga, elektrokemijski pristup daje kontroliranije i učinkovitije uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina jednostavnim podešavanjem potencijala elektrode, dok bi se kod kemijskog pristupa za postizanje istog stupnja redukcije trebalo koristiti više od jednog redukcijskog sredstva ili provoditi redukciju u više koraka. Također, elektrokemijskom redukcijom može se sintetizirati grafen izravno na podlozi koju je moguće koristiti u raznim specifičnim primjenama, kao što su primjerice biosenzori, aktivni materijali u superkondenzatorima i baterijama itd. [16]

2.5.GRAFENSKI PAPIR (GP)

Grafen ima potencijal za niz industrijskih primjena, kao što su elektrokemijski izvori energije, elektroničke i konstrukcijske komponente, toplinski transportni mediji, katalizatori, adsorbenti ili u biotehnološkim primjenama. Njegova izvrsna svojstva, uključujući mehaničku tvrdoću, električnu vodljivost, toplinsku i kemijsku toleranciju, kao i netoksičnost, čine grafen prikladnim za navedene primjene. Osim toga, grafen ima potencijal korištenja u savitljivoj elektronici. Naime, savitljivi ili fleksibilni elektronički uređaji, u posljednjih nekoliko godina privukli su znatan interes. Primjerice, tradicionalne litij-ionske baterije posjeduju elektrode koje sadrže smjesu otapala, veziva, električnog vodiča i aktivnog materijala obloženog metalnom podlogom strujnog kolektora. Zbog mogućnosti da se supstrat sloja aktivnog materijala raspukne ili oljušti s površine strujnog kolektora tijekom savijanja, ova vrsta elektrode nije prikladna za pripremu savitljivih baterija. Stoga je vrlo poželjan razvoj fleksibilnih, samostojećih elektrodnih materijala koji se mogu primjenjivati kod nosive elektronike te u savitljivim baterijama. Jedan od takvih materijala je i grafenski papir (*slika 2.11*). [20]

Kako bi se dobio grafenski papir (GP), može se koristiti metoda elektrostatske stabilizacije za sintezu stabilne vodene koloidne otopine reduciranog grafena. Zatim se metodom vakuumske filtracije mogu dobiti samostojeći grafenski slojevi. Drugi način dobivanja samostojećih grafenskih filmova je filtracija otopine GO pri čemu se dobiva GO film koji se naknadno reducira. Dobiveni GP izrađen je od pojedinačnih grafenskih listova složenih u 3D-strukturu, koja je dobro vodljiva i mehanički fleksibilna. Na ovaj način je također moguće izraditi i elektrode temeljene na GP, pri čemu nema potrebe za dodatkom aditiva i veziva koji se inače koriste u pripremi aktivnih materijala za baterije.

GP elektrode pokazuju izvrsna svojstva skladištenja naboja i veliku stabilnost tijekom pražnjenja i punjenja. Uz sve to, postupak izrade GP je jeftin i jednostavan. Dakle, GP ima veliki potencijal za korištenje u litij-ionskim baterijama. [21]



Slika 2.11. Fotografija grafenskog papira [21]

2.6.SUPERKONDENZATORI

Superkondenzator (ili ultrakondenzator) jest kondenzator iznimno visokog kapaciteta. Usporedbe radi, konvencionalni kondenzatori postižu kapacitete od nekoliko μF , dok za radno područje napona 1,2 V superkondenzator može postići kapacitet reda veličine 10,000 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 punjenje/pražnjenje 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. [22]

Superkondenzatori se sastoje od: dvije elektrode koje su uronjene u elektrolit, a separator se nalazi između elektroda. Elektrode su izrađene od vodljivog materijala velike površine. Površina elektrodnih materijala kod superkondenzatora mnogo je veća od onih koji se koriste kod baterija. [23]

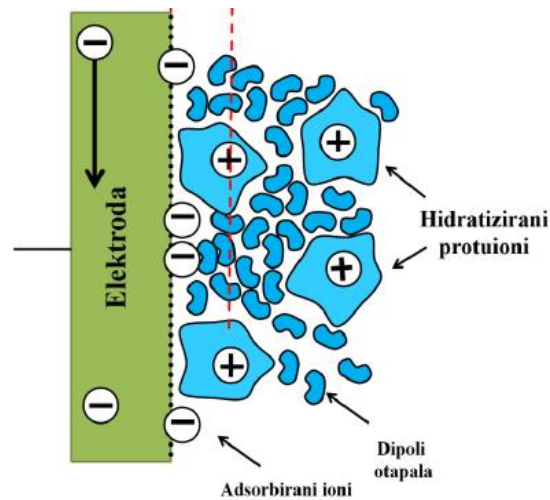
Superkondenzatori su manje pogodni za dugoročno spremanje i čuvanje energije poput baterija, a više su pogodni za veliki broj ciklusa punjenje/pražnjenje u nekom vremenu. Iz tog razloga se koriste u dizalima, automobilima, autobusima, gdje im je svrha regenerativno kočenje ili kratkotrajno skladištenje energije. Manje jedinice se mogu koristiti u računalima kao statični RAM, tj. SRAM uređaji. [22]

2.6.1. PODJELA SUPERKONDENZATORA PREMA MEHANIZMU SKLADIŠTENJA NABOJA

a) Superkondenzatori temeljeni na elektrokemijskom dvosloju (EDLC)

Dvije elektrode uronjene su u elektrolit i odvojene separatorom kako ne bi došlo do kratkog spoja (*slika 2.12*). Specifična površina ugljičnih materijala koji se najčešće koriste u izradi superkondenzatora dostiže i $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ što osigurava visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta. U ovu grupu materijala spadaju aktivirani ugljik, aerogelovi ugljika, hidrogelovi, vlakna, nanocijevi i grafen. Navedeni materijali su značajni zbog visoke specifične površine, velike poroznosti, dobre elektrokemijske stabilnosti i dobre elektronske provodnosti. Takvi

materijali koriste se u superkondenzatorima kod kojih se naboj skladišti nabijanjem elektrokemijskog dvosloja.



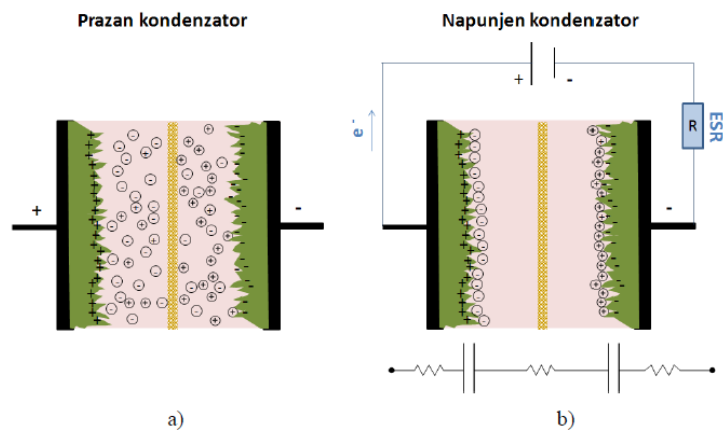
Slika 2.12. Shematski prikaz elektrokemijskog dvosloja na međufazi elektroda/elektrolit [5]

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

Kada se elektroda polarizira primijenjenim naponom, dolazi do formiranja elektrokemijskog dvosloja kao što je to prikazano na slikama 2.12. i 2.13.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 13.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. [5]



Slika 2.13. a) Shematski prikaz nenabijenog, i b) nabijenog superkondenzatora [5]

b) Pseudokondenzatori

Drugi proces akumuliranja naboja uzima u obzir reverzibilne faradejske reakcije. Akumulacija naboja ovdje se odvija reverzibilnom elektrokemijskom reakcijom. Navedeno ponašanje je karakteristika nekih metalnih oksida kao što su RuO_2 ili MnO_2 ili vodljivih polimera.

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. Iznos napona je bitan jer o njemu ovisi količina energije koja će biti uskladištena u superkondenzatoru, ali isto tako i snaga superkondenzatora. [5]

c) Hibridni superkondenzatori

Oni kombiniraju prednosti materijala kod kojih dolazi do formiranja elektrokemijskog dvosloja i materijala s pseudokapacitivnim svojstvima tako što se napravi asimetrični superkondenzator sastavljen od dvije elektrode od različitih materijala, ili se naprave dvije elektrode od kojih se svaka sastoji od kompozita ugljika s polimerom ili metalnim oksidom. [22]

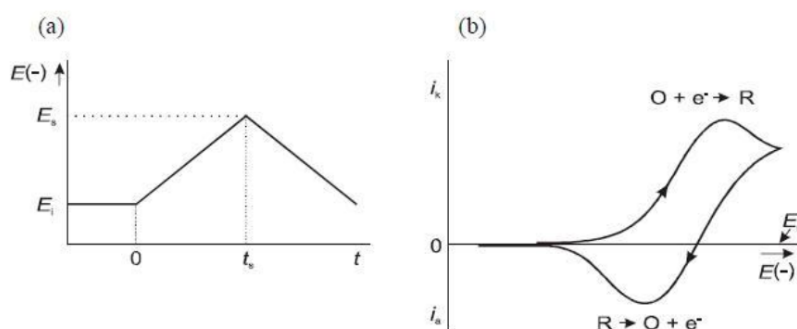
2.7.METODE KARAKTERIZACIJE

2.7.1. ELEKTROKEMIJSKE METODE

2.7.1.1.CIKLIČKA VOLTAMetriJA (CV)

Voltametrijske metode pripadaju u skupinu elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Signal odziva struja je ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Otuda i naziv voltametrija kao skraćenica za voltamper-metrija. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različit. Najprije govorimo o voltametriji u kojoj se napon kao signal pobude linearno mijenja kao funkcija vremena. [24]

U cikličkoj voltametriji osnovni princip je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{\text{poč}}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 2.14.a). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude jest elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal, $I-E$, krivulja (slika 2.14.b). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, što znači da se mogu ispitivati brze i spore elektrodne reakcije. [25]

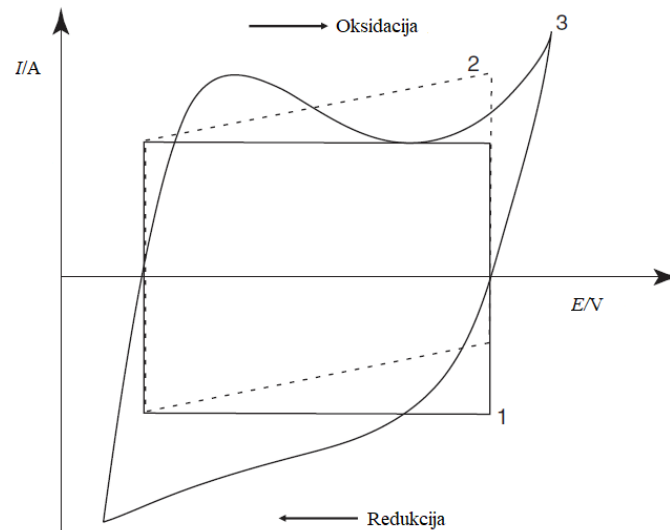


Slika 2.14. a) Signal pobude u cikličkoj voltametriji b) signal odziva u cikličkoj voltametriji

[26]

Metodom cikličke voltametrije, osim faradejskih struja, moguće je pratiti struje dobivene kao posljedicu nabijanja elektrokemijskog dvosloja. U navedenom slučaju dobivaju se konstantne struje s promjenom potencijala odnosno dobiva se odziv pravokutnog oblika (slika 2.15.a). Ove struje se nazivaju kapacitivne struje. S obzirom da se u slučaju superkondenzatora skladištenje naboja temelji na nabijanju dvosloja superkondenzator će tijekom polarizacije dati odziv karakterističan za elektrokemijski dvosloj. U slučaju određenih redoks reakcija kao što su redoks reakcije nekih metalnih oksida i vodljiv polimera također se dobiva konstantna struja s promjenom potencijala pa se ovi materijali nazivaju pseudokapacitivni materijali. Kao

posljedica prisustva otpora tijekom nabijanja elektrokemijskog dvosloja dolazi do deformacije pravokutnog odziva odnosno struja s promjenom potencijala kontinuirano raste (*slika 2.15.b*). Kod pseudokapacitivnih materijala su dosta često uz kapacitivne struje zastupljeni i strujni vrhovi (*slika 2.15.c*). [5]



Slika 2.15. Ciklički voltamogram elektrode idealnog superkondenzatora (1), kondenzatora s unutarnjim otporom (2), pseudokapacitivnog materijala (3) [27]

Iz cikličkog voltamograma poput prikazanog na *slici 2.15.* moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta elektrode prema izrazu:

$$C_s = \frac{\int_{E_{poč}}^{E_{kon}} I(E) dE}{2mv(E_{kon} - E_{poč})} \quad (2.2)$$

Gdje je C_s specifični kapacitet, $F g^{-1}$, I je struja, A, $E_{poč}$ je početni potencijal, V, E_{kon} je konačni potencijal, V, v je brzina promjene potencijala, $V s^{-1}$, m_{el} je masa aktivnog materijala elektrode, g. [5]

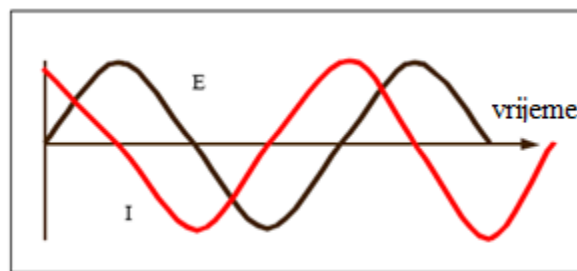
2.7.1.2.ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

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). [28]

$$Z(f) = Z_r(f) + i Z_i(f) \quad (2.3.)$$

Slika 2.16. 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 2.16. AC val za narinuti potencijal, E i rezultirajuću struju, I

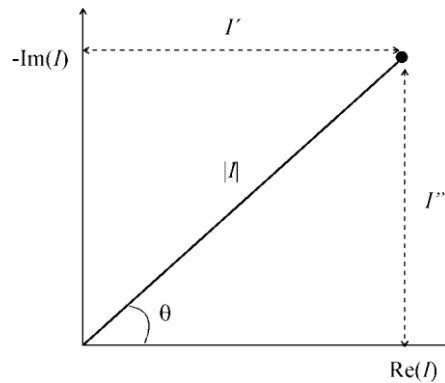
Sinusoidalni val struje i potencijala može se opisati relacijama:

$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \quad (2.4.)$$

$$E(t) = A_E \sin \omega t \quad (2.5.)$$

gdje je θ fazni pomak u vremenu, a ω kutna frekvencija.

Primjer na *slici 2.17.* prikazuje vektorsku analizu za rezultirajuću krivulju struje sa *slike 2.16.* Osi su definirane kao *realna* (I') i *imaginarna* (I'') os.



