

# Kemijski pristup procesu dobivanja grafena i karakterizacija dobivenog produkta

---

Lukačević, Vladimir

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:894027>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Vladimir Lukačević**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2015.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ**

**Vladimir Lukačević**

**KEMIJSKI PRISTUP PROCESU DOBIVANJA  
GRAFENA I KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG  
PRODUKTA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada:**

**Dr. sc. Marijana Kraljić Roković, doc.**

**Članovi ispitne komisije:**

**Dr. sc. Marijana Kraljić Roković, doc.**

**Dr. sc. Lidija Furač, v.pred.**

**Dr. sc. Jozefina Katić**

**Zagreb, rujan 2015.**

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,*

*Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2014./2015.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Marijani Kraljić Roković, doc. na predloženoj temi, korisnim savjetima i potpori, kao i na vremenu i uloženom trudu, koji su mi pomogli u izradi završnog rada.*

*Zahvaljujem se i mag. ing. cheming. Denisu Sačeru koji mi je pomogao u eksperimentalnom dijelu izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem Davoru Čapeti, dipl. ing. Ivi Šrut Rakić i dr. sc. Marku Kralj na AFM snimcima uzoraka.*

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

## SAŽETAK

Tokom zadnje polovice prošlog desetljeća kemijski modificiran grafen proučavan je u kontekstu mnogih primjena kao što su polimerni kompozitni materijali, premazi, boje, biomedicinski materijali te niz drugih primjena radi svojih iznimnih električnih, mehaničkih, toplinskih, te optičkih svojstava. Grafen je moguće sintetizirati primjenom različitih metoda poput mehaničkog i elektrokemijskog raslojavanja grafita, kemijska sinteza iz otopine, kemijskom depozicijom iz produkata niže molekulske mase te epitaksijalnim rastom na površini silicij karbida. Kemijska priprava grafen oksida koji se dobiva iz grafita predstavlja obećavajuću metodu za proizvodnju većih količina grafena.

Cilj ovog rada je bio sintetizirati grafen oksida (GO) iz uzorka prirodnog grafita kemijskim putem koristeći Hofmannovu metodu. Oksidacijom grafita nastaje grafit oksid koji se korištenjem ultrazvučne kupelji raslojava na grafen oksid. Kako bi se uklonile soli i niskomolekularni ugljikovi spojevi otopina GO je dijalizirana te je potom provedena redukcija GO u rGO pomoću natrij-bor hidrida.

Uzorci GO i rGO okarakterizirani su nizom metoda poput FT-IR spektroskopije, termogravimetrijske analize (TGA), mikroskopa atomskih sila (AFM) te cikličke voltametrije. FT-IR spektroskopijom je dokazano da GO sadrži kisikove funkcionalne skupine te da su u procesu redukcije GO uklonjene hidroksi i epoksi skupine, a zaostale karbonilne skupine. Korištenjem TGA analize određeno je da uzorak GO sadrži veći udio kisika u odnosu na rGO. AFM metoda pokazala je da je GO raslojen do monosloja, a isto tako da je nakon redukcije GO moguće izolirati monosloj rGO. Uzorak rGO nanesen je na elektrodu od staklastog ugljika te su ispitana njegova kapacitivna svojstva metodom cikličke voltametrije. Ispitivanje je provedeno u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Pokazano je da uzorak posjeduje dobra kapacitivna svojstva pri čemu su dobiveni specifični kapaciteti od  $23 \text{ F g}^{-1}$  do  $7 \text{ F g}^{-1}$  što ovisi o uvjetima ispitivanja.

Ključne riječi: *AFM, ciklička voltametrija, grafen, grafen oksid, FT-IR, TGA*

## SUMMARY

During the last decade, chemically modified graphene has been researched throughout many applications such as polymer composite materials, coatings, paints, biomedical materials and a number of other applications due to its exceptional electrical, mechanical, thermal and optical characteristics. Graphene can be prepared by different methods such as mechanical and electrochemical exfoliation of graphite, wet chemical synthesis, chemical vapour deposition and epitaxial growth of graphene. Chemical preparation of graphene oxide obtained from graphite is a promising method for large-scale production of graphene.

The main goal of this paper was to prepare graphene oxide (GO) from natural graphite by chemical oxidation using Hofmann's method. Chemical oxidation of graphite resulted in graphite oxide that was exfoliated to GO by ultrasonication in deionised water. In order to remove salts and low molecular products, the suspension of GO has been dialysed. Reduction of GO to reduced graphene oxide (rGO) has been successfully carried out using sodium borohydride.

The samples of GO and rGO have been characterized by a number of methods such as FT-IR spectroscopy, Atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and cyclic voltammetry. By using FT-IR spectroscopy it has been shown that the GO contains oxygen functional groups as well as that hydroxy and epoxy groups were removed in the reduction process while carbonyl groups have remained. By using the thermogravimetric analysis it has been determined that the sample of GO contains the greater share of oxygen compared to rGO. AFM method has shown that the GO and rGO were completely exfoliated.

The obtained rGO was applied on a glassy carbon support and examined by cyclic voltammetry method. The experiment has been carried out in a  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution. The specific capacitance value depended on testing procedure and it was found to be in the range from  $23 \text{ F g}^{-1}$  to  $7 \text{ F g}^{-1}$ .

Key words: *AFM, cyclic voltammetry, graphene, graphene oxide, FT-IR, TGA*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. OD UGLJIKA DO GRAFENA .....	4
2.1.1. Ugljik .....	4
2.1.2. Grafit .....	4
2.1.3. Grafit oksid .....	5
2.1.4. Grafen oksid i grafen .....	8
2.2. METODE SINTEZE GRAFEN OKSIDA I GRAFENA .....	9
2.2.1. KEMIJSKE METODE .....	9
2.2.2. ELEKTROKEMIJSKE METODE .....	10
2.2.2.1. Anodna oksidacija .....	12
2.2.2.2. Katodna redukcija .....	12
2.3. METODE KARAKTERIZACIJE .....	14
2.3.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA .....	14
2.3.2. FT-IR SPEKTROFOTOMETRIJA .....	16
2.3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA .....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
3.1. KEMIKALIJE .....	20
3.2. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENA .....	20
3.2.1. Kemijska priprava grafit oksida .....	20
3.2.2. Kemijska priprava grafen oksida .....	21
3.2.3. Kemijska priprava grafena .....	22
3.3. ISPITIVANJE ELEKTROKEMIJSKIH I KEMIJSKIH SVOJSTAVA GRAFENA .....	24
3.3.1. Ispitivanje svojstava elektrode FT-IR spektroskopijom .....	25
3.3.2. Ispitivanje svojstava elektrode termogravimetrijskom analizom .....	25
3.3.3. Ispitivanje svojstava elektrode metodom cikličke voltametrije .....	26
4. REZULTATI .....	28
4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA .....	29
4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA .....	30
4.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA .....	31
4.4. MIKROSKOPIJA ATOMSKIH SILA (AFM METODA) .....	33
5. RASPRAVA .....	35
6. ZAKLJUČAK .....	41
7. LITERATURA .....	43

## **1.UVOD**



Iako je od davnina poznata upotreba ugljika u različite svrhe, nema sumnje da 21. stoljeće predstavlja „doba ugljikovih nanomaterijala“, od grafita do ugljikovih nanocijevčica, sa sve većim naglaskom na grafen. Grafen pripada novoj generaciji ugljikovih materijala, sastavljenih isključivo od konjugiranih  $sp^2$  ugljika raspoređenih u strukturi saća. Istraživanje grafena je doživjelo nevjerojatan rast, otkako je on 2004. godine dobiven izolacijom i naknadno 2010. godine kada su Andre Geim i Konstantin Novoselov dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Bitne karakteristike grafena su da on ima dobru električnu vodljivost, visoku mehaničku čvrstoću, visoku toplinsku vodljivost, visoku plinsku nepropusnost, te izrazitu optičku transparentnost. Međutim, sve ove karakteristike za navedeni materijal mogu se koristiti u praksi isključivo ukoliko je dosegnuta široka proizvodnja grafena visoke kvalitete.

Kemijska redukcija grafen oksida obećavajući je korak prema povećanju proizvodnje grafena i njegovoj širokoj komercijalnoj primjeni. Iako se pojam „redukcija“ od strane anorganskih kemičara najčešće definira kao povećanje broja elektrona ili smanjenje oksidacijskog broja, organski kemičari takav postupak promatraju kao gubitak kisika ili povećanje udjela vodika. Naime, praksa organske kemije kvalitativno definira redukciju kao konverziju funkcionalne skupine u molekuli iz postojeće kategorije u kategoriju niže. Takva pretvorba može se odvijati pomoću nekoliko mehanizama, kao što su izravan prijenos elektrona, prijenos hidrida ili prijenos atoma vodika. Iako je često teško utvrditi točan mehanizam procesa redukcije, najprikladnije je na grafen oksid primijeniti ona redukcijska sredstva koja su prethodno isprobana na manjim organskim molekulama. Takav postupak, prije svega, može doprinijeti većoj sigurnosti i smjelosti u daljnjim modifikacijama dobivenog grafena.

Trenutna proizvodnja grafena podijeljena je između dva pristupa: bottom-up i top-down. Top-down pristup putem kemijske oksidacije i redukcije je za sada najpovoljniji način dobivanja grafena. Tako dobiveni grafen može se koristiti u proizvodima kao što su kompozitni materijali, premazi, boje, bioproizvodi, te za skladištenje i generiranje električne energije.

Svrha ovoga rada je dati sažetu teoriju o grafenu kao materijalu budućnosti, te prirediti grafen iz grafita Hofmannovom metodom.

U radu je također dan povijesno-literaturni pregled metoda dobivanja grafena.

## **2. OPĆI DIO**

## 2.1 OD UGLJIKA DO GRAFENA

### 2.1.1 UGLJIK

Ugljik, simbol C (lat. Carboneum), kemijski je element (atomski broj 6, relativna atomska masa 12,011) koji sadrži dva prirodna stabilna izotopa: izotop  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ . Izotop  $^{12}\text{C}$  izabran je 1961. kao standard kojemu je relativna atomska masa 12,000 i prema kojemu se izražavaju relativne atomske mase svih ostalih kemijskih elemenata, a izotop  $^{13}\text{C}$  važan je za određivanje strukture organskih spojeva nuklearnom magnetskom rezonancijom. Elementarni ugljik u najvećim je količinama raspršen u škriljevcima, a u vezanom stanju u karbonatima sedimentnih stijena (vapnencu, dolomitu itd.). Znatne su količine ugljika u ugljikovu dioksidu koji se nalazi u atmosferi, otopljen u moru te u ostatcima organizama iz prošlih geoloških razdoblja (ugljen, nafta). U obliku elementarnih tvari male količine ugljika javljaju se u prirodi uglavnom kao dvije alotropske modifikacije: dijamant i grafit. Te dvije modifikacije razlikuju se u strukturi. Ugljika ima i u bitumenu, asfaltu i prirodnom plinu. Iako svi živi organizmi sadrže ugljik, u njima je vezan tek vrlo malen dio ukupnog ugljika na Zemlji. [1]

### 2.1.2 GRAFIT

Poznavajući strukturu dijamanta zasnovanu na normalnom položaju  $\text{sp}^3$ -hibrida, moglo bi se zaključiti da ta struktura predstavlja stabilnu alotropsku modifikaciju ugljika. Međutim, grafit je stabilniji. U odnosu na grafit dijamant je metastabilna alotropska modifikacija.