Slika 2.17. Vektor I opisan realnom, I' i imaginarnom, I'' koordinatom

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

$$I_{\text{uk}} = I' + I''j \quad (2.6.)$$

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 $E = I \times Z$ da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$Z_{\text{ukupna}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (2.7.)$$

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

$$E_{\text{ukupno}} = E' + E''j \quad (2.8.)$$

Rezultirajući vektor za AC impedanciju glasi:

$$Z_{\text{ukupno}} = Z' + Z''j \quad (2.9.)$$

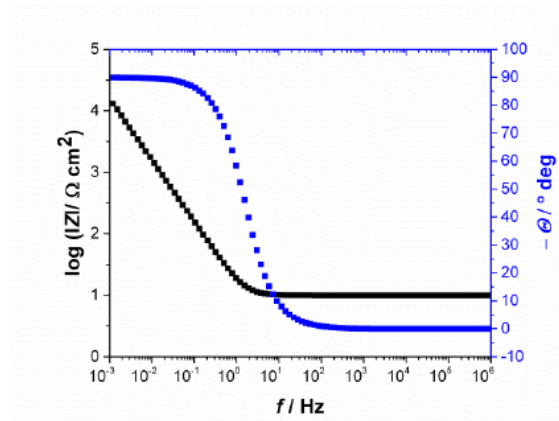
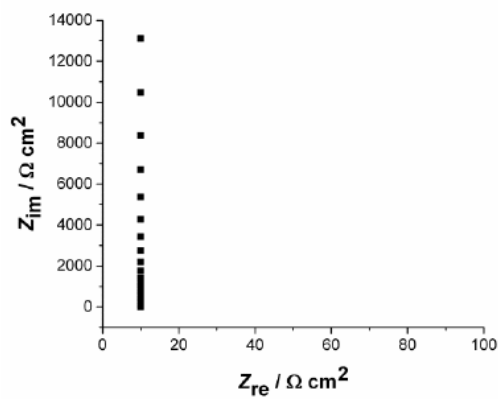
Analogno sa slikom 16., apsolutna vrijednost impedancije (duljina vektora) je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.10.)$$

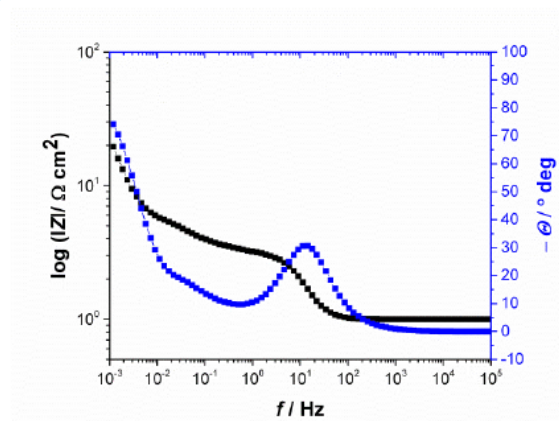
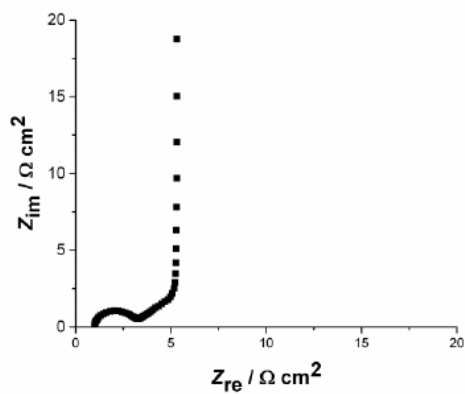
i fazni kut:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.11.)$$

Postoje različiti načini impedancijskog prikaza, a najčešći su Nyquistov i Bodeov dijagram (slika 2.18.). [29]



a)

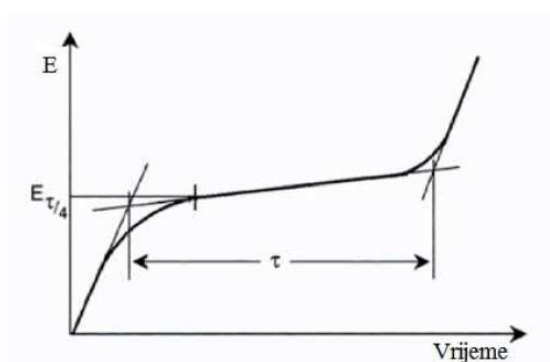


b)

Slika 2.18. 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 [5]

2.7.1.3.KRONOPOTENCIOMETRIJA (CP):

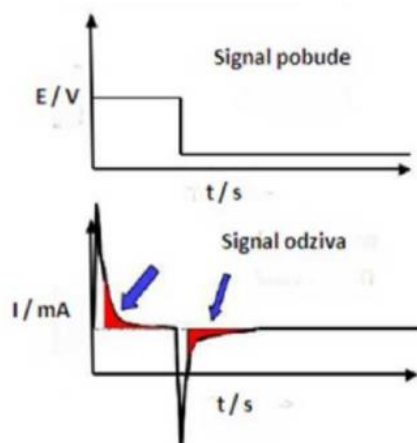
U kronopotenciometriji (CP), napon je električna varijabla koja je kontrolirana putem galvanostata, a prati se promjena potencijala radne elektrode s vremenom. Kada se kontrolirana struja pusti kroz elektrokemijsku ćeliju, između radne i pomoćne elektrode, drastično se mijenja potencijal radne elektrode. Kako raste potencijal na međupovršini elektroda-otopina do postizanja određene vrijednosti na kojoj počinje elektroliza elektroaktivne komponente u otopini. Kod katodnih procesa elektroaktivna vrsta u otopini prelazi u reducirani oblik pri čemu njezina koncentracija na površini elektrode pada. U isto vrijeme formirat će se reducirani produkt, a samim time 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 2.19. [30]



Slika 2.19. Signal odziva kod kronopotenciometrije [30]

2.7.1.4.KRONOAMPEROMETRIJA (CA)

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena (slika 2.20.). Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsi signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću padaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal E_2 dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. [31]



Slika 2.20. Shema dijagrama amperometrijskog mjerenja [31]

2.7.2. SPEKTROSKOPSE, MIKROSKOPSE I PRATEĆE METODE

2.7.2.1. 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 cm^{-1} . Valne duljine obično se izražavaju u μm . Prisutnost apsorpcijskog signala u području funkcionalnih skupina IR spektra gotovo je uvijek jasan znak da se u uzorku molekule nalazi neka određena funkcionalna 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. [32]

2.7.2.2.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. [33]

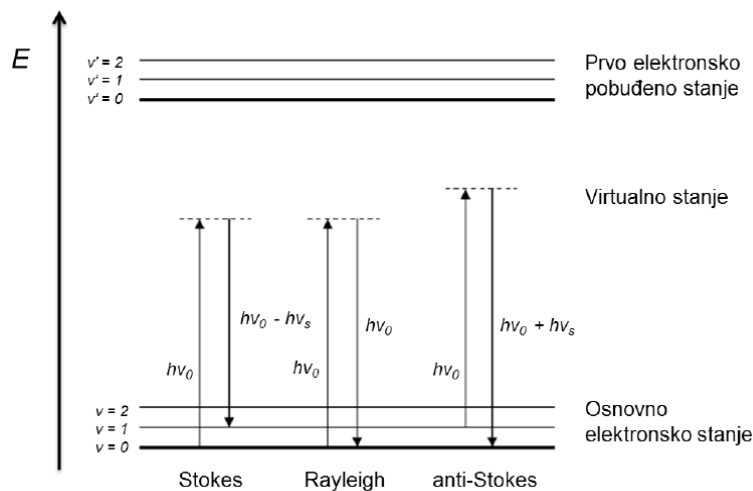
XRD analiza omogućuje određivanje razmaka između slojeva u grafitu, GO i rGO materijalima. Na temelju povećanje razmaka među slojevima grafita pri oksidaciji i smanjenja razmaka između slojeva u procesu redukcije kisikovih skupina na GO moguće je zaključiti o doseg u oksidacije ili redukcije kao i veličini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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (2.12)$$

gdje je d udaljenost ekvidistantnih ploha u kristalnoj strukturi, θ je kut pri kojem je zabilježen maksimum difrakcije, n indeks plohe u kristalu na kojem se dešava difrakcija i λ valna duljina korištenog zračenja koja u slučaju λ ($\text{CuK}\alpha$) linije iznosi 0,15406 nm. [5]

2.7.2.3.RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

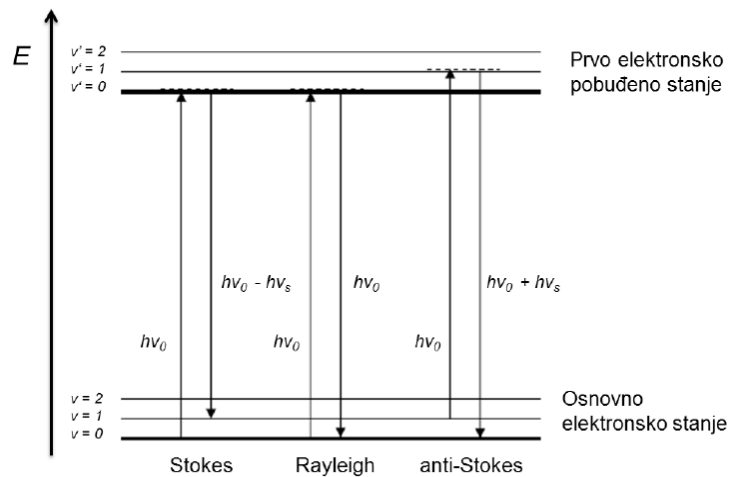
Ramanova spektroskopija temelji se na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja uslijed njegove interakcije s vibracijskim modovima molekule. Vibracije dozvoljene u Ramanovom spektru one su pri kojima se mijenja polarizabilnost molekule. Ako se uzorak ozrači monokromatskim zračenjem, zračenje se raspršuje na načine prikazane na slici 2.21.. Rayleighovo raspršenje podrazumijeva elastično raspršenje zračenja pri kojem su frekvencije pobudnog i raspršenog zračenja jednake. Ramanovo raspršenje je neelastično raspršenje pri kojem se frekvencija raspršenog zračenja razlikuje od frekvencije pobudnog zračenja. Ako se molekule nakon pobude u virtualno stanje vraćaju u viši vibracijski nivo osnovnog elektronskog stanja, emitirani foton manje je frekvencije od pobudnog te se pojava naziva Stokesovo raspršenje. Pri anti-Stokesovom raspršenju frekvencija emitiranog fotona veća je od frekvencije pobudnog fotona, budući da se molekule pobuđene u virtualno stanje iz početnog, višeg vibracijskog nivoa, vraćaju u niži vibracijski nivo osnovnog elektronskog stanja.



Slika 2.21. Mehanizmi različitih procesa raspršenja svjetla [34]

Proces Ramanovog raspršenja manje je vjerojatan od elastičnog Rayleighovog raspršenja jer se tek jedan od 10^6 - 10^8 fotona neelastično raspršuje. Također, prema Boltzmannovoj raspodjeli, pri sobnoj temperaturi većina molekula u osnovnom je elektronskom stanju, dok je vrlo mali broj molekula u pobuđenom stanju odnosno višim nivoima osnovnog stanja. Ramanov proces koji se temelji na Stokesovom neelastičnom raspršenju tako je pri sobnoj temperaturi vjerojatniji od anti-Stokesovog procesa. U slučaju da je energija upadnih (i raspršenih) fotona bliska energiji elektronskih prijelaza u molekuli, zračenje se rezonantno

raspršuje. Virtualno stanje tada rezonira s jednim od realnih elektronskih stanja molekule što rezultira pojačanjem raspršenja s molekule za nekoliko redova veličine. Rezonantno Ramanovo raspršenje može se opaziti za bilo koju molekulu koja apsorbira zračenje valne duljine koje je jednaka ili bliska valnoj duljini pobudnog zračenja lasera (slika 2.22.).



Slika 2.22. Dijagram procesa rezonantnog Ramanovog raspršenja [34]

Ako je energija pobudnog zračenja dovoljna za prijelaz između elektronskih stanja, pobudno zračenje se apsorbira. Pri povratku u osnovno elektronsko stanje, osim gubitka energije otpuštanjem topline, pojedine molekule mogu emitirati zračenje. Fluorescencija kao način deaktivacije molekule iz pobuđenog u osnovno stanje vrlo često zasjenjuje Stokesovo raspršenje. [34]

Prednosti Ramanove spektroskopije u odnosu na IR spektroskopiju:

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

Ramanova spektroskopija važna je metoda za karakterizaciju GO i rGO materijala. U Ramanovom spektru grafenskih materijala pojavljuje se nekoliko karakterističnih vrpca. Intenzitet D vrpce vezan je za defekte u strukturi te je proporcionalan količini sp^3 ugljika. G vrpca vezana je za sp^2 domene dok je 2D ili G' vrpca vezana za broj slojeva u grafenu. [5]

2.7.2.4.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 μm) 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]

2.7.2.5.MJERENJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI METODOM ČETIRI TOČKE

Mjerenje vodljivosti metodom četiri točke standardna je metoda za proučavanje električnih svojstava krutina i tankih filmova u znanosti o materijalima i poluvodičkoj industriji zbog toga što se uzorak ne treba dodatno pripremati za mjerenje, a mjerenje je visoke točnosti. Novo razvijeni materijali kao što su polimeri, tanki filmovi i biomaterijali mogu imati neka nepoznata svojstva koja će biti jedinstvena u području površinske znanosti i biološke primjene. Stoga je potrebno procijeniti električna svojstva njihove površine, kako bi se moglo predvidjeti njihovo ponašanje u stvarnim situacijama. [37]

Postoje mnogi načini mjerenja za konvencionalne sonde od četiri točke koje se mogu svrstati u van der Pauw, kolinearni način, kvadratni način rada i dr. Najčešći način je kolinearni način rada. Koristi se sonda s četiri metalna vrha, od kojih kroz vanjska dva prolazi struja, a pad napona se bilježi između dva unutarnja vrha. Vrhovi moraju biti u ravnoj liniji i jednako udaljeni jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Na slici 2.23. prikazan je strujni krug koji predstavlja sondu. Struja, I , prolazi kroz uzorak pri čemu dolazi do pada napona ($R \cdot I$). Otpornici $R1$ i $R2$ predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Prilikom provođenja mjerenja dolazi do pada napona $R1I + RxI + R2I$ tako da otpori kontakata mogu imati značajan utjecaj na procjenu vodljivosti uzorka. U slučaju četiri kontakta voltmetar mjeri pad napona kao $R3I' + Rx(I + I') + R4I'$, gdje je I' struja u krugu voltmetra, a I struja između dva vanjska kontakta. U slučaju kad je

$I' \ll I$, iz relacije pada napona proizlazi da će mjerenje nepoznatog otpora uzorka biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu. [37,38]

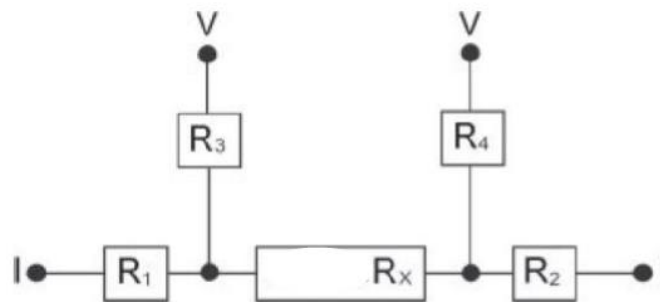
Mjerenje se izvodi pritiskom sonde na ravnu površinu uzorka tako da sva četiri vrha dodiruju uzorak. Električna otpornost, ρ , računa se iz jednadžbe:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (2.13.)$$

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

Električna provodnost, κ , je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.14.)$$



Slika 2.23. Ekvivalentni strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke [38]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

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

Tablica 3.1. Popis kemikalija i proizvođača.

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ
Natrijev nitrat (NaNO_3)	Lach-Ner
Sumporna kiselina (H_2SO_4)	Lach-Ner
Kalijev permanganat (KMnO_4)	Kemig d.o.o.
30% otopina H_2O_2	Sigma-Aldrich
Klorovodična kiselina (HCl)	Sigma-Aldrich
Kalcijev klorid (KCl)	Lach-Ner
Natrijev sulfat (Na_2SO_4)	Lach-Ner
Amonijak (NH_3)	Kemika

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
- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4
- 25% otopina amonijaka

3.1.SINTEZA GRAFENA

Izvorna kemikalija za pripremu grafena je grafit. Grafit se prvo oksidira u međuprodukt grafenov oksid (GO) koji se zatim reducira u grafen. Metoda oksidacije grafita koja je korištena u ovom radu je Hummersova metoda.