Struktura grafita razlikuje se od dijamantne strukture utoliko što je kod grafita svaki atom ugljika povezan s tri susjedna C-atoma. To znači da kod grafita ugljik tvori  $\text{sp}^2$ -hibridizaciju i tri hibrida leže u jednoj ravnini pod kutem od  $120^\circ$ . Time nastaju goleme planarne molekule koje su međusobno povezane slabim van der Waalsovima silama. Udaljenost između C-atoma u jednom listu iznosi 0,142 nm, a između dva lista 0,340 nm. Tri  $\text{sp}^2$ -hibrida omogućuju svakom atomu ugljika da se spoji s tri druga C-atoma. Međutim, svakom C-atomu preostaje još jedan p-elektron koji mogu tvoriti dvostruku vezu. Rendgenskom analizom je ustanovljeno da je udaljenost svih atoma u jednom listu ista, što znači da dvostruka veza

rezonira između ovih struktura odnosno između C-atoma postoji delokalizirana  $\pi$  veza. Kod grafita četiri elektrona čine tri veze, a kako je jednostruka veza C-C jednako jaka bez obzira rade li dva  $sp^3$  ili  $sp^2$ -hibrida, to znači da je kod grafita svaka od tri veze koje tvori jedan atom ugljika nešto pojačana. Drugim riječima, grafit je od dijamanta stabilniji za energiju rezonancije. To se vidi i po udaljenosti između C-atoma- kod dijamanta ona iznosi 0,154 nm, a kod grafita 0,142 nm.

Grafit je mekana čvrsta tvar s visokim talištem, mutnim metalnim sjajem i dobrom električnom vodljivošću. Mekoća grafita pripisuje se slabim van der Waalsovima vezama između pojedinih listova, što omogućuje susjednim slojevima da se kližu jedan preko drugoga. Visoko talište se objašnjava jakim kovalentnim vezama između atoma u jednom sloju, što otežava stvaranje nereda potrebnog za taljenje. Metalni sjaj i električna vodljivost povezuju se s pokretljivim elektronima dvostruke veze (jedan elektron na svaki atom ugljika) koji se mogu kretati od jednog do drugog atoma. Jaka oksidacijska sredstva kao kalij-klorat u smjesi nitratne i sulfatne kiseline, oksidiraju grafit u tzv. Grafitnu kiselinu. Takav »grafit« ne vodi električnu struju, jer nema dvostrukih veza. Kao posljedica velike udaljenosti između slojeva grafit ima znatno manju gustoću nego dijamant.

Dijamant se u prirodi nalazi u malenim količinama. Velike količine grafita dobivaju se umjetnim putem po tzv. Achesonovu postupku. Grafit se najviše upotrebljava kao elektrodni (anodni) materijal za različite elektrokemijske procese. [2]

### **2.1.3 GRAFIT OKSID**

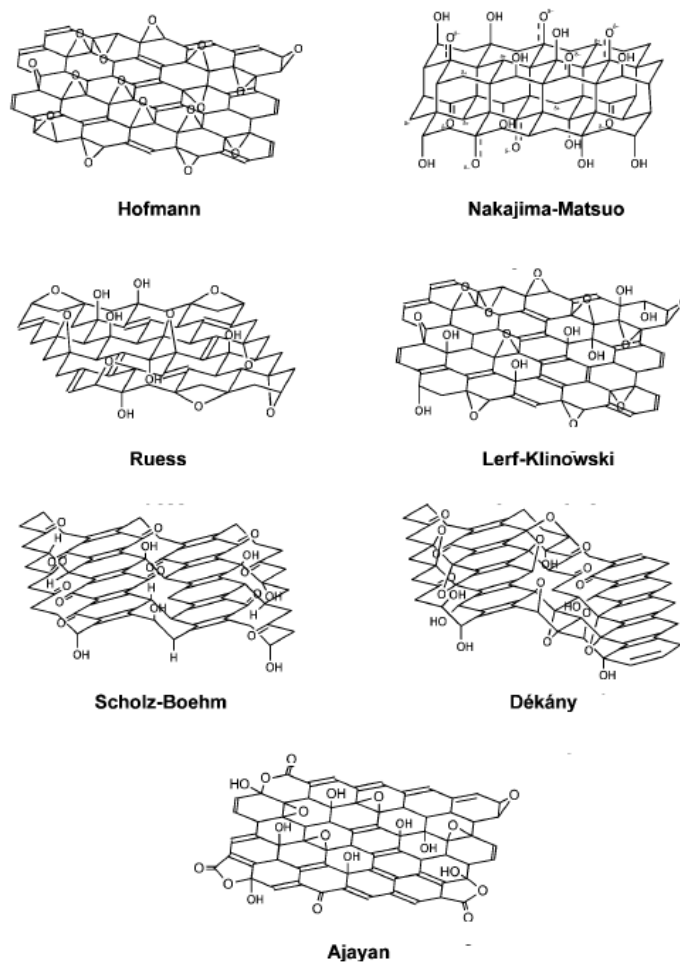
Grafit oksid otkriven je mnogo ranije od grafena. Godine 1859., kada je obilje grafita stiglo u Veliku Britaniju, profesor Brodie sa Sveučilišta u Oxfordu pokušao je izmjeriti molekularnu težinu grafita. Mješavina grafita i dimne dušične kiseline u prisustvu kalij klorata zagrijava se na 60°C tri do četiri dana. Materijal se zatim ispere, te ponovno oksidira pod istim uvjetima, postupak se ponavlja četiri puta kako bi se nakon sušenja na 100°C konačno dobila svijetložuta kruta tvar. Budući da se otkriveni materijal raspršivao u čistoj ili alkalnoj vodi, no ne i u kiselom mediju, Brodie je nazivao materijal „grafitna kiselina“. Tako je eksperimentalno pripremljen prvi uzorak grafit oksida.

Godine 1898., Staudenmaier unaprjeđuje metodu oksidacije dodavanjem kalij klorata u malim dozama, te povećavajući kiselost mješavine pomoću koncentrirane sumporne kiseline. Materijal kojeg je dobio Staudenmaier imao je sličan omjer C / O kao i materijal kojeg je proizveo Brodie. Međutim, ova je metoda u praksi lakše primjenjiva jer ne zahtijeva četiri ponavljanja procesa oksidacije.

Nekoliko desetaka godina kasnije, točnije 1937. godine, Hofmann u svojoj metodi oksidacije zamjenjuje upotrebu dimne dušične kiseline sa koncentriranom dušičnom kiselinom. Godine 1958. Hummers i Offerman predstavili su sigurniji način pripreme koristeći kalijev permanganat kao oksidans u mješavini koncentrirane sulfatne kiseline i natrij nitrata. Ova metoda pokazala se sigurnijom jer u samom procesu proizvodi dušična kiselina, čime se izbjegava korištenje visoko korozivne dimeće dušične kiseline. Unatoč izostanku dimeće dušične kiseline, kombinacija kalij permanganata i natrij nitrata rezultirala je jače oksidiranim oblikom grafit oksida. Hummersova je metoda, kao takva, vrlo dobro primljena i usvojena od strane mnogih znanstvenika. Međutim, svi ovi postupci rezultiraju proizvodnjom otrovnih plinova, uglavnom  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  i eksplozivnog  $\text{ClO}_2$  (Staudenmaier-Hofmann).

U razdoblju od 150 godina, konstantna poboljšanja u odnosu na postojeće metode sinteze grafit oksida imaju za cilj iznjedriti što sigurnije i efikasnije alternativne metode. Efikasnost procesa oksidacije često se ocjenjuje omjerom ugljik / kisik u samom grafenu. U stvari, kod grafit oksida dobivenih iz navedenih metoda oksidacije uočene su vrlo velike razlike u strukturnim i elektrokemijskim svojstvima.

Razumijevanje strukture grafit oksida važno je i presudno prije bilo kakve daljnje kemijske modifikacije materijala. Grafit oksid sastoji se prvenstveno od ugljika, kisika i atoma vodika. Tijekom godina predloženo je nekoliko struktura, kao što su modeli: Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Lurf-Klinowski, Dekany i Ajayan što je prikazano na slici 2.1.

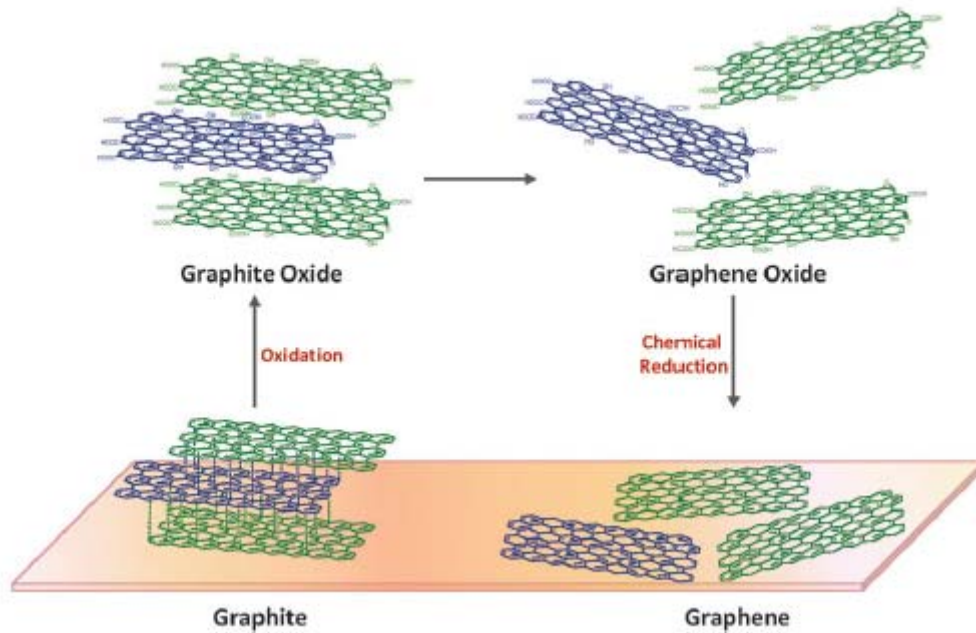


**Slika 2.1.** Struktura grafit oksida prema modelima: Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Lerf-Klinowski, Dekany i Ajayan

Naknadni modeli izvedeni iz  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$ - studije o kutnom spinu nuklearne magnetske rezonancije (NMR MAS) predstavljani od dvojica Lerf i Klinowski, koji iznose zaključak o dva suprotstavljena područja grafit oksida. Pretpostavljalo se da je grafit oksid sastavljen od područja koje tvore nezasićeni prstenovi benzena i područja s alifatskim šesteročlanim prstenovima. Sastavnice kisika kao što su 1,2-epoksida i hidroksilne skupine nalaze se na bazalnoj plohi, dok rubne plohe sadrže uglavnom karboksilne i hidroksilne skupine. Doduše, tek nedavno proučavanje grafit oksida uz pomoć elektronskih mikroskopa visoke rezolucije prijenosa (TEM) pokazalo je prisutnost takvih značajki na listovima grafit oksida, što ide u prilog Lerf-Klinowski modelu. [3]

## 2.1.4 GRAFEN OKSID I GRAFEN

Znanstvena otkrića vezana za grafit oksid protežu se kroz dugo vremensko razdoblje. Ne treba zaboraviti da je, prije svega, grafit oksid vrlo važan materijal koji dovodi do proizvodnje grafena kao što je prikazano na slici 2.2.



**Slika 2.2.** Shematski prikaz dobivanja grafena od grafita

Tretiranje grafita kisikom rezultira povećanjem razmaka između listova grafena u grafitu za jednostavnije odvajanje, budući da su listovi uglavnom pod djelovanjem snažne van der Waalsove sile. Ta konstatacija podržava pristup odozgo prema dolje, koji je najizravniji način dobivanja grafena, ali i način koji pruža mogućnost za njegovu masovnu proizvodnju.

Grafit oksid definira se kao visoko oksidiran oblika grafita, koji zadržava višeslojnu strukturu svog prethodnika, no s većim razmakom među slojevima zbog komponenata kisika. Na temelju široko prihvaćenog Lerf-Klinowski modela grafita oksida, komponente kisika obuhvaćaju elemente kao što su hidroksil, epoksid, karbonil i karboksilne skupine. Bazalnu plohu grafita oksida sačinjavaju hidroksili i epoksidi, dok se rubna ploha uglavnom sastoji od karboksilnih i karbonilnih skupina. Spomenute skupine u kojima je sadržan kisik odgovorne su za strukturne nedostatke koji dovode da grafit oksid odstupa od stanja izvornog grafena.

Oblik koja se ljušti odnosno lagano odvaja je grafen oksid, još jedan važan posrednik između grafita i grafena. Grafen oksid strukturno je drugačiji, ali kemijski sličan grafit oksidu. On zadržava komponente kisika svog prethodnika, ali uglavnom se nalazi u obliku jedno, dva ili višeslojnog lista grafena. Grafen oksid se obično dobiva mehaničkim miješanjem ili ultrazvučnim metodama u polarnom organskom otapalu ili vodenom mediju. Iako ultrazvučna metoda osigurava efikasnije i brže raslojavanje spojenih listova grafit oksida, često dolazi do strukturalnih oštećenja što rezultira lomljenjem listova grafen oksida na manje dijelove. Kako bi se postigla konverzija grafen oksida u grafen, često se primjenjuju toplinska, elektrokemijska i kemijska metoda redukcije. Ove tri različite metode će rezultirati grafenom različitih elektroničkih, strukturnih i fizičkih karakteristika, te površinskih morfoloških osobina. Iako se ovi materijali grafena sastoje od neispravnih odnosno oštećenih listova  $sp^2$  mreže ugljika, dijele vrlo veliku sličnost s izvornim grafenom, te su vrlo pogodni za proizvode za čiju je proizvodnju potrebna velika količina spomenutog materijala. [3]

## **2.2 METODE SINTEZE GRAFEN OKSIDA I GRAFENA**

Grafenske listove dobivamo različitim metodama od kojih su najznačajnije mehaničko cjepanje grafita, epitaksijalni rast, organska sinteza iz nižih ugljikovodika, kemijsko raslojavanje grafita i elektrokemijske metode sinteze.

### **2.2.1 KEMIJSKE METODE**

Trenutačno, kemijska pretvorba grafita u GO (GN oksid) postaje važan način proizvodnje velikih količina pojedinačnih listova baziranih na GN. Grafit oksid je uglavnom sintetiziran oksidacijom grafita što uključuje koncentriranu sumpornu kiselinu, dušičnu kiselinu i kalijeva permanganata temeljeno na Hummers metodi. Važno je napomenuti da iako grafit oksid i GO dijele slična kemijska svojstva (tj. površinu funkcionalne skupine), njihove strukture su različite. GO je jednoslojni materijal proizveden raslojavanjem grafit oksida.



Kemijska redukcija GO listova je odvija se s nekoliko redukcijskih sredstva uključujući hidrazin i natrij-bor hidrida. Hidrazin hidrat, za razliku od drugih jakih reducensa, ne reagira s vodom, te je idealan za proizvodnji vrlo tankog grafitnog lista. Tijekom procesa redukcije, smeđa boje GO koja se nalazi u vodi po crni i reducirani listovi se agregiraju i tvore talog. Reducirani GO postaje manje hidrofilan zbog uklanjanja atoma kisika i prestaje biti sastavni dio otopine.

Hidrazin sudjeluje u reakciji otvaranja prstena s epoksidima i tvori hidrazin alkohole. Ovi početni derivati ponovno djeluje dalje preko formiranja amino aziridin skupine koja se podvrgava toplinskom uklanjanju di-imida kako bi nastala dvostruka veza. Li je sa suradnicima demonstrirao pripremljanje stabilnih vodenih suspenzija rGO (reduciran GO) nanočestica podešavanjem pH (s otopinom amonijaka) vodene otopine tijekom redukcije s hidrazinom. Drugi mogući put do redukcije GO je korištenjem natrij-bor hidrida ( $\text{NaBH}_4$ ) u vodenoj otopini u kojoj je natrij-bor hidrid učinkovitije redukcijsko sredstvo za GO od hidrazina iako može polagano hidrolizirati vodom. Ostali način kemijske redukcije uključuje upotrebu hidrokinona, plinovitog vodika (nakon toplinske ekspanzije), jake alkalne otopine i solvotermalne metode. [4]

## 2.2.2 ELEKTROKEMIJSKE METODE

Iako grafen sve do 20. stoljeća nije bio poznat, od sredine 15. stoljeća redovito je stavljan na papir kad god je olovna olovka (sadrži grafit) korištena za pisanje. Međutim, znanstvena metoda raslojavanja grafita nije otkrivena sve do ranih 1840-ih kada su otkriveni prvi grafitni interkalirani spojevi (GIC) i grafen oksid (GO) spojevi. Na prijelazu u 20. stoljeće vidljiv je rast primjene GIC-a jer su posjedovali puno bolja električna, elektronička i katalitička svojstva u odnosu na grafita.

Tehnike raslojavanja grafita su objavljene početkom 20. stoljeća, ali nije zapažen nikakav znanstveni napredak. Međutim, pravi val interesa unutar znanstvene zajednice došao je 1970. godine, nakon ostvarenog komercijalnog uspjeha litij / grafita fluorida, primarnog sastava baterija, kao i u razdoblju nakon otkrića oksid super-vodiča miješanih na visokoj temperaturi (MOSC) kasnih 1980-ih. Danas, elektrokemijska interkalacija iona u grafitne elektrode iz elektrolitne otopine, također dobiva na popularnosti. U tom procesu, grafit je

oksidiran ili reduciran kako bi tvorio  $C_x^+ | C_x^-$  rešetke koja bi mogle zasebno držati anionske ili kationske vrste.

Od mehaničkih sredstava do kemijskih, razni postupci izolacije grafena bili su detaljno zabilježeni u literaturi nakon 2004. godine. Elektrokemijski pristup proizvodnje GICa koji dovodi do elektrokemijskog raslojavanja grafita, također privlači interes.

Elektrokemijske metode pripremanja grafena uključuju primjena katodnih ili anodnih potencijala u vodenom (kiseli ili drugi mediji) ili ne-vodenim elektrolitima. Jedan od najvažnijih parametara za razmatranje skaliranja elektrokemijske tehnologije je prinos grafena. Eksperimentalni uvjeti korišteni u raznim istraživačkim grupama od ranih 1990-ih u svrhu priprema elektrokemijske eksfolijacije grafita sada su jasno prikazani. Idealni postupak treba proizvesti monosloj sa dodatnim pogodnostima kao što su visoka vodljivost, kao nizak naboj prijenosa otpora.

Tipična eksperimentalna priprema za provođenje elektrokemijske interkalacije i raslojavanja grafita uključuje sljedeće: (a) radna elektroda od grafita; (b) standardna referentna elektroda ili kvazi-referentna elektroda koje mogu varirati ovisno o korištenom elektrolitu, (c) protuelektroda čiji se materijal može razlikovati, (D) elektrolit otopina koja može biti vodena (kao što su kiseline ili surfaktanti) ili ne-vodene (organska ili ionska tekućina); i (e) DC izvor napajanja ili potencijostat.

Općenito, konstantni potencijal primijenjen je na radnu elektrodu ili potencijal može biti ciklički mijenjan unutar unaprijed određenih vrijednosti kao u cikličkoj voltometriji. Ponekad se može primijeniti stalna struja. Pod tim uvjetima radna elektroda korodira i postepeno se pojavljuje crni talog ili mulj koji se pojavljuje na dnu reaktora. Načela pripreme grafena elektrokemijskim sredstvima uključuju oksidaciju ili redukciju radne elektrode dovodeći do interkalacije kationa ili aniona prisutnih u elektrolitu. Proces interkaliranja rezultira strukturalnom ekspanzijom u matrici grafita što je u ranijim istraživanjima vidljivo u obliku mjehurića. Jednom kada je interkaliranje završeno i GIC proizveden, drugačiji potencijal ili struje (ali s obrnutim polaritetom) od onih primjenjivanih u vrijeme interkaliranja, koriste se za eksfolijaciju grafita u otopini elektrolita. Izbor odgovarajućih iona ili tenzida važan je kako bi se osiguralo da grafen ostane raspršen, odnosno da ne bi došlo do ponovne aglomeracije grafena u grafit. [4]

### 2.2.2.1. ANODNA OKSIDACIJA

Anodna oksidacija uključuje primjenu pozitivnih potencijala na grafitu WE (ili anodi) kako bi se oksidirao, čime se dopušta interkaliranje aniona i dovodi do strukturalne ekspanzije i krajnjeg raslojavanja grafita. Međutim, ako primijenjeni potencijal nije kontroliran onda popratne reakcije mogu omogućiti izdavanje  $O_2$  i  $CO_2$ , čime se smanjuje učinkovitost postupka.