3.1.1. HUMMERSOVA METODA OKSIDACIJA GRAFITA

Oksidacija grafita u GO provodila se Hummersovom metodom. Grafit je prethodno usitnjen u mlincu i prosijan sa sitom koje propušta čestice manje od $150 \mu\text{m}$ (*slika 3.1.a*). Odvaga od 3 g grafita i 1,5 g NaNO_3 pomiješana je u Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL, a nakon toga je u

smjesu dodano 69 mL 97% otopine H_2SO_4 prethodno ohlađene na $0\text{ }^\circ\text{C}$. Smjesa je držana 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 KMnO_4 pazeći da pri tome temperatura ne naraste iznad $20\text{ }^\circ\text{C}$. Tijekom 20 minuta temperatura smjese se održava ispod $20\text{ }^\circ\text{C}$, a nakon toga se zagrije na $35\text{ }^\circ\text{C}$ što se održava uz miješanje tijekom 30 minuta. Zatim, se u tikvicu postepeno dodaje deionizirana voda dok se ne postigne temperatura od $98\text{ }^\circ\text{C}$ (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 H_2O_2 pri čemu ponovno dolazi do egzotermne reakcije uz pojavu mjehurića (slika 3.1.c).

a)



b)



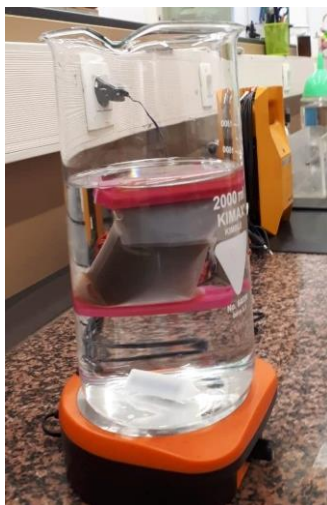
c)



Slika 3.1. a) Mlinac i sito korišteni pri obradi grafita, b) smjesa u ledenoj kupelji i c) smjesa nakon dodavanja otopine H_2O_2

Dobivena je smjesa grafitovog oksida u kojoj ima i zaostalog neoksidiranog grafita. Smjesu je potrebno razdvojiti centrifugiranjem uz 5000 o/min tijekom 5 minuta pri čemu se neoksidirani grafit taloži na dnu epruvete. Grafitov oksid se ispiru s 5% HCl radi prevođenja MnO_2 u topivi

oblik 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 isprano žuto obojenje smjesa se ispire 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 $\gamma=3,97 \text{ mg mL}^{-1}$.

3.2.DOBIVANJE PAPIRA OD GRAFENOVOG OKSIDA METODOM VAKUUM FILTRACIJE

U izradi papira od grafenovog oksida korišteni su (*slika 3.3.*):

- filter papir
- Büchnerov lijevak
- tikvica za filtraciju
- kapaljka
- Vakuum sušionik

Priprema sloja GO provodila se vakuum filtracijom prethodno pripremljene otopine GO s dva različita tipa filter papira. Prvi tip filter papira/membrane je polietersulfonska (PES) membrana veličine pora 0,1 μm (1545-47-N) proizvođača Satorius Stedim Biotech. Za ovu membranu u daljnjem radu koristit ćemo naziv F-PES. Polietersulfonske membrana koriste se za opće namjene te pružaju izvrsna svojstva zbog toga što ne pokazuju hidrofobne ili hidrofilne interakcije i obično se koriste zbog niskog onečišćenja filtrata, iznimnog fluksa i širokog raspona pH u kojem se mogu koristiti.

Drugi tip filter papira je od proizvođača Ahlstorm veličine pora 0,2 μm (760221). To je sterilni filter papir od celuloznog nitrata sa crno-bijelom mrežom. Često se koristi u analitici i mikrobiološkoj analizi. Prikladan je za analizu u rasponu pH od 4 do 8, a maksimalna termička stabilnost mu je 130°C. Za njega ćemo koristiti naziv F-CN.



Slika 3.3. Aparatura za vakuum filtraciju

Filter papir stavi se u Büchnerov lijevak i malo navlaži redestiliranom vodom kako bi bolje prijanjao na lijevak. Lijevak se zatim pričvrsti na tikvicu za filtraciju i postigne se željeni vakuum. Na filter papir se kapaljkom nakapa 2 mL suspenzije GO. Nakon filtracije na filter papiru zaostaje sloj GO papira.

3.3.DOBIVANJE PAPIRA OD GRAFENOVOG OKSIDA METODOM NAKAPAVANJA

Sloj GO (*slika 3.4.*) također smo dobili nakapavanjem suspenzije GO na filter papir F-PES. Ovu metodu koristili smo kada nije bila moguća vakuum filtracija suspenzije zbog složenosti oblika predloška na koji je nanošen GO. Najprije je iz filter papira izrezan željeni oblik predloška za izradu papira od grafenovog oksida. Pomoću kapaljke na njega je nakapan 1 mL suspenzije GO i taj sloj je sušen pomoću infracrvene lampe.



Slika 3.4. GO papir dobiven nakapavanjem na filter papir P-PES

3.4.ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA SLOJA GRAFENOVOG OKSIDA

Priredena je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koja je služila kao elektrolit tijekom elektrokemijske redukcije sloja GO u ErGO.

Elektrokemijska redukcija provedena je elektrokemijskom tehnikom kronoamperometrije u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl u koju je dodano nekoliko kapi 25% otopine NH_3 kako bi postigli pH otopine koji iznosi 10.

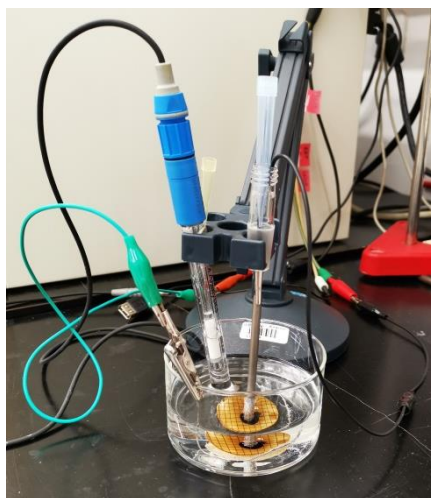
Kronoamperometrija se provodila u više ciklusa, a uvjeti zadani prilikom svakog ciklusa bili su vrijeme redukcije 45 minuta i potencijal -1,4 V.

Aparatura i troelektrodni sustav korišteni kod sinteze sastojali su se od:

- osobno računalo
- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- program za kronoamperometriju, model 270
- elektrokemijski impedancijski softver, model 398
- elektrokemijska ćelija – troelektrodni sustav

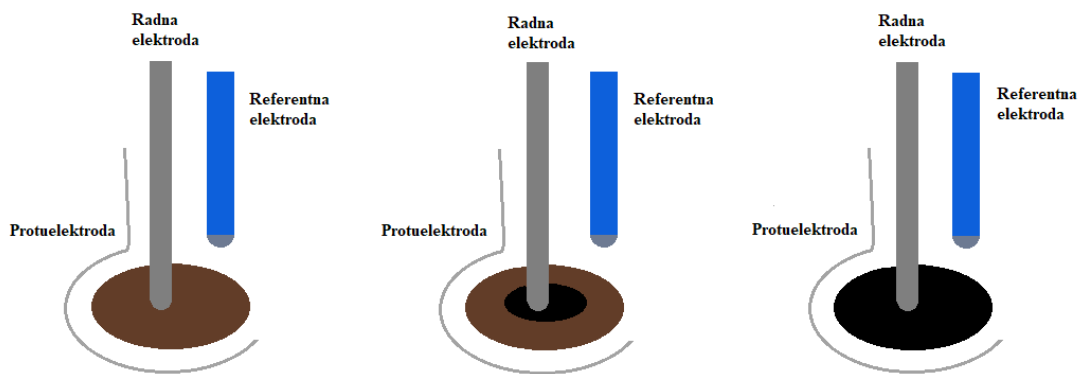
Troelektrodni sustav (*slika 3.5.*) sastojao se od:

- radna elektroda – Ti štap ($d=0,5$ cm $l=9$ cm)
- protuelektroda – platinska žica
- referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (ZKE)



Slika 3.5. Troelektrodni sustav korišten za elektrokemijsku redukciju GO istaloženog na F-CN

Radna elektroda koja je korištena za elektrokemijsku redukciju prije svake sinteze polirana je brusnim papirom oznake 600 i isprana redestiliranom vodom. Na *slici 3.6.* shematski je prikazano širenje fronte reduciranog GO s vremenom.



Slika 3.6. Shematski prikaz širenja fronte tijekom redukcije GO (smeđa boja) u ErGO (crna boja) za slučaj F-PES i F-CN

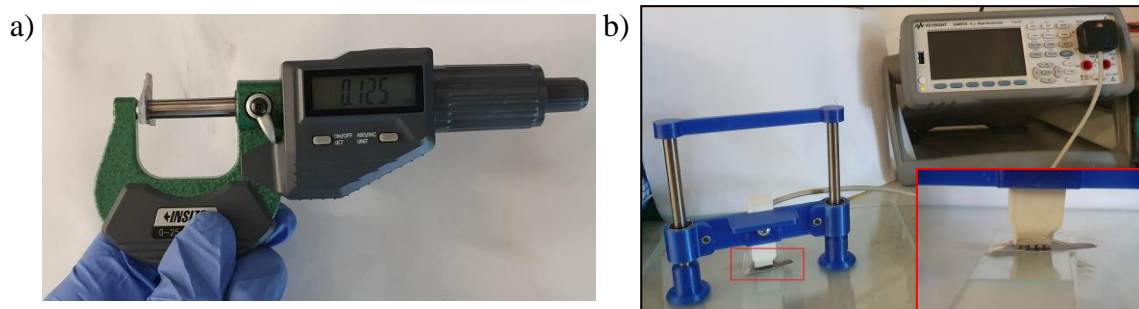
Dio grafenskog papira koji je korišten za izradu superkondenzatora, nakon uspješne redukcije, smješten je u otopini Na_2SO_4 , a ostali uzorci grafenskog papira isprani su redestiliranom vodom te sušeni na zraku ili u liofilizatoru.

Grafenski papir dobiven na uzorku F-PES označen je kao ErGO1, a grafenski papir dobiven na uzorku F-CN označen je kao ErGO2. S obzirom da se jedino ErGO1 mogao odvojiti s površine filter papira on je korišten u izradi superkondenzatora. Isto tako, zbog mogućnosti odvajanja grafenskog papira s podloge F-PES ova podloga je korištena u izradi FKIT predloška. Grafenski papir dobiven na FKIT predlošku označen je kao ErGO3.

3.5. ISPITIVANJA ELEKTRIČNE PROVODNOSTI GO I ErGO PAPIRA

Električna provodnost GO papira i elektrokemijski reduciranog GO papira (ErGO) izračunana je iz rezultata dobivenih mjerenjem električnih otpora navedenih papira. Mjerenje je provedeno pomoću uređaja Keysight 34461A koji je prikazan na slici 3.7.b. Ravnomjernim pritiskom sva četiri vrha sonde ostvaruju ravnomjerni kontakt s ispitivanim materijalom i na uređaju se prikazuje izmjereni otpor. Mjerenja je provedeno pri sobnoj temperaturi.

Debljina slojeva izmjerena je pomoću mikrometra (slika 3.7.a), INSIZE, Digital Outside Micrometer (Series 3109). Najprije je izmjerena debljina čistog filter papira, a zatim filter papira sa odgovarajućim slojem i iz njihove razlike izračunata je vrijednost debljine GO ili ErGO papira.



Slika 3.7. a) Prikazuje mikrometra uz pomoć kojeg je mjerena debljina GO i ErGO papira i b) prikaz uređaja za mjerenje otpora navedenih slojeva.

3.6. ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

Mjerenja metodom FTIR su izvedena na spektrometru Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, u području od 650 do 4000 cm^{-1} .

3.7. ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM RAMANOVE SPEKTROSKOPIJE

Mjerenja su izvođena sustavom za Ramanovu spektroskopiju Horiba-Jobin Yvon T64000. Za pobudu ramanskih modova korišten je argonski laser na valnoj duljini 532. nm. Snaga lasera na uzorku održavana je na 10 mW.

3.8. ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE

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

3.9. ISPITIVANJE SVOJSTVA GO I ErGO PAPIRA METODOM PRETRAŽNE ELEKTRONSKE SPEKTROSKOPIJE

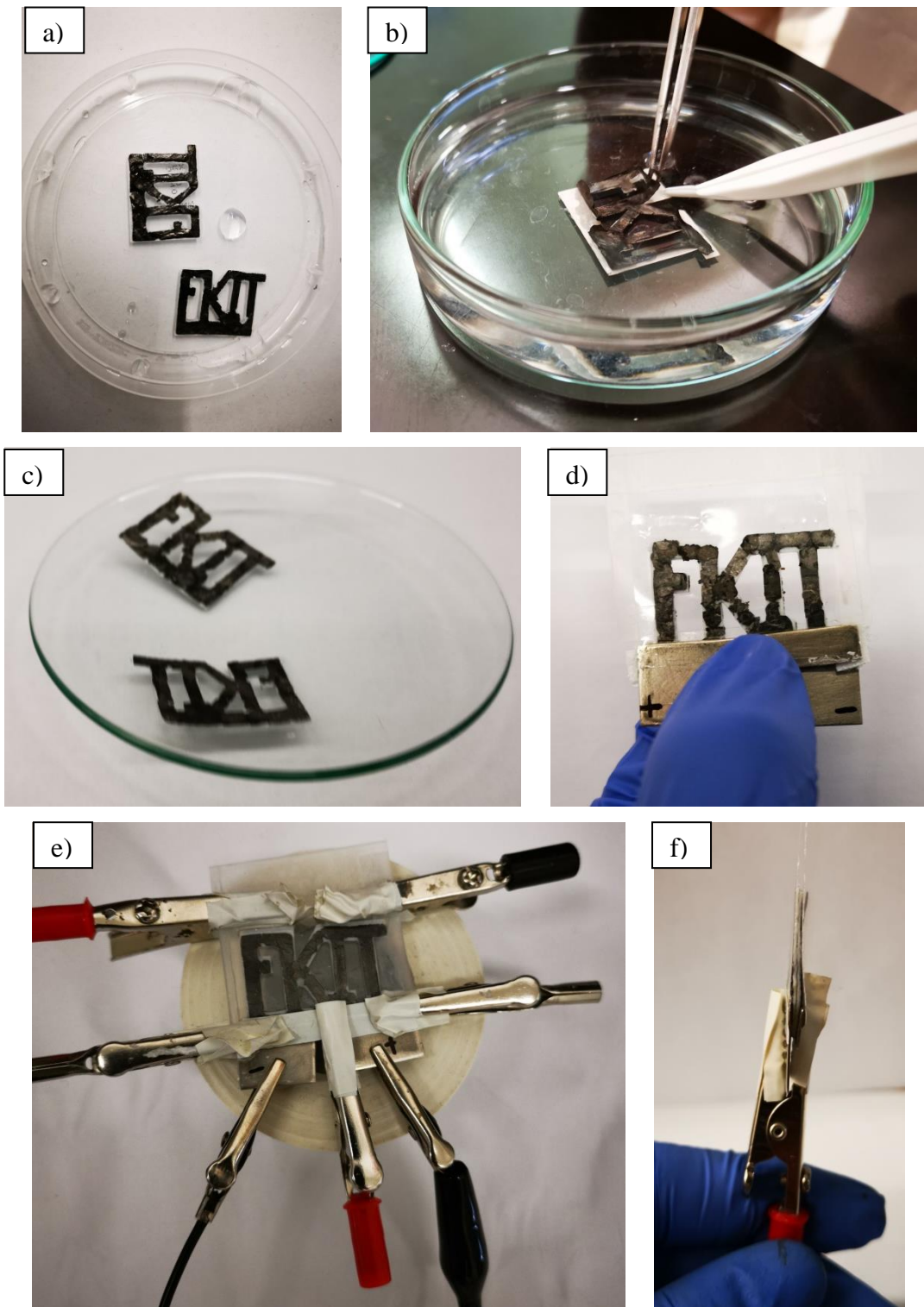
Morfologija sloja GO i ErGO uzoraka ispitivana je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan Vega III Easyprobe, kod različitih povećanja.