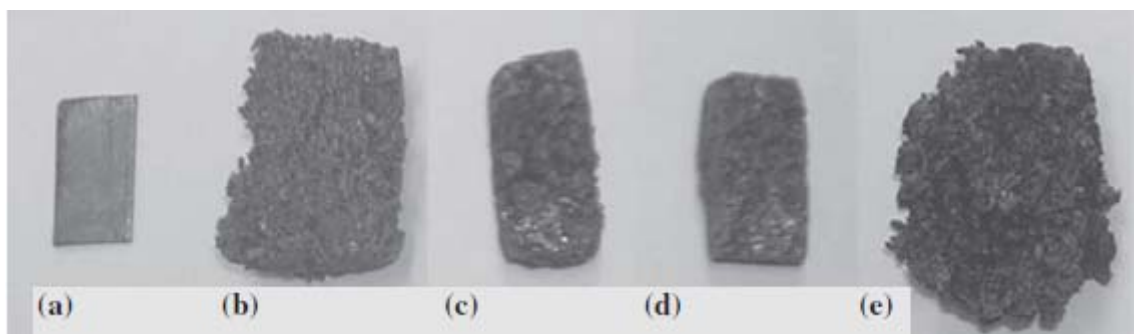
Površina visoko orijentiranog pirolitičkog grafita (HOPG) zbog elektrokemijske oksidacije i interkaliranja kiselih aniona bila je proučavana i obznanjivana intenzivno tijekom 1990-ih godina. Detaljan mehanizam interkalacije bio je proučavan, pri čemu je obznanjeno da je pokrenut hidrolizom, a kao produkt oksidacije dobivaju se alkohol i druge funkcionalne skupine na osnovi ravnini HOPG površine. Kao rezultat površinske oksidacije, površine su postale po prirodi hidrofilne, a otkriće se pokazalo korisnim u kasnijim istraživanjima za disperziju oljuštenog grafit oksida u deioniziranoj vodi. Primjena sumporne kiseline međutim rezultirala je u prekomjernoj oksidaciji grafitne površine, što dovodi do stvaranja tankih GO listova s visokom razinom nedostataka. Ove razine nedostataka rezultiraju visokim otporom GO zbog teškog oštećenja u  $sp^2$  strukturi grafena.

Niske koncentracije perklorne kiseline (manje od  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) također mogu izazvati jaku oksidaciju površine grafita dovodeći do značajnih popratnih reakcija, kao što je nastajanje  $CO_2$  ili početka elektrolize vode. Unatoč tim ograničenjima, elektrokemijski postupak eksfolijacije pokazao se bržim od kemijskih načina proizvodnje GO. [4]

### 2.2.2.2. KATODNA REDUKCIJA

Iako je anodna interkalacija grafita i naknadna redukcija GO u grafen učinkovitija kada gledamo vrijeme potrebno za odvijanje procesa, ona ima iste nedostatke kao i svi sintetički pristupi:  $sp^3$  nedostatke nije moguće učinkovito transformirati natrag u  $sp^2$  u atomu ugljika. Značajno, katodna redukcija nositelja grafit elektroda smatra se drugim načinom pripreme izvornog grafena upotrebom vodenih ili ne-vodenih elektrolita.

Slika 2.3. prikazuje tranziciju kako je dobro uređena grafitna struktura korodirala, dovodeći u konačnici do eksfolijacije grafenskih listova kombinacijom elektrokemijskih i mikrovalnih postupaka zagrijavanja.



**Slika 2.3.** Prikaz (a) grafitne elektrode, te nakon elektrokemijske obrade kod: (b) -1 V, (c) pri -0.6 V, (d) pri -0.8 V, (e) pri +2.7 V

Prednosti katodne metode redukcije uključuju odsutnost jako oksidirajućih uvjeta čime se sprječava stvaranje ireverzibilnih  $sp^3$  nedostataka. Kontaminacija u konačni produkt može se eliminirati jednostavnim ispiranjem vodom i zatim isparavanjem, dodatna funkcionalizacija grafena može biti kontrolirana odabirom odgovarajućeg potencijala i vremena primjene u elektrokemijskom tretmanu. Međutim, nema mnogo istraživanja o katodnoj redukciji grafita koji bi proizvodio grafen jer je vrlo teško napraviti snažnu eksfolijaciju grafita bez prisutnosti nekog procesa oksidacije ili jake kiseline, te možemo reći da je to zaista izazov. Jedan od načina savladavanja ovog izazova bio je nadahnut degradacijskim mehanizama grafitne katode u tekućoj litij-ionskoj bateriji koja se punila, u prisutnosti organskih elektrolita. Eksfolijacija grafita u propilen karbonat dokazano proizvodi visoki prinos vodljivosti petoslojnog grafena (prosječna debljina manja od 5 slojeva).

Razmatranje različitih prinosa grafena pokazalo je da katodna redukcija grafita u ne-vodenoj otopini propilen karbonat elektrolita pokazuje pozitivne pomake prema uvođenju u sustav masovne proizvodnje. S druge strane, industrijska primjena mogla bi iznjedriti neke upitnike u pogledu troškova ne-vodenih elektrolita kao i njihovu potencijalnu opasnost za okoliš.

GO proizveden kemijski sadrži funkcionalne skupine kisika, kao što su epoksidi, -OH, -COOH skupine, koji ga čine hidrofilnim i omogućuju da se lako rasprši u vodi.

No, GO je nekompatibilan s većinom organskih polimera. Kemijski reduciran GO također ima tendenciju sakupljanja (agregacije) ili stvaranje ireverzibilnosti tvoreći grafit kroz van der Waalsove interakcije.

Elektrokemijska redukcija GO je iznijela učinkovitu i ekološku strategiju za sintezu grafena. Iako je dobivena djelomična de-oksigenacija GO uzoraka unutar elektrokemijske redukcije, pretvaranje  $sp^3$  nedostatke GO na  $sp^2$  strukture visoke kvalitete grafena ostaje izazov. Povećavanje temperature redukcije ili žarenje reduciranih produkata, predloženo je kao način da se eliminiraju daljnji nedostaci. Ne-vodeni elektroliti pogodni za elektrokemijsku redukciju GO u grafen su: acetonitril, dimetilformamid (DMF), dimetilsulfoksid (DMSO), te propilen karbonat (PC). [4]

## **2.3. METODE KARAKTERIZACIJE**

### **2.3.1. CIKLIČKA VOLTAMetriJA**

Voltametrija obuhvaća skupinu elektroanalitičkih metoda kod kojih se podaci o analitu dobivaju iz mjerenja jakosti struje u ovisnosti o narinutom naponu pri uvjetima koji izazivaju polarizaciju neke indikatorske ili radne elektrode. Da bi izazvala polarizaciju, površina voltametrijske radne elektrode mora iznositi nekoliko kvadratnih milimetara do nekoliko kvadratnih mikrometara – mikroelektrode.

Voltametrija se temelji na mjerenju jakosti struje koja se razvija u elektrokemijskom članku pri uvjetima potpune koncentracijske polarizacije, za razliku od potenciometrije kod koje se mjerenja provode uz struju približno jednaka nuli i bez polarizacije. Za razliku od kulometrije, kod voltametrije koncentracijsku polarizaciju nije potrebno svesti na najmanju moguću mjeru, ujedno kod voltametrije reagira vrlo mali dio analita, a u kulometriji u biti sav analit prelazi u drugo oksidacijsko stanje.

Voltametrija se razvila iz polarografije, kod koje se kao radna elektroda koristi kapajuća živina elektroda. Voltametrija se koristi za proučavanja procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, proučavaju se adsorpcijski procesi na površinama i mehanizmi prijenosa elektrona na kemijski modificiranim površinama elektroda. Jedno vrijeme

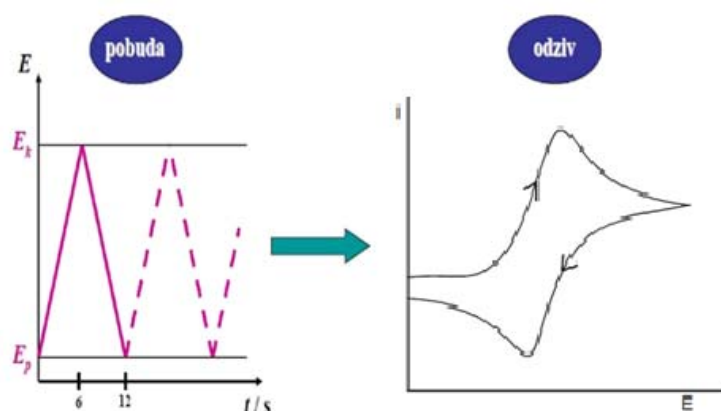
voltametrijom je bila potisnuta zbog spektrometrijskih metoda, ali razvojem operacijskih pojačala sve veća uporaba za određivanje analita u farmaciji ili kao detektor kod kromatografskih metoda.

U voltametriji promjenjivi potencijal koji se naziva pobudnim ili ekscitacijskim signalom, dovodi se na elektrokemijski članak koji sadrži mikroelektrodu. Taj pobudni signal stvara tipičan strujni odziv na kojem se temelji ova metoda.

Voltametrijom s linearnom promjenom je najstarija i najjednostavnija voltametrijska metoda – potencijal radne elektrode se povećava ili smanjuje brzinom približno od 2-5 mV/s. Struja se bilježi u mikroamperima kao voltamogram koji grafički prikazuje ovisnost struje o priključenom potencijalu na radnoj elektrodi. Postoje dvije vrste voltametrije s linearnom promjenom potencijala: - hidrodinamička voltametrijom – voltametrijom kod koje se otopina ili elektroda održavaju u kretanju,  
- polarografija – voltametrijom s kapajućom elektrodom

Voltametrijski sustav čini članak koji se sastoji od tri elektrode uronjene u otopinu analita i viška elektrolita koji ne reagira, a zove se osnovni elektrolit. Jedna od triju elektroda je radna elektroda čiji se potencijal održava na određenoj poznatoj vrijednosti ili se potencijal mijenja linearno s vremenom. Radna elektroda je mala čime se pojačava njezina sklonost polarizaciji. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal. Treća elektroda je protuelektroda koja je često svitak platinske žice, platinski lim ili posuda sa živom i koja omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode. [5]

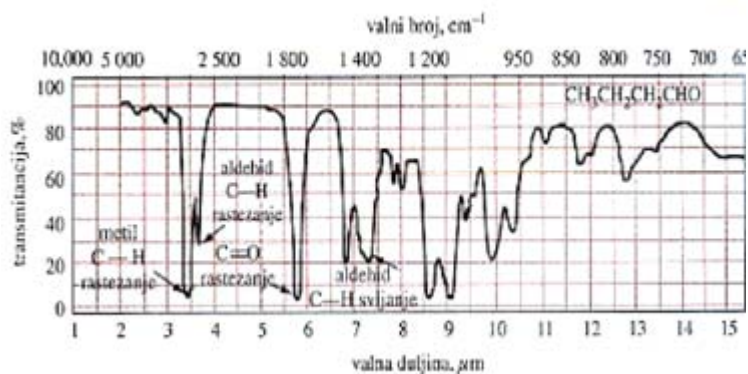
Ciklička voltametrijom je metoda kod koje se potencijal izmjenjuje od početne do konačne vrijednosti i natrag (slika 2.4.). Dobiveni odziv se naziva ciklički voltamogram.



**Slika 2.4.** Prikaz signala pobude i signala odziva u cikličkoj voltametriji

### 2.3.2. FTIR SPEKTROFOTOMETRIJA

Infracrvena apsorpcijska spektrometrija je metoda koja se primjenjuje za identifikaciju svih spojeva, osim nekoliko homonuklearnih molekula kao što su  $O_2$ ,  $N_2$  i  $Cl_2$ . Osim kiralnih molekula svaka molekulska vrsta ima jedinstveni IR apsorpcijski spektar. U infracrvenom se području pojavljuju vibracijske apsorpcije jer je u tom području energija zračenja nedostatna za pobuđivanje elektronskih prijelaza.



Slika 2.5. Prikaz tipičnog IR apsorpcijskog spektra

IR apsorpcijski spektri sadrže veliki broj maksimuma i minimuma čak i za vrlo jednostavne spojeve, maksimumi kojima se prepoznaju funkcionalne skupine nalaze se u području manjih valnih duljina IR područja (od 2,5 do 8,5 mikrometara). Za kompletnu identifikaciju potrebne su baze spektara. Energetska os IR spektra prikazuje se kao valni broj ( $cm^{-1}$ ) koji je obrnuto proporcionalan valnoj duljini!!!

Područje srednjeg IR spektra dijeli se na 2 dijela:

- 1.)  $4000-2000\text{ cm}^{-1}$  – grupne frekvencije, posljedica istežanja i uvijek na istim valnim brojevima
- 2.) Ispod  $2000$  tj.  $1500\text{ cm}^{-1}$  – savijanje, područje otiska prsta, tu je teško pridružiti pojedinu vrpcu pojedinoj skupini [6]

### 2.3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Najčešće upotrebljavane tehnike termičke analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) te dinamička mehanička analiza (DMA). Tehnikama termičke analize najčešće se analiziraju anorganski materijali, polimeri, metali, legure metala i organske tvari, a o

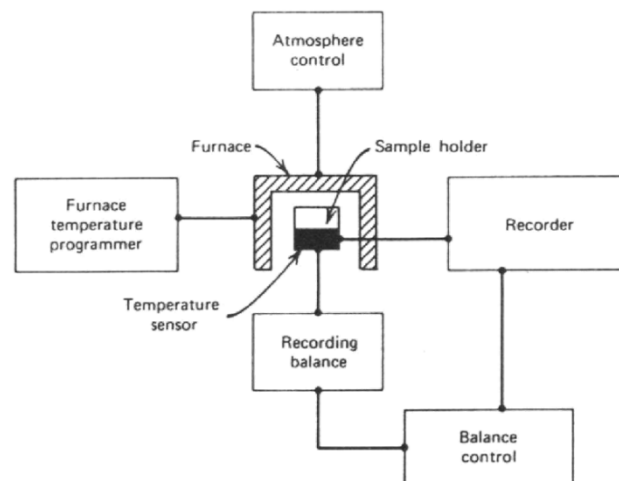
velikoj primjeni metoda termičke analize svjedoči činjenica da se širom svijeta trenutno koristi preko 10 000 termoanalitičkih instrumenata.

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

- (A) Izotermičku termogravimetriju – kod koje se prati promjena mase uzorka ovisno o vremenu, uz konstantnu temperaturu;
- (B) Neizotermičku (dinamičku) termogravimetriju – kod koje se uzorak zagrijava određenom brzinom grijanja.

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

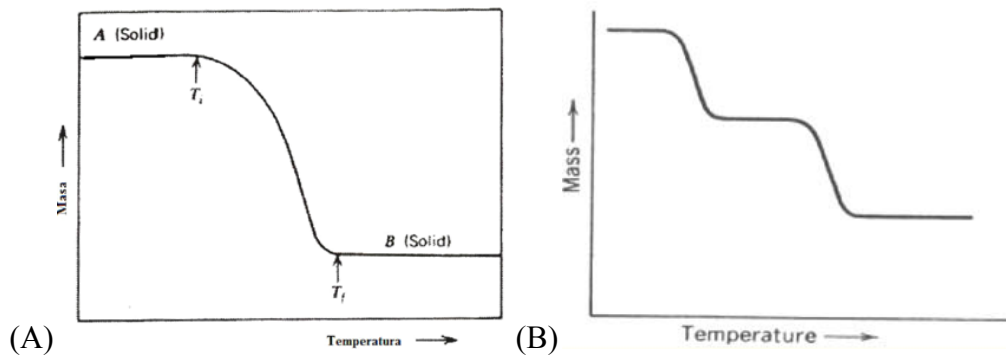
Termovaga je instrument koji omogućava kontinuirano praćenje mase uzorka u funkciji temperature. Uzorak se može zagrijevati ili hladiti ili pak pratiti pri konstantnoj temperaturi, izotermno. Moderna vaga sastoji se od: mjerne vage, grijaćeg prostora, temperaturnog programatora, pisaača kao što je shematski prikazano na slici 2.6.



**Slika 2.6.** Shematski prikaz aparature za termogravimetrijsku analizu (termovaga)



TGA krivulja daje informacije vezane uz termičku stabilnost i kompoziciju uzorka, međuprodukata i ostataka. Zagrijavanjem uzorka dolazi do njegove razgradnje pri čemu najčešće nastaju kruti i plinoviti produkti. Izdvajanjem plinovitih produkata dolazi do gubitaka jednog dijela mase uzorka što se manifestira padajućom krivuljom mase u ovisnosti o temperaturi što je prikazano na slici 2.7. [7]



**Slika 2.7.** TGA krivulja za: (A) jednostupanjsku, (B) višestupanjsku reakciju razgradnje

### **3.EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1 KEMIKALIJE**

- Grafit
- Dušična kiselina
- Sumporna kiselina
- Kalijev klorat
- Klorovodična kiselina
- Natrij-bor hidrid

### **3.2. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENA**

Osnovni dijelovi aparature: A) Trogla tikvica

B) Magnetna miješalica s grijačem

C) Termometar

D) Buchnerov lijevak

E) Vodena sisaljka

F) Filter papir

#### **3.2.1. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFIT OKSIDA**

Grafit oksid priprema se i pročišćava prema Hofmannovoj metodi. 9 ml 65 %-tne dušične kiseline i 17.5 ml 95- 98 %-tne sumporne kiseline dodaje se u reakcijsku bocu i miješa magnetskom mješalicom. Dobivena smjesa zatim se hladi na temperaturi između 0 i 5°C. Tako pripremljenoj otopini dodaje se 1 gram prirodnog grafita koji je potrebno žustro i snažno miješati kako bi se dobila homogena smjesa. Dok se tako pripremljena smjesa drži na temperaturi ispod 5°C, dodaje se 11 grama kalijevog klorata. Kalijev klorat u smjesu se dodaje postupno kroz period od najmanje 30 minuta kako bi se izbjeglo povećanje temperature smjese. Nakon potpunog otapanja kalij klorata, reakcijsku bocu potrebno je začepiti kako bi

se izbjeglo curenje klorovog dioksida te se smjesa snažno miješa 96 sati na sobnoj temperaturi. Produkt oksidacije, grafit oksid se zatim ulijeva u jednu litru redestilirane vode, te se filtrira. Tako dobiveni grafit oksid ispiri se 5 %-tnom klorovodičnom kiselinom kako bi se uklonili sulfatni ioni nastali oksidacijom te redestiliranom vodom kako bi se postigao prirodni pH filtrata.

Emulzija grafita oksida suši se u vakuum peći na 40°C dva dana kako bi se dobio suhi proizvod.

### 3.2.2. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFEN OKSIDA

Otopina grafena oksida dobiva se na način da se grafit oksid u vodi tretira ultrazvučnim valovima od 40 kHz dva sata te se centrifugira na 4000 okretaja kako bi se odvojile sve preostale čestice grafita oksida. Masena koncentracija dobivene otopine je 0.4 mg/mL. Kako bi se uklonili bilo kakvi eventualno preostali ioni nastali procesom oksidacije, otopina se dodatno dijalizira tjedan dana u redestiliranoj vodi koristeći Spectra/ Por porozne membrane za dijalizu kao što je prikazano na slici 3.1.



**Slika 3.1.** Dijaliza otopine grafena oksida.

### 3.2.3. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENA

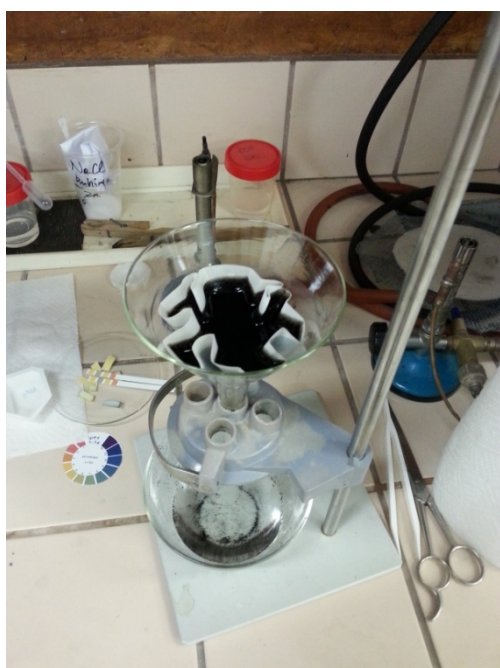
Otopina grafena se dobiva redukcijom grafen oksida s natrij-bor hidridom ( $\text{NaBH}_4$ ) kao što je prikazano na slici 3.2. U redestiliranu vodu stavlja se 200 mg grafen oksida, koncentracije 0,2 mg/mL te zagrijava na temperaturi od  $85^\circ\text{C}$  i nakon 30 minuta doda 2 grama  $\text{NaBH}_4$ . Tako pripremljena smjesa je ostavljena u uljnoj kupelji naredna 4,5 sata. pH početne otopine iznosio je 7, dok je pH otopine poslije redukcije iznosio 9.