3.10. IZRADA SUPERKONDENZATORA

Nakon uspješne sinteze grafenskog papira, pristupilo se izradi superkondenzatora. Potrebni materijal za sastavljanje superkondenzatora:

- ErGO
- Ni strujni kolektor
- separator
- elektrolit
- prozirni polimerni film

Grafenski papir najprije se ispere u redestiliranoj vodi (*slika 3.8.a*) i potom se pažljivo skine sa filter papira (*slika 3.8.a*) na kojem se nalazi tijekom sinteze. Grafenski papir izrađen prema FKIT predlošku (*slika 3.8.b*) označen je kao ErGO3. Bilo je potrebno izrezati i separator istog oblika kao i predložak. Dva su grafenska papira prenesena na separator na način da je svaki postavljen na odvojeni separator radi lakše izvedbe superkondenzatora (*slika 3.8.c*). Separatori su prislonjeni jedan uz drugi sa stranama na kojima se ne nalazi aktivni materijal i koje su navlažene elektrolitom odnosno $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Dobivena sendvič struktura je postavljena između niklenih elektroda na način da samo mali dio aktivnog materijala dodiruje elektrode. Gornji dio grafenskih papira sa separatorima koji nije bio prekriven niklom prekriven je prozirnim polimernim filmom (*slika 3.8.d*). Niklene pločice i prozirni polimerni film pričvršćeni su krokodilima kako bi se osigurao dobar kontakt (*slika 3.8.e*). Na *slici 3.8.f* prikazan je bočni profil sastavljenog superkondenzatora. S obzirom da aktivni materijal nije u potpunosti bio prekriven strujnim kolektorom od Ni smatra se da je priređen superkondenzator sa samostojećim aktivnim materijalom za koji je u ovom radu korišten naziv *superkondenzator FKIT*.



Slika 3.8. Sastavljanje FKIT superkondenzatora

Dio grafenskog papira ispitan je na način da je u potpunosti prekriven Ni strujnim kolektorom te je od njega izrađen superkondenzator za koji je u ovom radu korišten naziv *klasični superkondenzator* (slika 3.9.).



Slika 3.9. Klasični superkondenzator

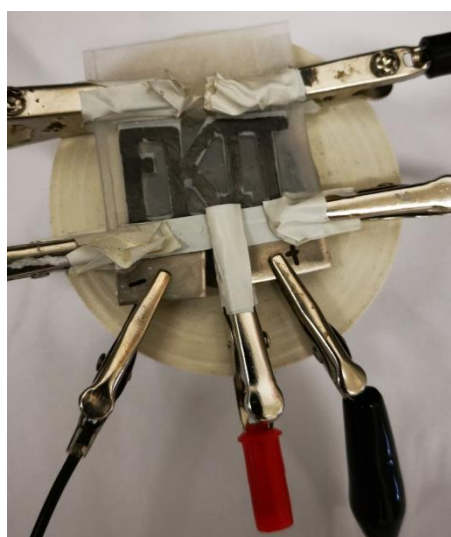
3.11. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA SUPERKONDENZATORA

Ciklička voltometrija u dvoelektrodnom sustavu provodila se pri uvjetima danim u *tablici 3.2.*

Tablica 3.2. Uvjeti ispitivanja superkondenzatora metodom cikličke voltometrije.

ISPITIVANJE	POČETNI POTENCIJAL	KONAČNI POTENCIJAL
1	0 V	0,5 V
2	-0,8 V	0,8 V
3	-1,2 V	1,2 V

*brzine promjene potencijala: $v = 10, 50, 100, 200, 300$ i 500 mV s^{-1}



Slika 3.10. Prikaz superkondenzatora sa samostojećim grafenskim papirom tijekom testiranja metodom cikličke voltamerije: a) ravni superkondenzator i b) savijeni superkondenzator

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

Kronopotencimetrija se provodila pri uvjetima stalne struje koja se određuje iz cikličkog voltamograma za pojedini superkondenzator pri 50 mV s^{-1} , a iznosila je $1,86 \text{ A g}^{-1}$ za *klasični superkondenzator* i $0,44 \text{ A g}^{-1}$ za *FKIT superkondenzator*, pri čemu je korišten potenciostat/galvanostat Autolab (*slika 3.11.*). Provedeno je punjenje/praznjenje superkondenzatora tijekom 1000 ili 10 ciklusa što je ovisilo o izvedbi superkondenzatora.



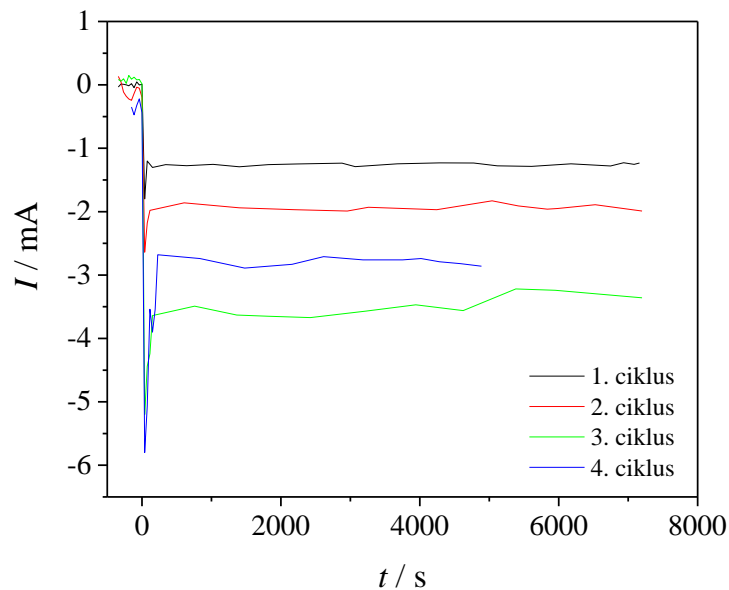
Slika 3.11. Potenciostat/galvanostat Autolab

4. REZULTATI

4.1. SINTEZA ErGO1 I KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA

4.1.1. SINTEZA ErGO1 METODOM KRONOAMPEROMETRIJE

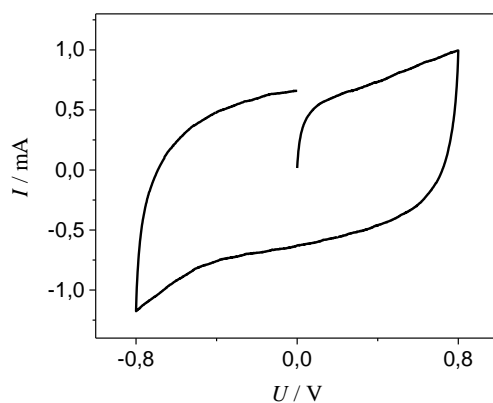
Na slici 4.1. prikazan je kronoamperometrijski odziv pri katodnoj polarizaciji radne elektode, tj. GO sloja u otopini KCl. Polarizacija je provedena u 4 ciklusa kod potencijala -1,4 V, a jedan ciklus je trajao 2700 sekundi. Vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje pri čemu dolazi do nabijanja dvosloja. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u ErGO1 i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.



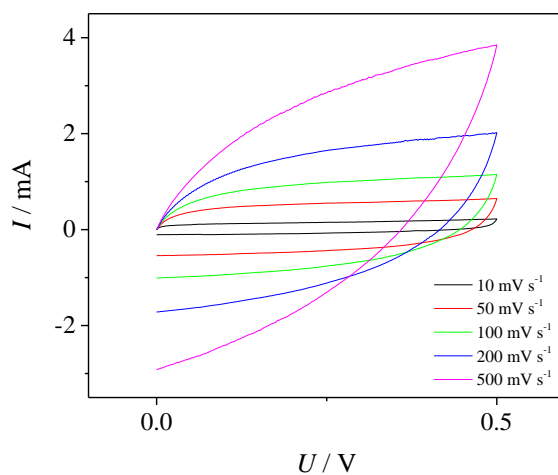
Slika 4.1. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom redukcije sloja GO u otopini KCl pri -1,4 V

4.1.2. KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

Na slici 4.2. 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 0,8 V. U katodnom dijelu uočava se isto ponašanje kao i u anodnom dijelu.



Slika 4.2. Ciklički voltamogram dobiven tijekom ispitivanja *klasičnog superkondenzatora*



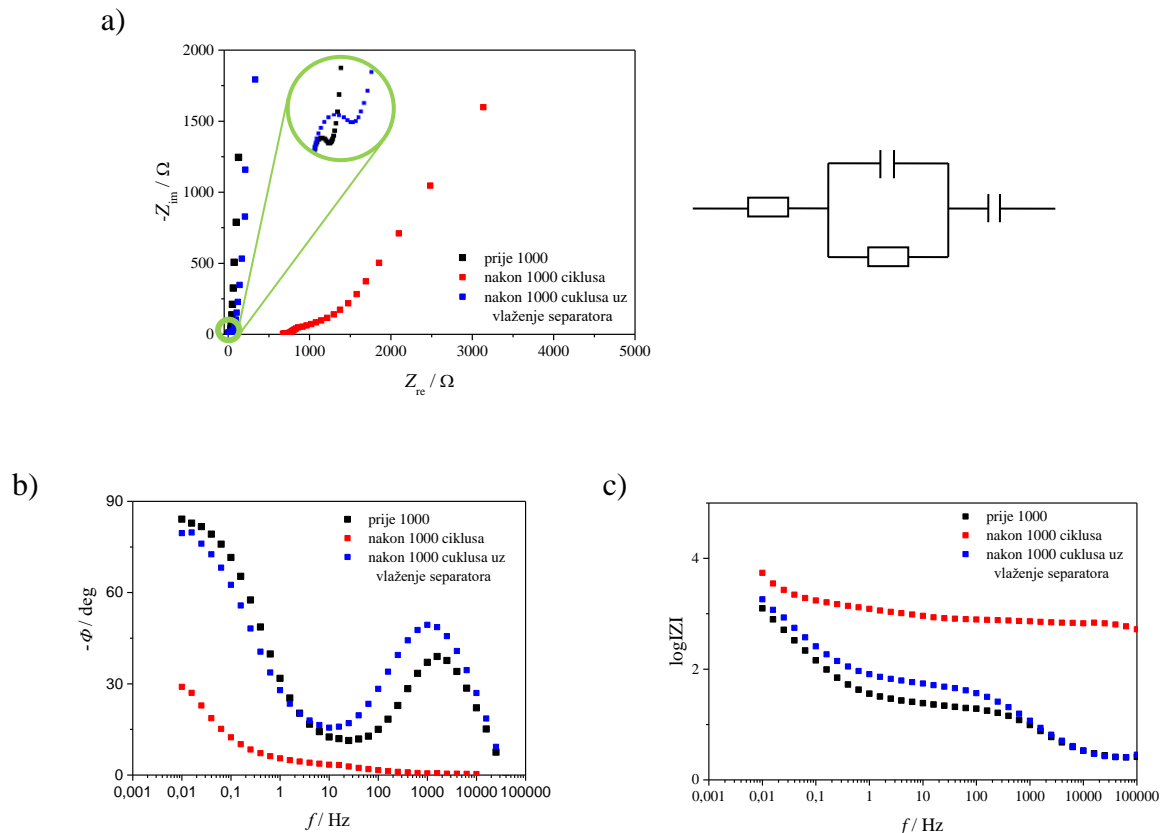
Slika 4.3. Ciklički voltamogrami superkondenzatora sa strujnim kolektorima od Ni kod različitih brzina promjene potencijala

Na *slici 4.3.* 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.

4.1.3. KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA METODOM EIS

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan je superkondenzator prije i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Ispitivanje nakon punjenja/pražnjenja provedeno je uz dodatno vlaženje separatora nakon ispitivanja. U svim slučajevima na Niquistovom dijagramu (*slika 4.4.a*) u području visokih frekvencija registriran je polukrug kojeg karakteriziraju dvije otporne komponente. Prvi otpor odgovara otporu elektrolita, a drugi otporu prijenosa naboja na međufazi strujni kolektor-aktivni materijal. U slučaju ispitivanja nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja provedena su dva ispitivanja, jedno bez dodatnog vlaženja separatora je i jedno ispitivanje uz dodatno vlaženje separatora. Superkondenzator koji nije navlažen pokazuje veće vrijednosti otpora. Porast imaginarne komponente impedancije u području visokih frekvencija javlja se kao posljedica nabijanja dvosloja na površini strujnog kolektora. U području niskih frekvencija značajnije se mijenja imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U slučaju kad separator nije dodatno navlažen nakon punjenja/pražnjenja imaginarna i realna komponenta mijenjaju se podjednako što ukazuje na difuzijski proces. U Bodeovom prikazu (*slika 4.4.b*) u području visokih frekvencija fazni kut raste te potom pada za superkondenzator ispitan prije punjenja/pražnjenja i za superkondenzator nakon punjenja/pražnjenja koji je navlažen. Ovo ponašanje ukazuje na prisutstvo dva otpora R_1 i R_{CT} . R_1 je otpor elektrolita, a R_{CT} je otpor prijenosa naboja na međufazi elektroda aktivni materijal. U području niskih frekvencija fazni kut ponovno raste što je karakteristično za kapacitivno ponašanje. Na *slici 4.4.c* vidi se da je dobiveno više linearnih ovisnosti, točnije 3, nakon 1000 ciklusa punjenja-pražnjenja. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga. Iz bodeovog dijagrama se također uočava da su u slučaju kad superkondenzator nakon punjenja/pražnjenja nije navlažen zabilježene znatno veće vrijednosti $|Z|$ te manji fazni kut što ukazuje na veće otpore

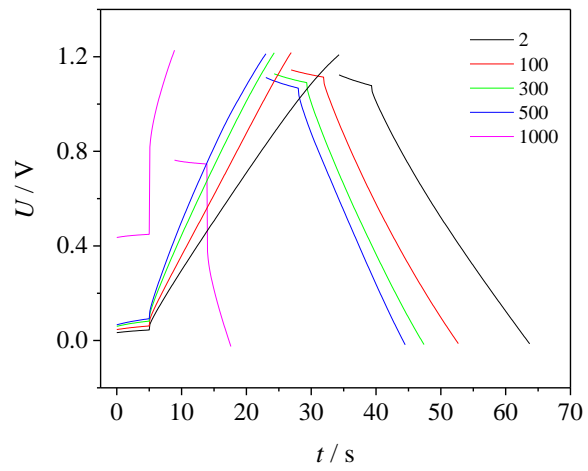
u sustavu. Na slici s Nyquistovim dijagramom nacrtan je električni ekvivalentni krug s kojim se može opisati ispitivani sustav.



Slika 4.4. Prikaz impedancijskih odziva: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvencijama i c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ vrijednosti o frekvenciji

4.1.4. KARAKTERIZACIJA KLASIČNOG SUPERKONDENZATORA METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE

Kod grafičkog prikaza ovisnosti napona o vremenu (*slika 4.5.*) za različite cikluse punjenja/pražnjenja vidimo da je za sve prikazane cikluse ta ovisnost linearna što je ponašanje karakteristično za superkondenzatore. Vrijeme punjenja/pražnjenja se smanjuje s porastom broja ciklusa što ukazuje na smanjenje količine uskladištenog naboja. Također, vidimo da za svih pet slučajeva dolazi do pada napona na otvorenom krugu, odnosno do samopražnjenja, tako da je iskorišten manji dio napona, tj. manji dio naboja. Značajan pad napona vidimo kod 1000. ciklusa.

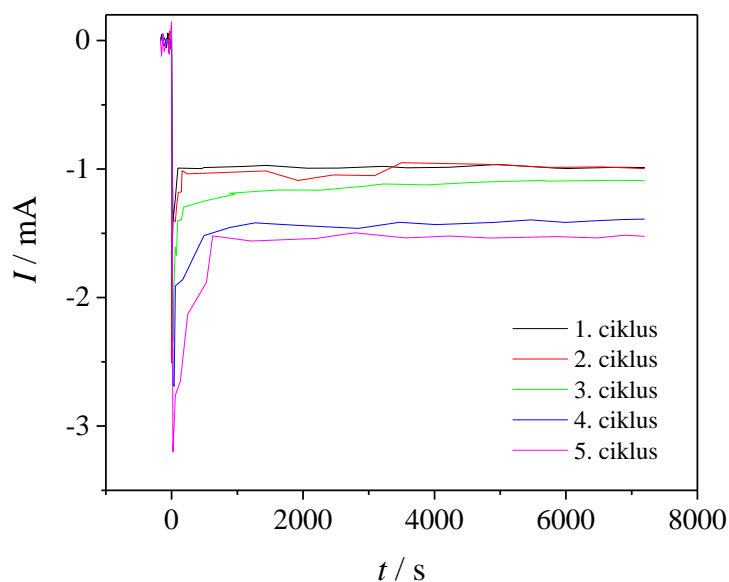


Slika 4.5. Prikaz ovisnosti napona o vremenu za određene cikluse punjenja/pražnjenja klasičnog superkondenzatora

4.2.SINTEZA ErGO3 I KARAKTERIZACIJA FKIT SUPERKONDENZATORA

4.2.1. SINTEZA METODOM KRONOAMPEROMETRIJE

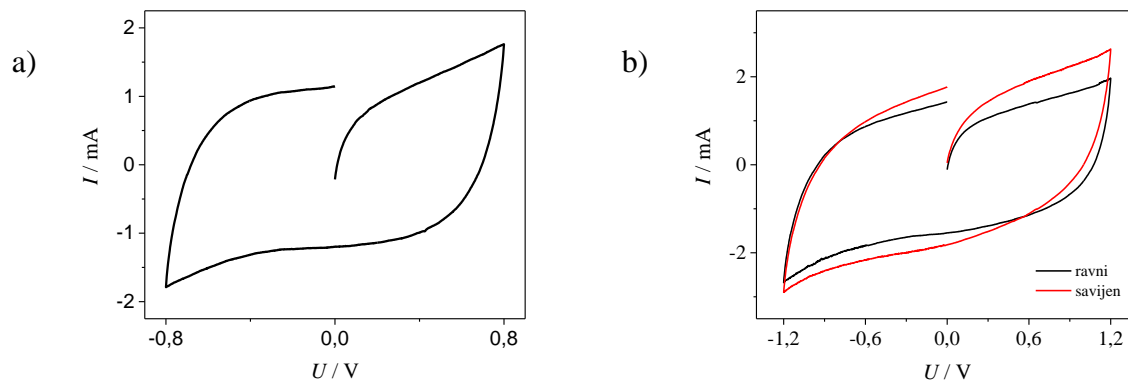
Slika 4.6. prikazuje kronoamperometrijski odziv pri katodnoj polarizaciji radne elektrode, tj. GO sloja u otopini KCl. Polarizacija je provedena u 5 ciklusa kod potencijala -1,4 V, a jedan ciklus je trajao 2700 sekundi. Nakon početnog skoka struja se postepeno smanjuje te ostaje relativno konstantna u vremenu. Dobivena struja je posljedica redukcije GO pri čemu se on prevodi u ErGO3 i nabijanja dvosloja na novonastalom materijalu.



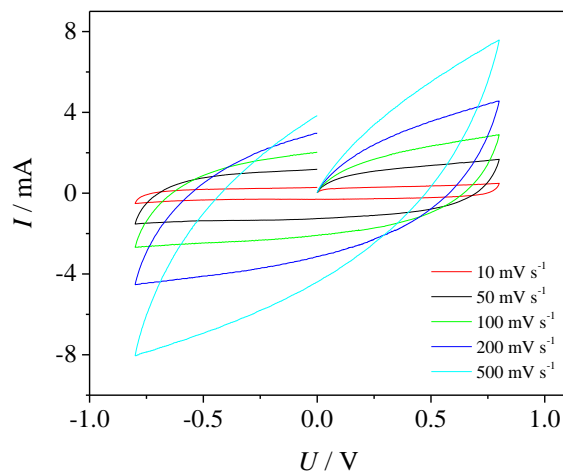
Slika 4.6. Kronoamperometrijski odzivi zabilježen tijekom redukcije sloja GO nanesenog na predložak u otopini KCl pri -1,4 V

4.2.2. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklički voltamogram na slici 4.7.a pokazuje nagli porast struje u polazu nakon čega se uspostavlja gotovo konstantna struja. U katodnom dijelu možemo vidjeti jednako ponašanje kao i u anodnom. Na cikličkom voltamogramu na slici 4.7.b dan je odziv FKIT superkondenzatora koji je ravan te njegov odziv nakon savijanja. Uočava se da su savijanjem superkondenzatora dobivene više struje.



Slika 4.7. Ciklički voltamogrami *FKIT* superkondenzator u: a) uskom području potencijala i b) širokom području potencijala za ravni i savijeni oblik



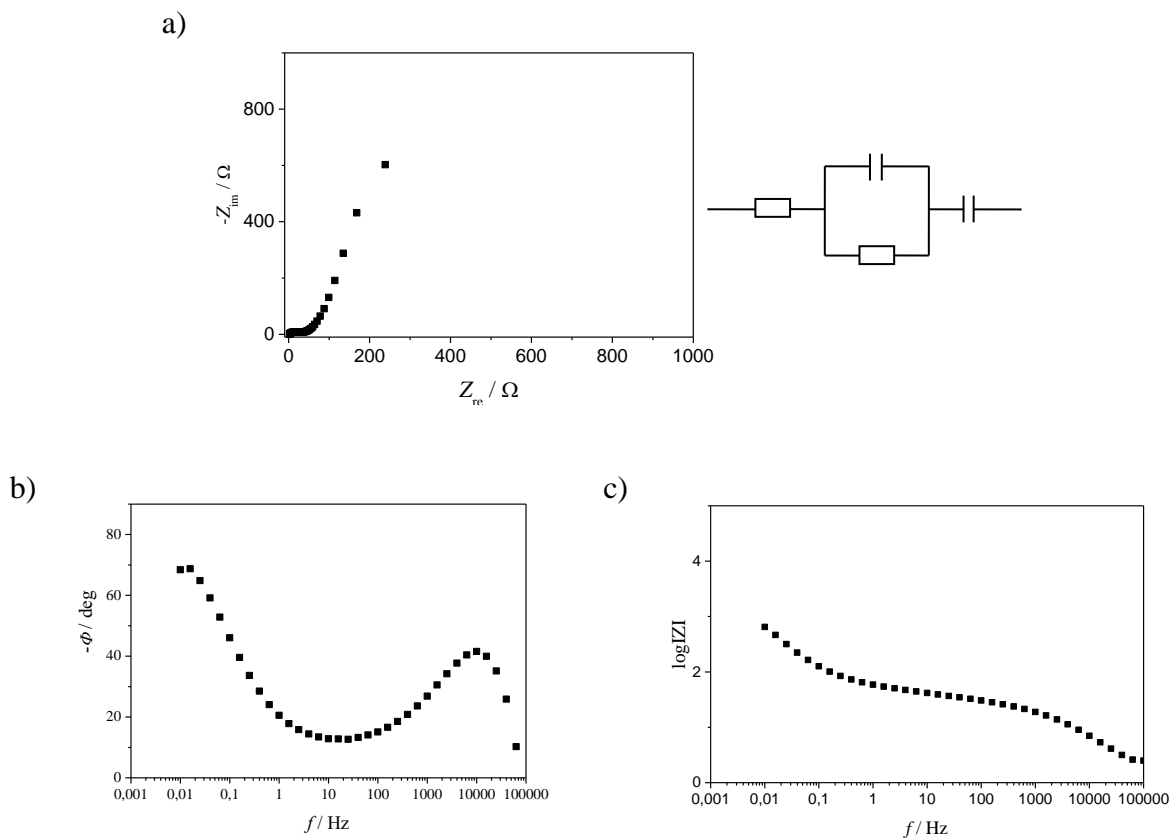
Slika 4.8. Ciklički voltamogrami *FKIT* superkondenzatora kod različitih brzina promjene potencijala

Na *slici 4.8.* koja prikazuje različite brzine promjene potencijala vidimo da u oba slučaja porastom brzine promjene potencijala rastu zabilježene struje u cijelom području ispitivanja.

4.2.3. KARAKTERIZACIJA FKIT SUPERKONDENZATORA METODOM EIS

Na Niquistovom dijagramu (*slika 4.9.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

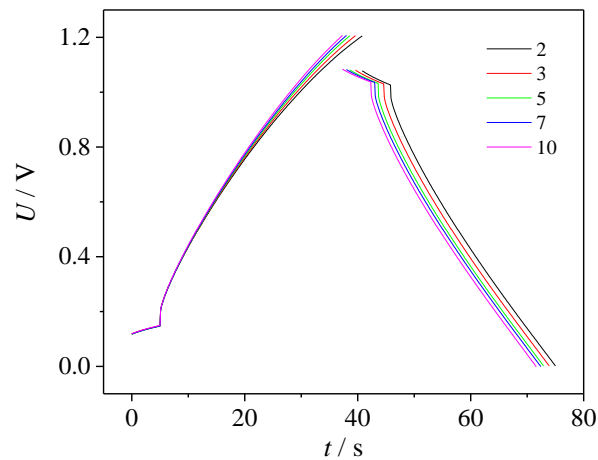
području nižih frekvencija značajnije se mijenja imaginarna komponenta impedancije u odnosu na realnu što ukazuje na kapacitivno ponašanje karakteristično za superkondenzator. U Bodeovom prikazu (slika 4.9.b) u području visokih frekvencija fazni kut raste te potom pada. Ovo ponašanje ukazuje na prisutstvo dva otpora R_1 i R_{CT} . R_1 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 4.9.c vidi se da je dobiveno više linearnih ovisnosti, točnije 3, nakon 10 ciklusa punjenja-pražnjenja. Svaka linearna ovisnost odgovara jednom elementu električnog ekvivalentnog kruga. Na slici s Nyquistovim dijagramom nacrtan je električni ekvivalentni krug s kojim se može opisati ispitivani sustav.



Slika 4.9. Prikaz impedancijskih odziva: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvencijama i c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ vrijednosti o frekvenciji za *FKIT superkondenzator*

4.2.4. KRONOPOTENCIOMETRIJA

Kod grafičkog prikaza ovisnosti napona o vremenu (*slika 4.10.*) 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.



Slika 4.10. Prikaz ovisnosti napona o vremenu za određene cikluse punjenja/pražnjenja za *FKIT* superkondenzator

4.3.KARAKTERIZACIJA GO I ErGO PAPIRA

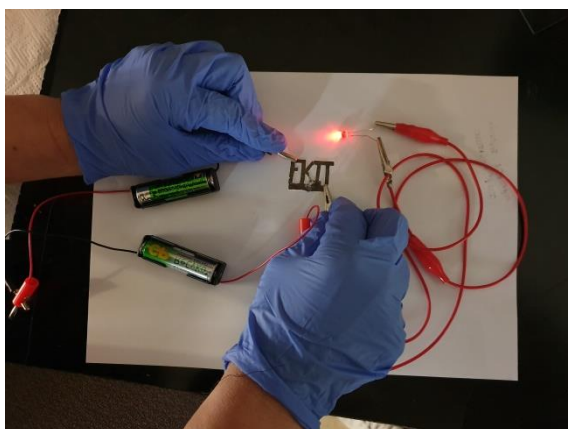
4.3.1. ELEKTRIČNA PROVODNOST GO I ErGO PAPIRA

Tablica 4.2. Debljina slojeva ErGO, njihov otpor i električna provodnost.

	Δd μm	R $\text{k}\Omega$	κ S cm^{-1}
GO	13	110	0,06
ErGO2	6	0,176	6,38
ErGO1	9	0,041	16,86
ErGO1-Ti	15	0,018	22,00
ErGO3	24	0,045	6,72

U *tablici 4.2.* prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem debljine i otpora slojeva ErGO, te računanjem električne provodnosti prema relaciji (2.13. i 2.14.). Sloj ErGO2 je formiran na filter papiru F-CN veličine pora 0,2 nm. Debljina ovog sloja iznosi 6 μm . Mjerenjem otpora dobivena je srednja vrijednost 0,176 $\text{k}\Omega$, a njegova električna provodnost iznosi 6,38 S cm^{-1} . Isti postupak je proveden i sa slojem ErGO2 koji je formiran na F-PES filter papiru i dobivene su slijedeće vrijednosti: debljina sloja iznosi 9 μm , električni otpor 0,041 $\text{k}\Omega$ i električna provodnost 16,86 S cm^{-1} .

Sloj ErGO1–Ti je dio sloja koji se nalazio ispod Ti elektrode pomoću koje se provodila elektrokemijska redukcija. Debljina ovog sloja iznosi 15 μm , električni otpor 0,018 $\text{k}\Omega$ i električna provodnost 22 S cm^{-1} . ErGO3 je formiran na filter papir F-PES, a njegova debljina iznosi 24 μm . Električni otpor ErGO3 sloja iznosi 0,045 $\text{k}\Omega$, a njegov električna provodnost 6,72 S cm^{-1} .

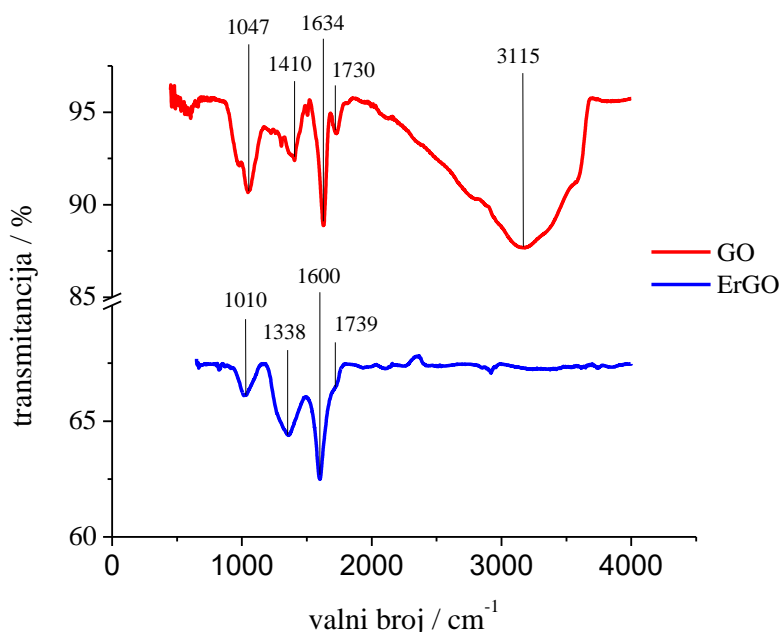


Slika 4.11. Prikaz ErGO3 papira preko kojeg je spojen strujni krug sa LED diodom

Na slici 4.11. prikazan je strujni krug koji je zatvoren korištenjem grafenskog papira ErGO3. Ovaj eksperiment ukazuje na dobru električnu provodnost priređenog materijala.