Slika 3.2. Redukcija grafen oksida u grafen



**Slika 3.3.** Prikaz otopine grafen oksida prije i otopine grafena poslije redukcije



**Slika 3.4.** Prikaz filtriranja otopine grafena kroz filter papir

Nakon provedene redukcije grafen oksida (GO) u grafen (rGO) (slika 3.3.) slijedi filtriranje kroz filter papir i ispiranje 5 %-tnom otopinom HCl i vodom do konačne vrijednosti pH otopine koja iznosi 7 kako je prikazano na slici 3.4. U dobivenu suspenziju grafena u vodi dodaje se 1-metil-2-pirolidonu pri čemu grafen zbog hidrofobnog karaktera iz vodene otopine prelazi u 1-metil-2-pirolidon (slika 3.5.). Nakon toga, pomoću kapaljke, uklonjena je vodena frakcija te je tako dobivena suspenzija grafena u 1-metil-2-pirolidonu. Tragovi vode iz suspenzije uklonjeni su sušenjem u vakuum sušioniku i eksikatoru. Masena koncentracija

grafena u dobivenoj suspenziji određena je korištenjem kvarc kristalne nanovage. 10  $\mu$ L priređene suspenzije nanoseno je na površinu elektrode od staklastog ugljika koja se zatim stavlja u sušionik.



**Slika 3.5.** Prikaz prijelaza grafena iz vode u 1-metil-2-pirolidon.

### **3.3. ISPITIVANJE ELEKTROKEMIJSKIH I KEMIJSKIH SVOJSTAVA GRAFENA**

Kemijskom sintezom je pripremljen grafen oksid prema shemi slike 2.1. Nizom metoda kao što su ciklička voltometrija, FTIR spektroskopija, AFM spektroskopija te termogravimetrijskom analizom okarakteriziran je dobiveni produkt.

### 3.3.1. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ELEKTRODE FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

Uzorak grafena i grafen oksida podvrgnuti su kvalitativnoj analizi primjenom infracrvene apsorpcije spektroskopije pomoću FT-IR spektrofotometra Perkon Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom (slika 3.6.).



**Slika 3.6.** FT-IR spektrofotometar Perkon Elmer Instruments, Spectrum One, povezan s računalom

### 3.3.2. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ELEKTRODE TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM

Toplinska postojanost ispitivanih uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500 (slika 3.7.) Masa uzoraka iznosila je od 8 do 10 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika, uz protok od 100 mL/min pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u temperaturnom području od 25 °C do 800 °C.





**Slika 3.7.** Termogravimetar TA Instruments Q500

### **3.3.3. ISPITIVANJE SVOJSTAVA ELEKTRODE METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE**

Pomoću potenciostata i odgovarajućeg programa za cikličku voltametriju provodi se ispitivanje svojstava prethodno pripremljene elektrode u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  što je prikazano na slici 3.8.



**Slika 3.8.** Prikaz aparature za cikličku voltametriju

Osnovni dijelovi aparature su:

- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu (slika 3.9.) koji se sastojao od:

-radne elektrode:

- elektroda staklastog ugljika modificirana sa slojem grafena (površina,  $A = 0,2 \text{ cm}^2$ )

-protuelektrode:

- Pt-lim površine,  $A=1 \text{ cm}^2$ ,

-referentna elektroda:

- zasićena kalomel elektroda (ZKE).



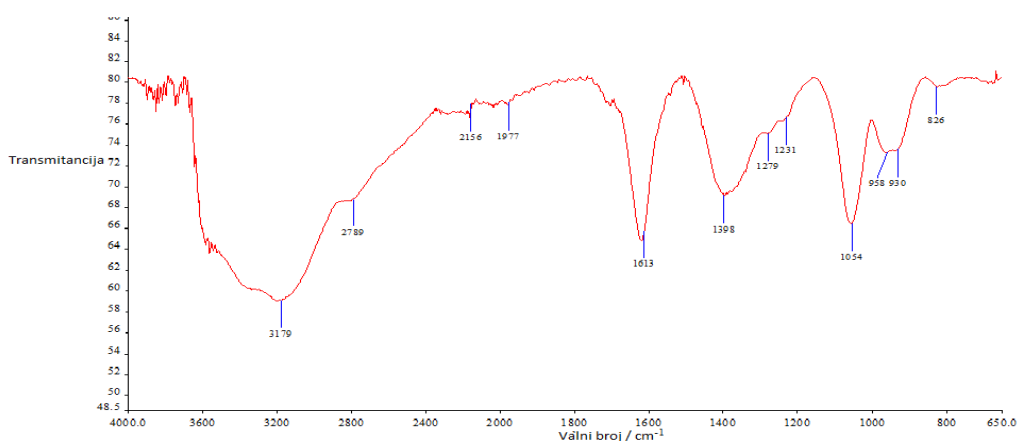
**Slika 3.9.** Prikaz troelektrodnog sustava – radne, referentne i protuelektrode

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

- Početni potencijal:  $-0,8 \text{ V}$  i  $0 \text{ V}$
- Konačni potencijal:  $0,5 \text{ V}$  i  $0,8 \text{ V}$
- Brzina promjene potencijala:  $v = 10, 50, 100, 200, 300, 500 \text{ mV s}^{-1}$

## **4. REZULTATI**

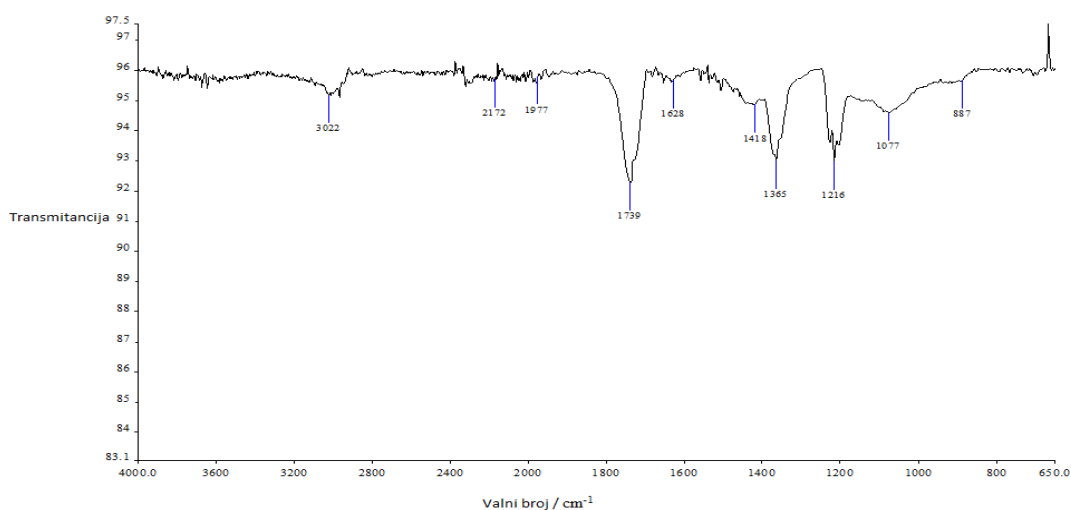
## 4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA



**Slika 4.1.** FTIR spektar grafen oksida (GO)

Slika 4.1. prikazuje FTIR spektar grafen oksida u kojem je vidljivo više apsorpcijskih vrhova. Široki apsorpcijski vrh iznad  $3000\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na rastezne vibracije hidroksi (O-H) skupine, što je dokaz njene prisutnosti. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za alkohole, fenole i vodu, a javlja se u području od  $3000$  do  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Vrh pri  $2789\text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za simetrične i asimetrične metil -C-H- vibracije  $\text{CH}_2$  skupine.

Vrh pri  $1613\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na C=C rastezne vibracije, dok se slabo izraženi vrh kod  $1700\text{ cm}^{-1}$  odnosi na rastezne vibracije C=O veze. Vrhovi koji se javljaju u području  $970$ - $1260\text{ cm}^{-1}$  odnose se na C-O rastezne vibracije, a vrhovi u području od  $1000$ - $1310\text{ cm}^{-1}$  na C-O-C rastezne vibracije. S obzirom da su navedeni vrhovi karakteristični za -C-O- skupinu registrirani na spektru moglo bi se zaključiti da oni ukazuju na postojanje hidroksi i epoksi skupina unutar strukture GO.

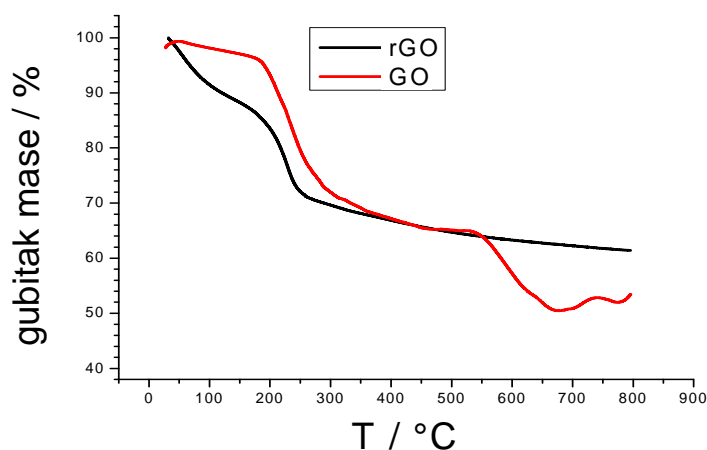


**Slika 4.2.** FTIR spektar reduciranog grafen oksida (rGO)

Karakteristični FTIR spektar rGO prikazan je na slici 4.2. Apsorpcijski vrh pri  $3022\text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za konjugiranu dvostruku vezu. Izraženi vrh pri  $1739\text{ cm}^{-1}$  odnose se na C=O vibracije u karboksilnim i karbonilnim skupinama, a slabo izraženi vrh pri  $1628\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na C=C rastezne vibracije. Vrh pri  $1418\text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za etere, a vrh pri  $1365\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na spojeve sa geminalnim metilnim skupinama, dok vrh pri  $1216\text{ cm}^{-1}$  se odnosi na aromatsku C-O vezu. Vrhovi pri  $1077\text{ cm}^{-1}$  odnosi na C-O vezu.

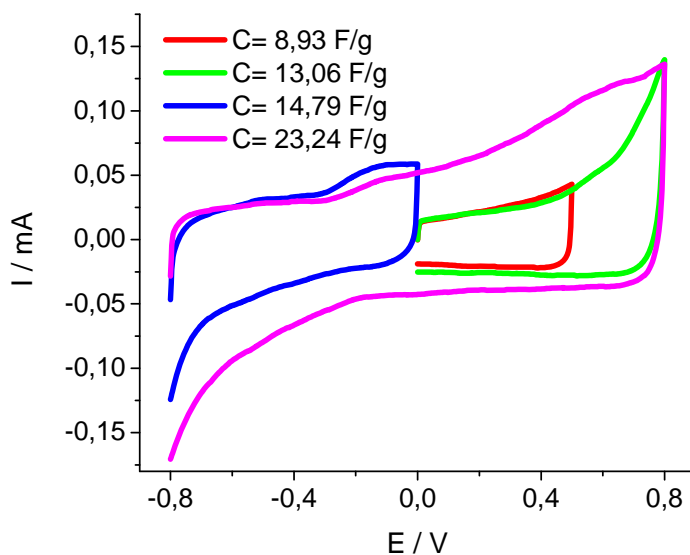
## 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Pomoću rezultata koji su prikazani na slici 4.3. vidljivo je da se oko  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  gubi voda, odnosno da uzorak rGO ima više vode od grafen oksida. Pri  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  se gube kisikove funkcionalne skupine. Iz prikazanih krivulja vidljivo je da se kod temperatura od  $300$  do  $500^{\circ}\text{C}$ , kod oba uzorka, dolazi do blagog pada mase. U slučaju GO dodatno dolazi do smanjenja mase kod temperature od oko  $600^{\circ}\text{C}$ . U inertnoj atmosferi dolazi do uklanjanja kisika iz grafenske strukture i gubitka mase pa termogravimetrijska analiza govori koliko kisika imamo u ispitivanom uzorku. Što je više kisikovih skupina u uzorku to će nam biti veći gubitak mase. Gubitak mase kod konačne temperature od  $800^{\circ}\text{C}$  je otprilike oko  $50\%$  kod uzorka rGO i otprilike oko  $60\%$  kod GO. Dobiveni rezultat ukazuje da više kisika ima GO u usporedbi s rGO što je bilo i za očekivati s obzirom da je rGO dobiven redukcijom GO.



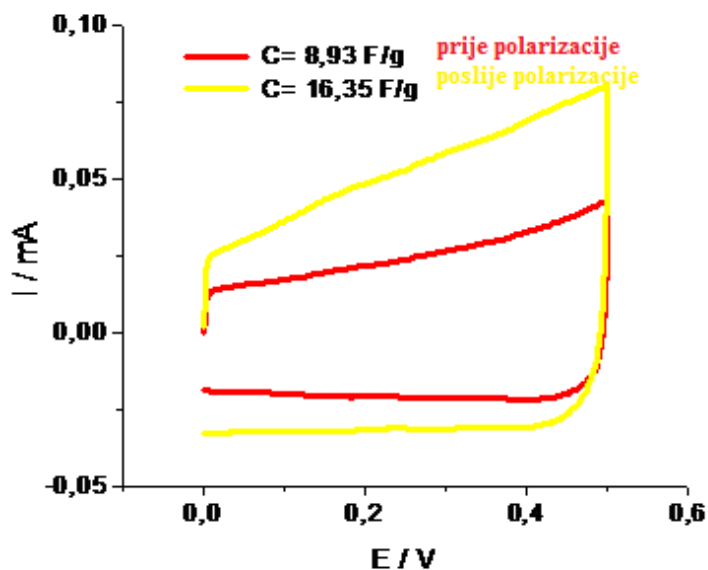
**Slika 4.3.** Termogravimetrijska analiza korištenog uzorka GO i rGO u rasponu od  $25$  do  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , brzinom promjene od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

### 4.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

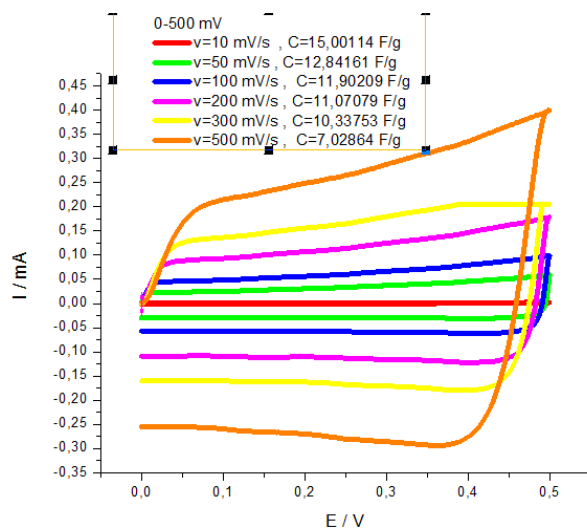


**Slika 4.5.** Ciklički voltamogrami zabilježeni u različitim granicama potencijala u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , te kod brzine promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$

Ispitivanje elektrode metodom cikličke voltametrije što je prikazano na slici 4.5. je provedeno u području potencijala od  $-0,8 \text{ V}$  do  $0,8 \text{ V}$ , uz promjenu brzine potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . U prikazanim područjima struja nije značajno varirala. Do porasta struje dolazi iznad  $0,5 \text{ V}$  u polaznom dijelu cikličkog voltamograma. Ako se pogleda struju u povratnom dijelu cikličkog voltamograma, ona raste kod potencijala negativnijih od  $-0,2 \text{ V}$ . U cijelom području ispitivanih potencijala ne dolazi do formiranja karakterističnih strujnih vrhova.



**Slika 4.6.** Ciklički voltamogrami zabilježeni prije i nakon polarizacije kod  $-0,8$  V u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , te kod brzine promjene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

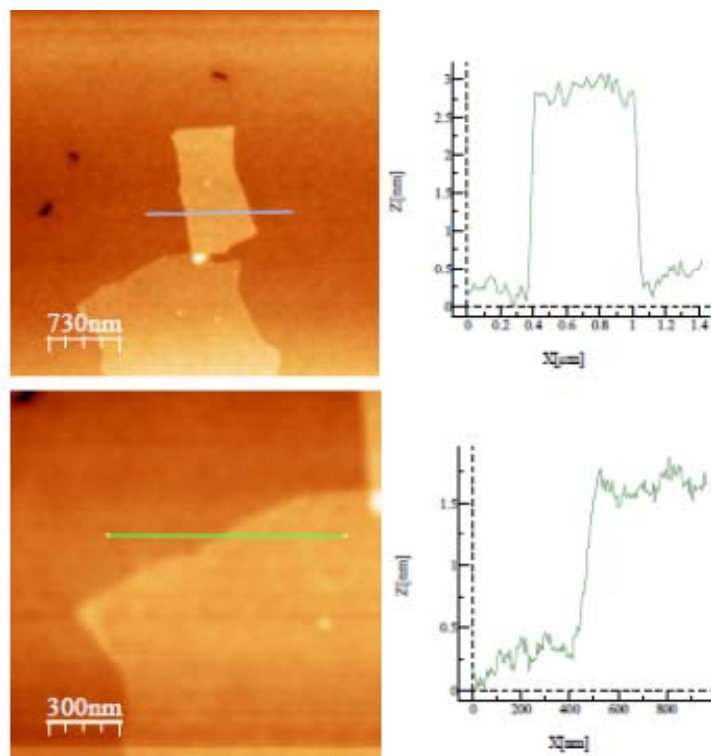


**Slika 4.7.** Ciklički voltamogrami zabilježeni kod raznih brzina promjene potencijala u otopini  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

Ispitivanje koje je provedeno na elektrodi cikličkom voltametrijom prije i nakon polarizacije kod  $-0,8$  V prikazano je na slici 4.6. Vidljivo je da su nakon polarizacije kod  $-0,8$  V dobivene veće struje. Može se zaključiti da kod potencijala od  $-0,8$  V dolazi do promjene strukture odnosno da se listovi razdvajaju čime se oslobađa dodatna površina. Stoga se zbog veće površine prilikom naknadne polarizacije dobiva veća struja.

Na slici 4.7. provedeno je ispitivanje elektrode cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala u području od 0 V do 0,5 V. Pogledamo li se struja, vidljivo je da je ona gotovo konstantna u prikazanom ispitivanom području potencijala, te s porastom brzine promjene potencijala raste. Raspon brzina promjena potencijala,  $v$ , iznosio je 10, 50, 100, 200, 300 i 500  $\text{mV s}^{-1}$ .

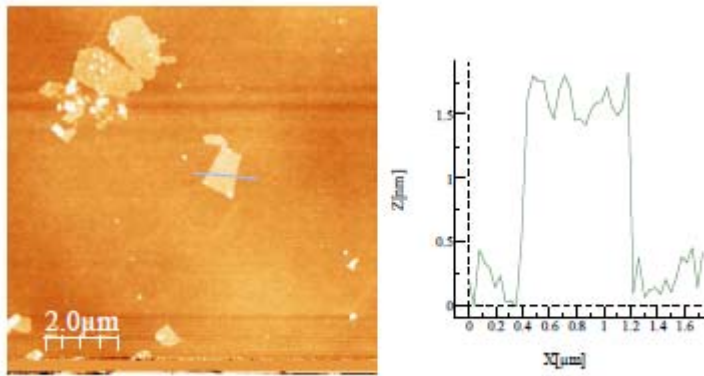
#### 4.4. MIKROSKOPIJA ATOMSKIH SILA (AFM METODA)



**Slika 4.8.** AFM snimka uzorka GO

Na slici 4.8. prikazana je snimka dobivena korištenjem AFM metode za uzorak GO. Na slici su izolirana dva lista GO. Dimenzija lista je otprilike  $1\mu\text{m} \times 400\text{ nm}$ . Uočava se da je debljina za jedan list 2,6 nm što odgovara debljini dvoslojnog GO. Kod drugog lista debljina je 1,2 nm što odgovara debljini monosloja pa se može zaključiti da je u drugom slučaju uzorak u potpunosti raslojen.





**Slika 4.9.** AFM snimka uzorka rGO

Na slici 4.9. prikazana je snimka dobivena korištenjem AFM metode za uzorak rGO. Iz prikazanih dimenzija se vidi da je debljina lista 1,5 nm što odgovara monosloju rGO pa se odatle može zaključiti da je uzorak u potpunosti raslojen.

## **5. RASPRAVA**

Postoje različiti načini dobivanja grafena međutim kemijska priprava grafena iz grafita je metoda za koju se trenutno smatra da je jedina prihvatljiva za proizvodnju većih količina grafita. Stoga se kontinuirano nastoji unaprijediti proces dobivanja grafena ovom metodom.

U prvoj fazi procesa grafit se oksidira pri čemu nastaje grafit oksid iz kojeg se dobiva grafen oksid (GO). Metode oksidacije grafita su dobro poznate i razrađene, a najčešće se koristi Staudenmaier, Hofmann i Hummer metoda [8]. Kao alternativa ovim metodama može se koristiti elektrokemijski postupak koji uključuje primjenu katodnih ili anodnih potencijala u vodenom mediju ili ne-vodenim elektrolitima. Jedan od najvažnijih parametara za primjenu elektrokemijske tehnologije u sintezi grafena u praksi je iskorištenje grafena.[4] Dobiveni grafen oksid je potrebno reducirati natrag u grafen (rGO) i pri čemu se upotrebljavaju reducensi poput hidrazin hidrata i  $\text{NaBH}_4$  [9]. S obzirom da su u reakciju redukcije uključene razne kisikove skupine poput hidroksi, epoksi, karbonilne i karboksilne skupine mehanizam odvijanja reakcije nije u potpunosti poznat. Osim što je u procesu redukcije bitna vrsta skupine bitno da li se skupina nalazi na vanjskom rubu, defektu ili unutar ravnine GO [10]. Sve ovo otežava određivanje optimalnih uvjeta u procesu redukcije. Isto tako navedeni reducensi su skupi i negativno utječu na okoliš pa ih se pokušava zamijeniti s jeftinijim i ekološki prihvatljivijim alternativama [11].