4.3.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA SA FOURIEROVIM TRANSFORMACIJAMA

Na slici 4.12. prikazani su infracrveni spektri uzorka GO sloja i ErGO. Apsorpcijska vrpca od 2500-3600 cm^{-1} pripisuje se istežanjima –OH grupa vode koja je ugrađena u strukturu GO i alkoksi grupa vezanih na strukturu grafena. Slabo izraženi pik na 1730 cm^{-1} odgovara rasteznim vibracijama karbonilne skupine (C=O). Istezanja epoksi i alkoksi C-O veza opisuje apsorpcijska vrpca 1047 cm^{-1} , a vrpca na 1410 cm^{-1} odgovara deformacijama –OH skupine. Na 1634 cm^{-1} nalazi se apsorpcijska vrpca koja se pripisuje asimetričnom istežanju C=C veze zbog prisustva kisika ili –OH grupa fizikalno vezanih na strukturu GO. Na 1730 cm^{-1} je vrpca koja se pripisuje karbonilnoj skupini (C=O). Kod ErGO vrpca koja se nalazi na 1010 cm^{-1} odgovara C-O jednostrukoj vezi. Na 1338 cm^{-1} je vrpca koja je karakteristična za etere, a na 1600 cm^{-1} C=C dvostrukoj vezi. Iz dobivenih rezultata se uočava da se nakon redukcije omjer između intenziteta vrpce mijenja te da dolazi do pomaka u valnom broju. [5]

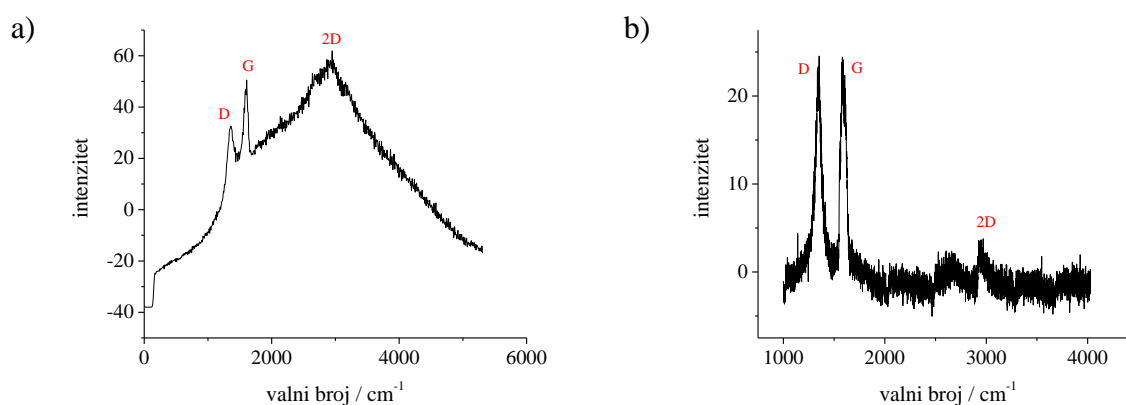


Slika 4.12. Infracrveni spektar uzorka GO i ErGO papira

4.3.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

Tipični Ramanov spektar grafena sastoji se od tri karakteristične vrpce, D, G i 2D. Maksimum D vrpce, nalazi se na oko 1390 cm^{-1} , maksimum G vrpce nalazi se na oko 1600 cm^{-1} .

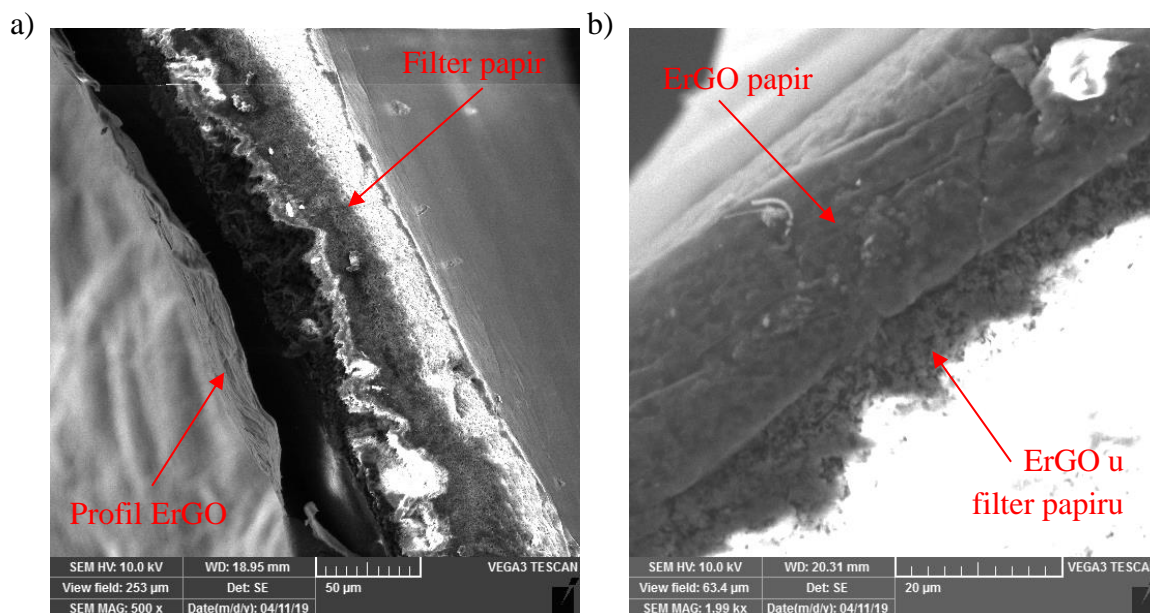
Kod valnog broja oko 3000 cm^{-1} javlja se vrpca čiji intenzitet ovisi o broju listova grafena koji su povezani u monosloj. Omjer intenziteta D i G vrpce iznosi 0,76 za GO, a za ErGO 1,28.



Slika 4.13. Ramanov spektar uzorka: a) GO i b) ErGO papira

4.3.4. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

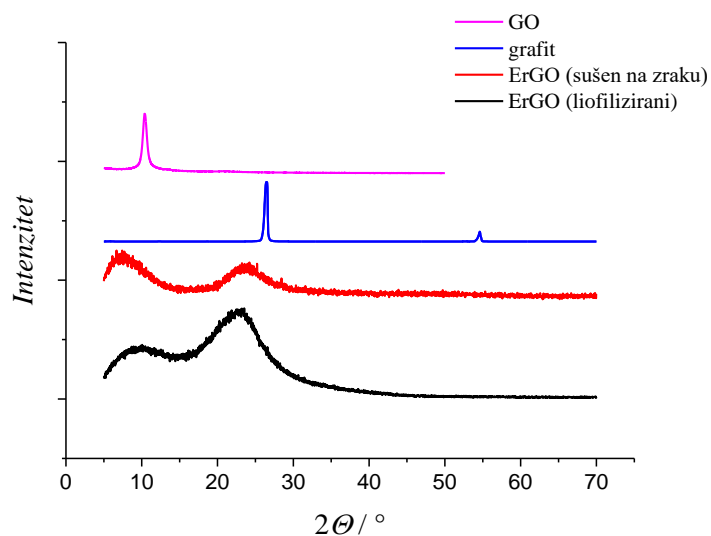
SEM mikrografija prikazana na *slici 4.14.a* prikazuje profil ErGO1 papira koji se nalazi na podlozi F-PES. Iz prikaza bi se moglo zaključiti da je ErGO odvojen od podloge filter papira. Također, iz prikaza se uočava slojevita struktura ErGO uzorka koja je tipična za grafenske papire. *Slika 4.14.b* prikazuje mikrografiju ErGO2 papira na F-CN filter papiru. Vidljivo je da se dio grafena (ErGO2) nalazi unutar pora filter papira.



Slika 4.14. SEM mikrografije profila ErGO: a) istaloženog na filter papiru F-PES i b) istaloženog na filter papiru F-CN

4.3.5. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Iz rendgenskog (XRD) difraktograma (*slika 4.15.*) očitano je maksimum za uzorak GO sloja pri kutu od 10° . Kod grafita maksimum je izražen kod $26,50^\circ$. Za uzorke ErGO sušeni na zraku i liofilizirani ErGO maksimumi nisu oštri kao kod uzoraka GO i grafita. Maksimumi njihovih difraktograma nalaze se na $23,90^\circ$ za ErGO sušeni na zraku i $22,80^\circ$ za liofilizirani ErGO.



Slika 4.15. Difraktogrami uzoraka GO papira, grafita te ErGO papira sušenog na zraku i liofiliziranog

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.

Jedna od mogućih metoda sinteze je elektrokemijska redukcija grafenova oksida (GO). Upravo ta metoda redukcije omogućuje u usporedbi s drugim metodama lakši, brži, ekonomski i ekološki prihvatljiv put do proizvodnje željene kvalitete grafenskih materijala. Osim toga, elektrokemijska redukcija se može provoditi pri sobnoj temperaturi ili pri nižim temperaturama pa se ErGO može pripremati u prisustvu materijala osjetljivih na temperaturu, kao što su primjerice biopolimeri. [16,17]

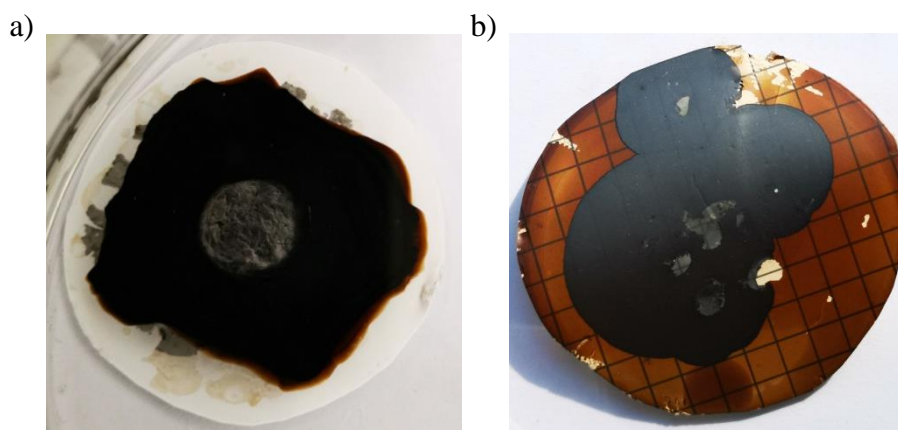
U odnosu na kemijsku redukciju, grafen dobiven elektrokemijskim putem (ErGO) nema kontaminacije koja nastaje zbog mogućeg zaostatka toksičnih i opasnih kemikalija koje se koriste tijekom redukcije poput hidrazina i dimetilhidrazina. Također, elektrokemijskom metodom moguće je ukloniti kisikove funkcionalne skupine uz dobru kontrolu procesa te postići veći stupanj redukcije u odnosu na kemijsku metodu koja za postizanje istog stupnja redukcije zahtjeva više koraka ili veći broj opasnih i toksičnih redukcijskih sredstva. [16] Također, uz ovu metodu moguće je sintetizirati grafen izravno na podlozi, koju je moguće koristiti u specifičnim primjenama.

Cilj ovog rada bio je sintetizirati grafenski papir elektrokemijskim putem. Pri tome je korišten GO koji je vakuuskom filtracijom nanesen na podlogu koju ne karakterizira električna provodnost (F-PES i F-CN) pa je zbog toga električni kontakt s GO ostvaren preko titanske elektrode cilindričnog oblika.

Ova metoda sinteze je značajna jer je polazišna kemikalija GO, koji je topiv u vodi i određenim organskim otapalima. To svojstvo mu omogućava laku obradivost te je stoga relativno jednostavno prirediti GO filmove na ravnim i zakrivljenim površinama ili kompozitne materijale temeljene na GO. Moguće ga je nanositi nakapavanjem [39], printanjem [40, 41], rotacijskom tehnikom [42] te uranjanjem [43]. Filtriranjem pod vakuumom moguće je dobiti različite debljine GO papira. [17] Redukcija GO provodi se naknadno, a materijal zadržava strukturu i oblik koji je dobiven s GO.

U ovom radu sinteza je provedena pri potencijalu od -1,4 V, jer je u prethodnim istraživanjima pokazano da se pri navedenom potencijalu postiže zadovoljavajući stupanj redukcije GO. [16]

GO je nanesen na dva različita filter papira, F-PES i F-CN i to metodom filtracije pod vakuumom. U oba slučaja je formiran sloj GO za koji se često koristi naziv GO papir i to zbog činjenice da je taj sloj kompaktan i savitljiv poput papira te da ga tvori niz planarno složenih GO listova mikrometarskih dimenzija. Zadovoljavajući stupanj redukcije mogao se odrediti i golim okom po promjeni boje iz smeđe, karakteristične za GO, u crnu, karakterističnu za grafen, što je prikazano na *slici 5.1.* te *slikama 3.5.* i *3.6.* Redukcija se najprije počinje odvijati na mjestu kontakta titana i GO, a nakon toga se reducira i ostatak GO uzorka pri čemu se crna fronta ErGO s vremenom redukcije sve više udaljava od titanske elektrode. Na *slici 5.1.a* u središnjem dijelu ErGO1 papira uočava se mjesto njegovog kontakta s Ti elektrodom te zaostali smeđi rub koji odgovara GO. Vidljivo je također da se papir odvaja od podloge. U slučaju F-CN papira nije moguće uočiti mjesto kontakta ErGO2 grafenskog papira s Ti elektrodom. Isto tako uočava se da su formirana tri kružna oblika, a razlog tome je činjenica da je Ti elektroda tijekom redukcije postavljena na tri različite pozicije, te se uočava da je na filter papiru zaostala veća količina GO. ErGO2 se ne odvaja od podloge.



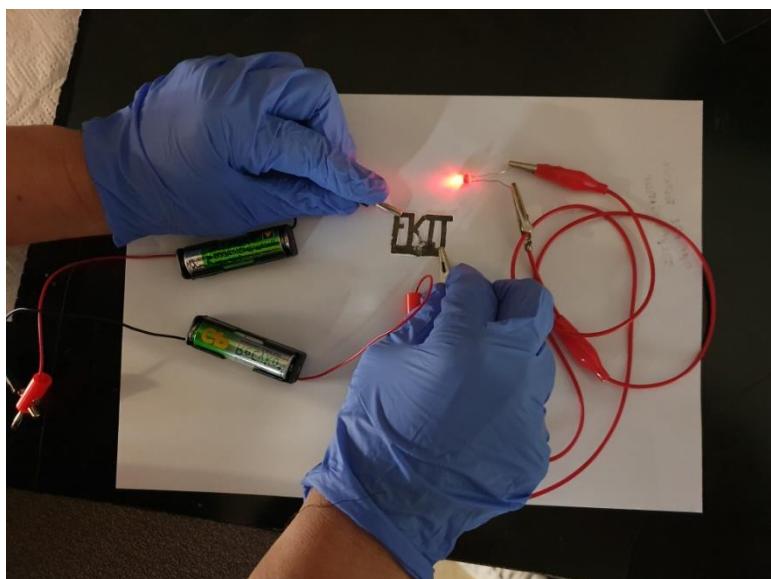
Slika 5.1. a) ErGO1 formiran na F-PES filter papiru i b) ErGO2 formiran na F-CN filter papiru

Nakon redukcije GO, dobiveni su ErGO slojevi, odnosno ErGO papir na F-PES filter papiru (ErGO1) i F-CN filter papiru (ErGO2). Dobivene papire bilo je moguće odvojiti jedino od F-PES te je stoga u daljnjem radu kao podloga korišten filter papir F-PES i od njega su izrađeni FKIT predlošci koji su služili kao podloga za sintezu ErGO3 papira. Metoda nanošenja GO u

slučaju ErGO3 papira je bila nakapavanje iz razloga što s aparaturom dostupnom u laboratoriju nije bilo moguće provesti vakuum filtraciju na FKIT predlošku.

Kako bi se potvrdilo da je dobiven sloj ErGO, izmjerena je električna provodnost priređenih ErGO papira, a osim toga uzorci su ispitani XRD metodom, metodom Ramanove spektroskopije i FTIR spektroskopijom.

Električna provodnost je pokazala da se nakon redukcije kod svih ErGO uzoraka postiže značajno povećanje električne provodnosti i to za dva reda veličina. Otpori izmjereni za sloj GO bili su otprilike tisuću puta veći od onih za ErGO. Dobra električna provodnost dobivenih grafenskih papira koji su korišteni za izradu *FKIT superkondenzatora* potvrđena je i spajanjem ErGO3 papira u strujni krug u kojem je svjetleća dioda bila povezana sa izvorom napona (*slika 5.2.*). Električna provodnost je određena za ErGO (*tablica 4.2.*) dobivene na različitim filter papirima. Nisu dobivene značajne razlike u električnoj provodnosti pa se može zaključiti da vrsta filter papira i način nanošenja GO ne utječu značajnije na stupanj redukcije ErGO papira.



Slika 5.2. Prikaz ErGO3 papira preko kojeg je spojen strujni krug sa svjetlećom diodom

XRD metoda (*slika 4.14.*) je pokazala da ErGO1 uzorci nakon redukcije pokazuju difrakcijski maksimum kod $23,0^\circ$ i $23,8^\circ$ koji odgovara maksimumu reduciranog GO [5]. Iz položaja maksimuma je na temelju Braggove jednačbe moguće odrediti udaljenost između grafenskih listova. Što je kut manji udaljenost među listovima je veća. Osim navedenih kutova kod uzorka ErGO1 javlja se još jedan maksimum ($7,3^\circ$ ili $9,2^\circ$) kojeg na temelju ostalih rezultata

dobivenih u ovom radu nije bilo moguće povezati s nekim svojstvom ovog materijala. Na slici je također prikazan difraktogram za GO i grafit. Grafenski slojevi kod GO sadrže kisikove funkcionalne skupine stoga je kod GO zabilježen kut od $10,4^\circ$, odnosno najveća je udaljenost među grafenskim listovima. U procesu redukcije uklanjaju se kisikove skupine, pa stoga dolazi do smanjenja razmaka među listovima grafena. Nakon redukcije dobiveni su nešto manji kutevi od onog zabilježenog kod grafita ($26,5^\circ$) što može ukazati na to da s grafenske strukture nisu u potpunosti uklonjene kisikove funkcionalne skupine, pa je razmak među grafenskim listovima nešto veći od onog kod grafita. U radu je napravljena analiza ErGO1 papira dobivenog na F-PES jer je jedino njega bilo moguće odvojiti od podloge F-PES. Uzorak ErGO na FKIT predlošku imao je dimenzije manje od nosača za XRD pa nije provedeno ispitivanje niti za taj uzorak. Uzorak ErGO1 koji je odvojen od F-PES nakon elektrokemijske redukcije sušen je na zraku i u liofilizatoru. Usporedbom difrakcijskih maksimuma za uzorke sušene na dva različita načina uočava se da je veći razmak među listovima dobiven kad je uzorak liofiliziran. Stoga se može zaključiti da se sušenjem dodatno smanjuje razmak u ErGO1 papiru. Kako bi se zadržao veći razmak među grafenskim listovima koji su korišteni kod izrade superkondenzatora dio uzoraka ErGO1 i ErGO3 nije sušen na zraku već su prije upotrebe skladišteni u osnovnom elektrolitu koji se koristio u superkondenzatoru ($0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$).

Metodom FTIR spektroskopije dokazano je da je tijekom redukcije došlo do promjene u strukturi GO te da je u dobivenom ErGO uzorku zaostao dio kisikovih funkcionalnih skupina.

Rezultati dobiveni Ramanovom spektroskopijom govore o defektima i području s delokaliziranim sp^2 elektronima. Vidljivo je da u procesu redukcije dolazi do porasta defekata (vrpca D), odnosno smanjenja sp^2 domena (vrpca G) u strukturi ErGO1 (*slika 4.13.*). Uklanjanjem kisikovih skupina dolazi do regeneracije sp^2 veza pa bi bilo za očekivati obrnuti trend. Razlog tome može biti činjenica da tijekom redukcije dolazi do gubitka ugljika, što rezultira formiranjem defekata odnosno vakancija. Osim vakancija, za defekte su odgovorni atomi ugljika sa sp^3 hibridizacijom te peteročlani i sedmeročlani prsteni ugrađeni u grafensku strukturu. [5]

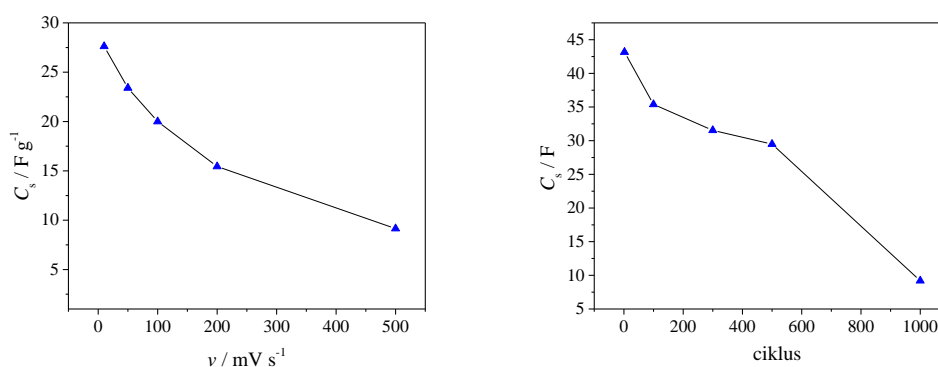
Poprečni presjeci prerezanih ErGO papira na filteru ispitani su metodom pretražne elektronske mikroskopije. Iz mikrografije na slici *4.14.* vidljiva je slojevita struktura karakteristična za grafenski papir i nabori na površini papira karakteristični za grafenske materijale. Grafenski papir ErGO1 je odvojen od filter papira F-PES, međutim vidljivo je da

je u strukturi filter papira prisutan jedan dio zaostalog grafena. Mikrografija sa slike 4.14.b prikazuje grafenski papir na F-CN filterpapiru i kod njega nije došlo do odvajanja ErGO2 sloja od filter papira. Razlog tome može se pripisati ulasku veće količine GO u pore ovog filter papira čije dimenzije iznose 200 nm i veće su od dimenzija pora u slučaju F-PES filter papira koje iznose 100 nm. Može se zaključiti da je u slučaju većih pora u papir interkalirana veća količina grafena te veći grafenski listovi pa stoga grafenski papir dobro prijanja na filter papir i nije ga moguće razdvojiti. Stoga je prilikom ove vrste sinteze nužno odabrati odgovarajuću veličinu pora kako bi bila olakšana manipulacija grafenskim papirom.

Papir ErGO1 formiran na F-PES upotrijebljen je za izradu superkondenzatora kako bi se utvrdila mogućnost skladištenja naboja u ovom materijalu. Pri tome su korišteni strujni kolektori od nikla. Odziv superkondenzatora u cikličkom voltamogramu pokazuje konstantnu struju s promjenom potencijala pa se može zaključiti da materijal ima dobra kapacitivna svojstva. Integriranjem cikličkih voltamograma kod različitih brzina promjene potencijala (slika 4.3.) moguće je dobiti količinu uskladištenog naboja te odrediti vrijednost specifičnog kapaciteta prema formuli:

$$C_s = \frac{\int_0^{0,8V} IdU}{2v\Delta Um} \quad (5.1.)$$

U jednadžbi (5.1.), Q je zbroj anodnih i katodnih naboja dobivenih integracijom cikličkih voltamograma u rasponu napona ΔU , v je brzina promjene potencijala, a m je masa aktivnog materijala na jednoj elektrodi. Dobivene vrijednosti C_s prikazane su na slici 5.3.a.



Slika 5.3. a) Vrijednosti C_s ovisno o brzini i b) Kapaciteti superkondenzatora ovisno o ciklusu pražnjenja

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

Priredeni superkondenzator ispitan je i metodom kronopotencijometrije tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Ovo ispitivanje može ukazati na stabilnost materijala. Iz dobivenih odziva može se zaključiti da je dobiven linearan odziv što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje priredjenog superkondenzatora. C_s vrijednosti, osim iz cikličkog voltamograma, moguće je dobiti iz sljedeće relacije:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta U} \quad (5.2.)$$

gdje je C_s specifični kapaciteta, I je konstantna struja, Δt je vrijeme pražnjenja, m je ukupna masa aktivnog materijala jedne elektrode, a ΔU je pad napona tijekom procesa pražnjenja. Promjena C_s vrijednosti kod raznih ciklusa punjenja/pražnjenja prikazana je na *slikama 5.3.b*.

Utvrđeno je da s vremenom dolazi do pada kapaciteta. Razlog smanjenju kapaciteta može biti degradacija materijala tijekom procesa punjenja/pražnjenja ili isparavanje elektrolita. Mjerenje EIS je pokazalo da se radi o isparavanju elektrolita i neznatnoj degradaciji materijala. Vrijednosti specifičnih kapaciteta dobivene za superkondenzatore približno su jednake vrijednostima C_s u kojem je kao aktivni materijal upotrijebljen grafenski hidrogel [5], a puno bolja od C_s zabilježenih za grafen dobiven klasičnim postupkom redukcije u otopini [44].

EIS također pokazuje dobra kapacitivna svojstva ovog 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 kolektora i ErGO papira [5, 45]. Zbroj dva navedena otpora daje ekvivalentni serijski otpor (ESR) od 28 Ω 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 4.4.a*. Nakon što je provedeno 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja, oba visokofrekventna otpora, odnosno ESR je značajno narastao. Kako bi se utvrdio uzrok ovakvog ponašanja separator je naknadno navlažen te je provedeno dodatno EIS ispitivanje. Pokazalo se da odziv nakon vlaženja separatora pokazuje slične visokofrekventne otpore kao i odziv na samom početku ispitivanja, pa je zaključeno da je došlo do isparavanja elektrolita. Međutim imaginarna komponenta impedancije je nešto veća nakon vlaženja u odnosu na početno ispitivanje tako da se može zaključiti da je došlo i do djelomične degradacije materijala koja u ovom slučaju nije značajna.

Iz kronopotenciometrijskog odziva uočava se linearna ovisnost napona o vremenu što također ukazuje na dobra kapacitivna svojstva. Iz ovog mjerenja je također moguće odrediti ESR te on iznosi 39Ω što je blisko vrijednosti zabilježenoj u EIS.

Elektrokemijska ispitivanja su pokazala da grafenski papir može uskladištiti velike količine naboja te da tijekom punjenja/praznjenja ne dolazi do značajnije degradacije materijala stoga je ovaj materijal pogodan za primjenu u superkondenzatorima.

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 (5.3.) i (5.4.):

$$E_s = 0,5 \times C_s \times \Delta U^2 \quad (5.3.)$$

$$P_s = \frac{\Delta U^2}{4 \times m \times ESR} \quad (5.4.)$$

Tablica 5.1. Prikaz specifične snage i energije klasičnog superkondenzatora

Broj ciklusa	E_s Wh kg ⁻¹	P_s kW kg ⁻¹
2	6,59	46,62
100	5,86	48,51
300	4,94	47,19
500	4,43	46,24
1000	0,71	33,21

Iz vrijednosti dobivenih u *tablici 5.1.* uočava se da vrijednosti snage i energije odgovaraju području superkondenzatora u Ragoneovom dijagramu [5] te se može reći da je ovaj materijal ozbiljan kandidat za primjenu u superkondenzatorima.

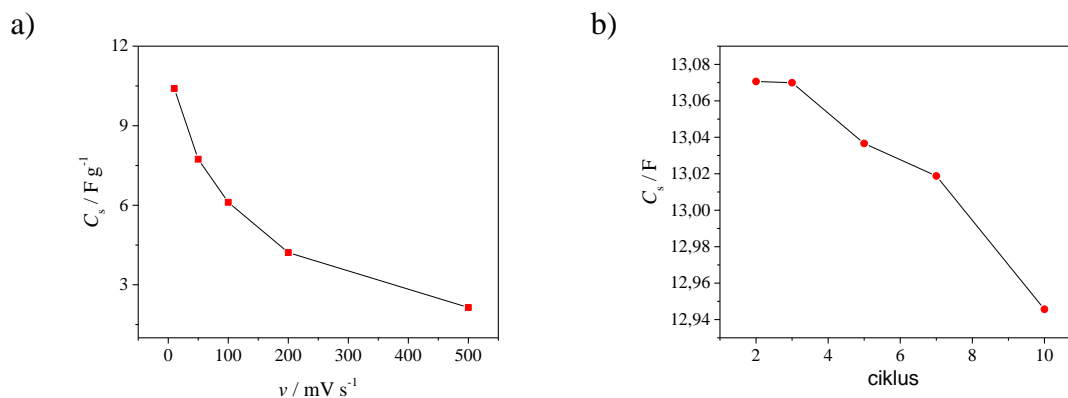
S obzirom da je dobiveni ErGO papir pokazao dobru električnu provodnost i dobra kapacitivna svojstva došlo se do zaključka da je priređeni materijal pogodan za izradu savitljivog superkondenzatora sa samostojećim grafenskim papirom. To je superkondenzator u kojem aktivni materijal ne mora u potpunosti biti prekriven sa strujnim kolektorom već je samo preko manjeg dijela površine ostvaren kontakt grafena i nikla. Ovakva izvedba osigurava savitljivost superkondenzatora zbog čega ga je moguće upotrijebiti u izvorima energije koji se pri ugradnji trebaju prilagoditi postojećim komponentama ili su tijekom rada

izložene deformacijama. Osim toga u ovoj izvedbi nije potrebno koristiti vezivo jer se grafenski listovi međusobno povezuju π - π interakcijama, a uz to zbog dobre električne provodnosti nije potrebno koristiti ni dodatak za povećanje provodnosti koji se inače dodaje u aktivni materijal u superkondenzatoru. Stoga se pristupilo izradi samostojećeg superkondenzatora koji je zaštićen prozirnou polimernou folijom (*FKIT superkondenzator*).

FKIT superkondenzator karakteriziran je elektrokemijskim metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i kronopotencijometrije.

Integriranjem odziva dobivenih cikličkom voltametrijom kod različitih brzina promjene potencijala i računanjem prema formuli (5.1.) dobiveni su specifični kapaciteti grafički prikazani na slici 5.4.a. Izračunati kapaciteti manji su od onih kod klasičnog superkondenzatora pa se može zaključiti da aktivni materijal nije iskorišten u potpunosti kao u slučaju klasičnog kondenzatora. Tijekom odvajanja ErGO3 papira s FKIT predloška na mjestima je došlo do oštećenja papira zbog zahtjevne izvedbe pa bi to mogao biti razlog smanjenog kapaciteta. Usporedbom promjene C_s vrijednosti s brzinom promjene potencijala kod klasičnog superkondenzatora (slika 5.3.a) koja se smanjila 3,8 puta i *FKIT superkondenzatora* (slika 5.4.a) koja se smanjila 5,5 puta vidi se da je pad kapaciteta nešto veći kod samostojećeg superkondenzatora no ta razlika nije velika. Očekuje se da bi se dodatnom modifikacijom pripreme samostojećeg filma otpor mogao znatno smanjiti pri čemu bi se smanjio i pad kapaciteta.

Grafički prikaz rezultata kronopotencijometrije pokazuje linearne odzive dobivene tijekom punjenja i pražnjenja što ukazuje na dobra kapacitivna svojstva. Specifični kapaciteti dobiveni ovom metodom grafički su prikazani na slici 5.4.b. Zbog složenosti izvedbe kod *FKIT superkondenzatora* nije bilo moguće spriječiti isparavanje elektrolita pa je ispitivanje provedeno samo u 10 ciklusa punjenja/pražnjenja pri čemu je kapacitet neznatno smanjen. Stoga bi u daljnjem ispitivanju trebalo dodatno poraditi na izvedbi ovog superkondenzatora.



Slika 5.4. a) Kapaciteti superkondenzatora ovisno o brzini promjene potencijala i
b) Kapaciteti superkondenzatora ovisno o ciklusu pražnjenja

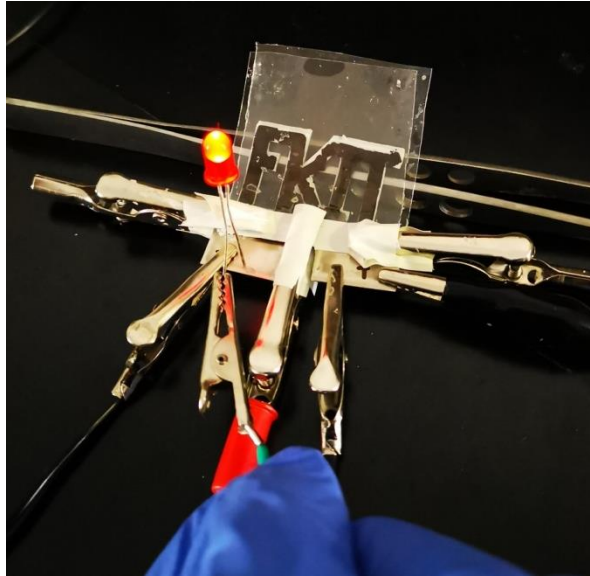
ESR otpor dobiven kronopotencijometrijom iznosi 39Ω . To je veća vrijednost nego kod klasičnog superkondenzatora, no trebamo uzeti u obzir da kod ove izvedbe superkondenzatora nemamo kolektor na cijeloj površini ErGO papira. Impedancijskom spektroskopijom je također dobivena vrijednost ESR otpora koja iznosi 40Ω , što odgovara vrijednosti iz kronoamperometrijskih mjerenja. Iz tablice 4.2. proizlazi da vrijednosti specifične snage i energije, iako su nešto manje nego kod klasičnog superkondenzatora, odgovaraju području superkondenzatora u Ragoneovom dijagramu. Stoga se može zaključiti da je savitljivi samostojeći superkondenzator izveden uspješno.

Tablica 5.2. Prikaz specifične snage i energije FKIT superkondenzatora

Broj ciklusa	E_s Wh kg^{-1}	P_s kW kg^{-1}
2	1,73	2,46
3	1,74	2,4
5	1,75	2,49
7	1,76	2,52
10	1,76	2,53

Slika 5.6. prikazuje superkondenzator spojen u strujni krug u seriju s baterijom od 1,2 V i LED diodom. S obzirom da je u radu paralelno priređen samo jedan FKIT superkondenzator napona 1,2 V, a upotrijebljena LED dioda se napaja naponom od 1,6 V nužno je bilo uz superkondenzator upotrijebiti i jednu bateriju spoјenu u seriju. LED dioda je zasvijetlila

nakon što je zatvoren strujni krug, što dodatno ukazuje na dobra svojstva priređenog superkondenza i otvara mogućnost njegove primjene u praksi. U rezultatima ovog rada je pokazano da superkondenzator može uspješno isporučiti energiju i u savijenom obliku (*slika 4.7.b*). Zbog boljeg kontakta u savijenom obliku došlo je do porasta vrijednosti specifičnih kapaciteta. Osim toga, ova izvedba omogućava dizajniranje željenih vizualnih svojstava što otvara dodatne mogućnosti vezane uz njegovu primjenu.



Slika 5.6. FKIT superkondenzator spojen u strujni krug u seriju sa baterijom i svjetlećom diodom.

6. ZAKLJUČAK

- Sinteza grafenskog papira je provedena uspješno na različitim nevodljivim predlošcima koji su se razlikovali po sastavu (F-PES i F-CN) i obliku (F-PES i FKIT).
- Odabirom veličine pora i materijala filter papira, utječe se na prijanjanje ErGO sloja na papir pa je tako u slučaju F-PES bilo moguće odvojiti grafenski papir (ErGO1 i ErGO3) od podloge, dok se u slučaju F-CN grafenski papir (ErGO2) nije mogao odvojiti od podloge.
- Dobiveni ErGO uzorci pokazuju dobru električnu provodnost, a vrijednosti se kreću u granicama od 6 do 22 S cm⁻¹.
- Grafenski papir može se iskoristiti kao dobar vodič u strujnom krugu.
- ErGO papir pokazuje dobra kapacitivna svojstva te se može primijeniti kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Pri tome ga je moguće nanijeti na strujni kolektor od nikla, ali isto tako moguće ga je koristiti kao samostojeći savitljivi film.
- Kod *klasičnog superkondenzatora*, gdje je aktivni materijal nanesen na podlogu od nikla zabilježene su veće vrijednosti specifičnih kapaciteta (44 F g⁻¹) u odnosu na samostojeći *FKIT superkondenzator* (13 F g⁻¹), no *FKIT superkondenzator* se zbog svoje savitljivosti i mogućnosti dobrog transporta naboja bez prisustva strujnog kolektora može primjenjivati u naprednoj elektronici.
- U budućem radu bi trebalo poraditi na izvedbi samostojećeg superkondenzatora kako bi se dodatno poboljšala njegova električna provodnost te olakšala manipulacija sa složenim oblicima poput FKIT predloška koji je korišten u ovom radu.

7. ZAHVALE

Zahvaljujemo se našoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, podršci, velikoj pomoći, beskonačnom strpljenju i susretljivosti tijekom izrade ovog rada. Hvala Vam na motivaciji i prenesenom znanju.

Zahvaljujemo se mag.appl.chem. Dajani Mikić za provedena FTIR mjerenja na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

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

Zahvaljujemo se mag.chem. Ivani Panžić za mjerenja provedena na Raman spektrometru, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković.

Zahvaljujemo se mag.ing.cheming. Gabrijeli Slavić na savjetima i ugodnoj atmosferi tijekom rada.

8. POPIS LITERATURE

- [1] C. K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2013) 291-312
- [2] M. Ciszewski, A. Mianowski Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids. *Chemik* 67 (2013) 267–274
- [3] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: from reaction products to hydrogel properties, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1756–1768
- [4] A. Popović, Superkondenzatori i njihova primjena, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet. 2016., Sažetak rada
- [5] D. Sačer, Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima, Doktorski rad, FKIT, Zagreb 2018. , str. 4-17
- [6] korištenje interneta: <https://geology.com/minerals/graphite.shtml> , travanj 2019.
- [7] korištenje interneta: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044>, travanj 2019.
- [8] korištenje interneta: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630> , travanj 2019.
- [9] POCO graphite, Properties and characteristics of graphite for industrial applications, an Entegris Company, 2015., Texas, USA
- [10] M. Kralj, Grafenska zemlja čudesa, Institut za fiziku, Zagreb, 2010., str. 6-7
- [11] S. Pei, H. Cheng , The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210-3214
- [12] korištenje interneta: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044> , travanj 2019.
- [13] R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh, Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *Rsc. Adv.* 6 (2016) 64993-65011
- [14] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2) (2007) 117-166
- [15] korištenje interneta:
http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/7511/1/11_11_chapter%202.pdf , travanj 2019.
- [16] S. Y. Toh, K. S. Loh, S. K. Kamarudin, W. R. Wan Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422–434

- [17] X. Feng, W. Chen, L. Yan, Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials, *RSC Adv.*, 6 (2016) 80106-8011
- [18] C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen, Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films, *Small* 7 (2011) 1203
- [19] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 6116
- [20] Y. Lu, T. Wang, Z. Tian, Q. Ye, Preparation of Graphene Oxide Paper as an Electrode for Lithium-Ion Batteries Based on a Vacuum Filtration Method, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 8944 – 8952
- [21] C. Yang, Y. Qing, C. Liu, Flexible graphene paper as a binder-free anode material for lithium ion batteries, *Adv. Mater. Res.* 1095 (2015) 333-340
- [22] A. Lutvica, Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/grafen za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 6-7
- [23] A. Burke, Ultracapacitors: why, how and where is technology, *Journal of Power Sources* 91 (2000) 1-14
- [24] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Zagreb, 2010., str. 391.
- [25] I. Spajić, Kemijska i elektrokemijska modifikacija grafen oksida, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 16.
- [26] E. A. Gospić, Elektrokemijska detekcija antioksidansa na elektrodi od grafitne paste s nanočesticama titan dioksida, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 9
- [27] P. Kurzweil, Chapter 19-Electrochemical Double-layer Capacitors u C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand and B. Scrosati J. Garce (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Vol. 1, Elsevier, 2009., str. 351 (Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials)
- [28] I. Šoić, Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2017., str. 15-16
- [29] Željka Petrović, Jozefina Katić, nastavni materijali, FKIT, Zagreb, KT-vježbe, str. 34-40
- [30] F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, 2001., Australija str. 52.-54
- [31] K. Ivić, Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016., str. 14-15
- [32] Z. Hrnjak-Murgić, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2019., str. 1

- [33] I. Hlupić, Priprava miješanih oksida ZrO_2 i TiO_2 sol-gel postupkom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2014., str. 9
- [34] M. Ratkaj, Primjena spektroskopije površinski pojačanog Ramanovog raspršenja u istraživanju farmaceutski aktivnih tvari, Doktorski rad, Zagreb, 2013., str. 3-4
- [35] korištenje interneta:
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman%3A_Interpretation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman%3A_Interpretation) , travanj 2019.
- [36] korištenje interneta:
<http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/3-3%20Povrsinske%20metode.pdf> , travanj 2019.
- [37] J.C. Li, Y. Wang, D.C. Ba, Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique, *Phy. Proc.* 32 (2012) 347 – 355
- [38] I. Krošl, I. Peran, G. Radić, Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za primjenu u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama, FKIT, Zagreb, 2016., str. 30-31
- [39] C. Zhao, L. Xing, J. Xiang, L. Cui, J. Jiao, H. Sai, Z. Li, F. Li, Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method, *Particuology* Vol. 17, 2014, 66-73
- [40] P. Li, C. Tao, B. Wang, J. Huang, T. Li, J. Wang, Preparation of Graphene Oxide-Based Ink for Inkjet Printing, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018, Vol. 18, No. 1, 713-718
- [41] Y. Qiao, Y. Liu, C. Chen, H. Xie, Y. Yao, S. He, W. Ping, B. Liu, L. Hu, 3D-Printed Graphene Oxide Framework with Thermal Shock Synthesized Nanoparticles for Li-CO₂ Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 1805899
- [42] D. Sačer, I. Spaić, M. Kraljić Roković, Z. Mandić, New insights into chemical and electrochemical functionalization of graphene oxide electrodes by o-phenylenediamine and their potential applications, *Journal of Materials Science* 53 (2018) 15285–15297
- [43] H. G. Jeon, Y. H. Huh, S. H. Yun, K. W. Kim, S. S. Lee, J. Lim, K. An, B. Park, Improved homogeneity and surface coverage of graphene oxide layers fabricated by horizontal-dip-coating for solution-processable organic semiconducting devices, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 2622-2634
- [44] N. Stankir, Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015., str. 35-42
- [45] G. Radić, I. Šajnović, Ž. Petrović, M. Kraljić Roković, Reduced Graphene Oxide/ α -Fe₂O₃ Fibres as Active Material for Supercapacitor Application , 2-9

9. SAŽETAK

Roko Kranjčec, Nicole Mesaroš

Elektrokemijska sinteza grafenskog papira za primjenu u naprednoj elektronici

Grafen je monosloj ugljika koji posjeduje delokalizirane π elektrone, dobru električnu provodnost i veliku specifičnu površinu. Zbog njegovih izvanrednih svojstava, područje primjene grafena je vrlo široko. O načinu sinteze ovise njegova fizikalna svojstva, kemijska svojstva i dimenzije. U ovom radu grafen je sintetiziran elektrokemijskim putem. Cilj rada je bio elektrokemijska sinteza grafenskog papira (ErGO) uz grafenov oksid (GO) kao prekursor, ispitivanje elektrokemijskih i strukturnih svojstva ErGO te sastavljanje samostojećeg savitljivog superkondenzatora s ErGO aktivnim materijalom.

Grafenov oksid (GO) je vakuumskom filtracijom ili metodom nakapavanja nanesen na podlogu od filter papira. Elektrokemijska redukcija GO je provedena u troelektrodnom sustavu tehnikom kronoamperometrije. Da je doista dobiven ErGO papir potvrđeno je na temelju porasta električne provodnosti dobivenog materijala. Grafenski papiri okarakterizirani su metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama signala (FTIR), Ramanovom spektroskopijom, rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) pri čemu je dokazano da je redukcija uspješno provedena. U ovom radu je pokazano da je elektrokemijskim putem moguće jednostavno prirediti različite forme grafenskog papira, što će ovisiti o odabiru predloška na koji se nanosi GO. Dobiveni grafenski papiri korišteni su za izradu superkondenzatora kod kojeg je grafenski papir nanesen na strujni kolektor od nikla (*klasični superkondenzator*) i superkondenzatora sa savitljivim samostojećim grafenskim papirom (*FKIT superkondenzator*). Pripravljene superkondenzatori ispitani su metodom cikličke voltametrije (CV) i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), a njihova stabilnost testirana je punjenjem/pražnjenjem superkondenzatora kod konstantne struje. Oba superkondenzatora su pokazala dobra kapacitivna svojstva. Kod *klasičnog superkondenzatora* zabilježene su veće vrijednosti specifičnih kapaciteta (44 F g^{-1}) u odnosu na *FKIT superkondenzator* (13 F g^{-1}). Međutim, prednosti *FKIT superkondenzatora* su činjenica da u izvedbi nije korišten strujni kolektor te njegova savitljivost, što mu omogućava primjenu u naprednoj elektronici.

Ključne riječi: grafenov oksid, grafen, grafenski papir, elektrokemijska redukcija, superkondenzator

10. SUMMARY

Roko Kranjčec, Nicole Mesaroš

Electrochemical synthesis of graphene paper for advanced electronic applications

Graphene is a monolayer of carbon which possesses delocalized π electrons, good electrical conductivity and large specific surface area. Due to its extraordinary properties it has possibility to be widely used in different applications. Its physical and chemical properties, as well as its sheet size, depend on the synthesis method. The objective of this research was electrochemical synthesis of graphene paper (ErGO) using graphene oxide (GO) as a precursor, testing of electrochemical and structure properties of ErGO and assembling of flexible supercapacitor with freestanding ErGO active material.

Graphene oxide (GO) was applied to filter paper by vacuum filtration or by dropcasting method. The electrochemical reduction of GO was carried out in the three-electrode system by using chronoamperometry technique. Based on the increase of electrical conductivity it was confirmed that in this process ErGO was obtained. By using a number of methods, including Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM), it was shown that the reduction was carried out successfully. In this research it has been shown that by applying electrochemical synthesis it is possible to obtain different forms of ErGO that depend on the used GO template. The obtained graphene papers were used for assembling supercapacitors in which graphene paper was applied to nickel current collector (*classic supercapacitor*) and supercapacitor with freestanding flexible graphene paper (*FKIT supercapacitor*). Prepared supercapacitors were tested by cycling voltammetry method (CV) and electrochemical impedance spectroscopy method (EIS). The stability of the supercapacitors was determined by charging/discharging at constant current value.

The prepared supercapacitors showed good capacitive properties. The *classic supercapacitor* had higher values of specific capacitance (44 F g^{-1}) compared to *FKIT supercapacitor* (13 F g^{-1}). However, the advantage of the FKIT supercapacitor was the fact that the current collector was not used and flexibility of supercapacitor which enabled its advanced electronic applications.

Key words: graphene oxide, graphene, graphene paper, electrochemical reduction, supercapacitor

11. ŽIVOTOPIS

Roko Kranjčec, rođen je 16. kolovoza 1993. godine u Čakovcu. Nakon srednjoškolskog obrazovanja u Čakovcu, upisuje studij Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Godine 2017. završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu "Ugradnja grafena u strukturu vodljivog polimera" i iste godine upisuje diplomski studij materijala na istom fakultetu. Za vrijeme studija, stručni, praktični dio nastave odradio je 2017. godine u MEĐIMURSKOJ VODE d.o.o.. Sudjelovao je na XII. susretu mladih kemijskih inženjera 2018. godine. Član je studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa s kojim sudjeluje u organizaciji raznih projekata.

Nicole Mesaroš rođena je 30.08.1994. godine u Rijeci. Završava Prvu sušačku hrvatsku gimnaziju u Rijeci 2013. godine i iste godine upisuje studij Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Trenutno je druga godina diplomskog studija. Sudjelovala je na XII. susretu mladih kemijskih inženjera 2018. godine te je bila članica studentske udruge eSTUDENT. Stručnu praksu odradila je u Plivi, u laboratoriju organske sinteze i u INA maziva, u laboratoriju za istraživanje i razvoj. Trenutno kao studentica radi u Xellia Pharmaceuticals na odjelu formulacija.