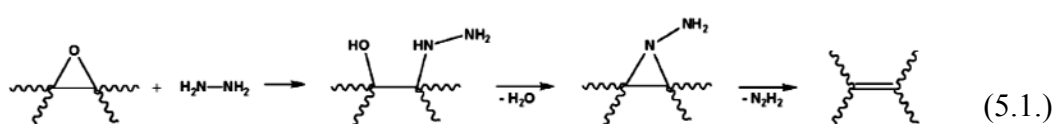
Svrha ovog rada je dobivanje GO iz uzorka prirodnog grafita korištenjem Hofmannove metode te redukcija GO u rGO korištenjem  $\text{NaBH}_4$ .

U prvom koraku procesa dobiven je GO ( $\text{pH}=4,0$ ,  $\kappa=99,7 \text{ mS cm}^{-1}$ ) koji je topiv u vodi jer sadrži kisikove funkcionalne skupine koje ga čine hidrofilnim i omogućuju da se lako rasprši u vodi. Ovako priređen GO sadrži tragove soli i niskomolekularne ugljikove spojeve koji su nastali u procesu oksidacije grafita. Da bi se dobila čista otopina GO bilo je neophodno provesti proces dijalize u kojem su uklonjene sve nečistoće prisutne u otopini ( $\text{pH}=4,75$ ,  $\kappa=34,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Korištenjem mikroskopije atomskih sila (AFM) utvrđeno je da je uzorak GO raslojen na monosloj, a dobivena dimenzija sloja iznosi  $1 \mu\text{m} \times 400 \text{ nm}$  (slika 4.8.).

U sljedećem koraku se pristupilo procesu redukcije GO korištenjem  $\text{NaBH}_4$ . Iz literature je poznato da se proces redukcije GO odvija olakšano pri povišenim temperaturama te je stoga redukcija u ovom radu provedena kod  $80^\circ\text{C}$ . Isto tako pokazalo se da je stupanj redukcije ovisan o pH vrijednosti otopine [12] pa je u sklopu eksperimenata koji se provodi u laboratoriju kod raznih pH vrijednosti u ovom radu odabrana vrijednost  $\text{pH}=7$  [13]. Pri navedenim uvjetima provedena je redukcija GO s  $\text{NaBH}_4$  prilikom čega je iz smeđe otopine

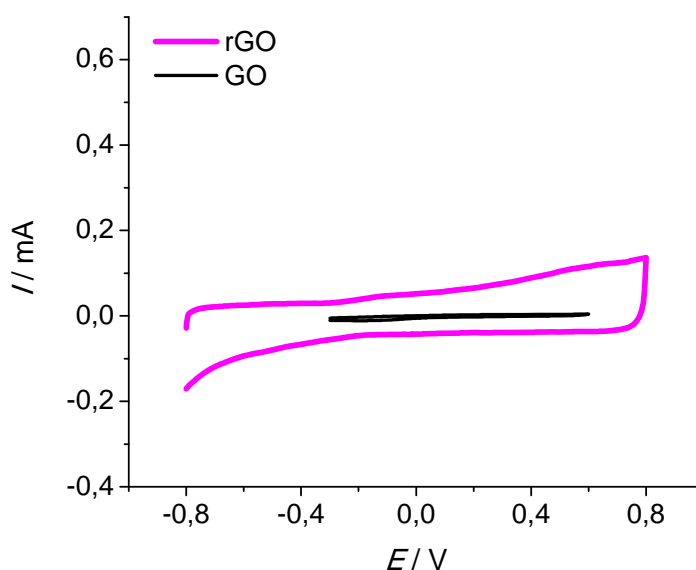
GO dobiven crni talog, odnosno rGO. S obzirom da se u procesu redukcije uklanjaju kisikove funkcionalne skupine, raste hidrofobni karakter produkta zbog čega mu se smanjuje topivost te se produkt u konačnici izdvaja kao crni talog.

Kod redukcije hidrazin hidratom, najčešće predlagan mehanizam prikazan je jednadžbom 5.1., u kojem se uklanjaju epoksi skupine. *H. J. Shini* i suradnici [14] su pratili redukciju  $\text{NaBH}_4$  korištenjem XPS spektroskopije gdje su pokazali da je redukcija ovisna o količini dodanog reducensa. Kod najmanjih količina reducensa uklonjene su karbonilne skupine, a kod većih dodataka došlo je do dodatnog smanjenja sadržaja karbonilnih skupina te su djelomično uklonjene epoksi i karboksilne skupine. *M. Ajayan* i suradnici [15] su pokazali korištenjem  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopije da su redukcijom s  $\text{NaBH}_4$  potpuno uklonjene epoksi skupine, značajno je smanjen udio hidroksidnih skupina, potpuno su uklonjene karbonilne skupine te je smanjen udio estera.



Poznato je da je produkt dobiven u procesu redukcije GO sklon aglomeraciji. Stoga je dobiveni uzorak okarakteriziran korištenjem AFM metode (slika 4.9.) gdje je pokazano da je nakon procesa redukcije također moguće izolirati monosloj grafena.

GO pokazuje visoke otpore jer se oksidacijom grafena gubi kontinuitet unutar  $\text{sp}^2$  hibridizacije odnosno smanjuju se  $\text{sp}^2$  domene. Korištenjem metode cikličke voltometrije moguće je zaključiti da li dolazi do nabijanja dvosloja do čega dolazi jedino u slučaju kad grafenska struktura provodi električnu struju i na temelju toga se može zaključiti da li je došlo do povećanja  $\text{sp}^2$  domena. Usporedba odziva GO i rGO u cikličkoj voltometriji dana je na slici 5.1. U slučaju GO struje su po iznosu puno manje u usporedbi s rGO što je dokaz da je u procesu redukcije povećana električna provodnost uzorka odnosno da su povećane  $\text{sp}^2$  domene.



**Slika 5.1.** Ciklički voltamogram zabilježen za rGO i GO, u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Priredena elektroda rGO je ispitana u različitim granicama potencijala metodom cikličke voltametrije (slika 4.5.) iz koje se vidi da struja unutar ispitivanog područja potencijala zadržava približno konstantnu vrijednost. Do porasta struje dolazi iznad  $0,5 \text{ V}$  u polaznom dijelu cikličkog voltamograma. Dobiveni rezultat ukazuje da je kod uzorka rGO dobiveno ponašanje karakteristično za reakciju nabijanja/izbijanja dvosloja što znači da ovaj uzorak pokazuje dobro kapacitivno ponašanje. Uočeno je da nakon polarizacije kod negativnih potencijala (slika 4.6) struje rastu što ukazuje da se površina povećala tijekom polarizacije kod negativnih potencijala. Veća površina osigurava veći prostor za nabijanje dvosloja pri čemu raste struja.

Iz cikličkog voltamograma moguće je odrediti ukupnu količinu uskladištenog naboja odnosno vrijednost specifičnog kapaciteta prema izrazu (5.2.).

$$C_s = \frac{I * E}{\nu * \Delta E * m} \quad (5.2)$$

Gdje je  $C_s$  specifični kapacitet,  $\text{F g}^{-1}$ ,  $I$  je struja,  $\text{A}$ ,  $E$  je potencijal,  $\text{V}$ ,  $\nu$  je brzina promjene potencijala,  $\text{mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E$  je razlika potencijala unutar koje je polariziran materijal,  $\text{V}$ ,  $m$  je masa rGO,  $\text{g}$ .

Za sve cikličke voltamograme izračunat je specifični kapacitet. Sa slike 4.5. se vidi da on ovisi o granicama unutar kojih se provodi ispitivanje. To može ukazati da se poroznost nanesenog sloja mijenja u različitim granicama potencijala.

Ispitivanjem kod raznih brzina promjene potencijala (slika 4.7.) dobiveno je da se s porastom brzine promjene potencijala specifični kapacitet smanjuje što znači da se pri manjim brzinama uspijeva iskoristiti veći dio materijala. (tablica 5.1.)

**Tablica 5.1.** Ovisnost specifičnih kapaciteta  $C_s / F g^{-1}$  za ispitivanu elektrodu o brzini promjene potencijala

$v, mV*s^{-1}$	$C_s / F*g^{-1}$
10	15,00
50	12,84
100	11,90
200	11,07
300	10,34
500	7,03

Iz otopine je uklanjanjem vode dobiven suhi uzorak GO koji je korišten prilikom FTIR spektroskopije i TGA analize.

Korištenjem TGA metode moguće je utvrditi sadržaj kisika u uzorcima GO i rGO. Gubitak mase kod uzorka rGO je otprilike oko 50 %, a kod GO otprilike oko 60%. Dobiveni rezultat ukazuje da više kisika sadrži uzorak GO u usporedbi s rGO što je bilo i za očekivati s obzirom da se provodio proces redukcije GO.

Metoda FTIR spektroskopije ukazuje na prisustvo određenih skupina u uzorku. Tako se iz dobivenih rezultata uočava (slika 4.1. i 4.2.) uočava da se nakon redukcije značajno smanjuje vrh pri  $1613\text{ cm}^{-1}$ . Naime, ovaj vrh je slabo izražen pri visokoj simetriji, a jako izražen u slučaju kad postoji O-C=C skupina pa se može zaključiti da uklanjanjem kisika ovaj vrh gubi na intenzitetu. Suprotno tome intenzitet vrha kod  $1790\text{ cm}^{-1}$  postaje izraženiji kod rGO u odnosu na GO. Dobiveni rezultat se može objasniti činjenicom da je većina skupina uklonjena dok sadržaj C=O skupina nije promijenjen te njen intenzitet dolazi više do izražaja. U procesu redukcije značajno se smanjuje vrh kod  $1054\text{ cm}^{-1}$  pa se može zaključiti da su uklonjene C-O

skupine. Iz dobivenih rezultata proizlazi da su u procesu redukcije uklonjene C-O i C-O-C skupine. Vrh karakterističan za konjugiranu dvostruku vezu zabilježen je kod  $3022\text{ cm}^{-1}$  za rGO, međutim s obzirom da je taj vrh teško uočljiv kod GO zbog velikog intenziteta karakterističnog za O-H istezanja hidroksi skupina teško je reći u kojoj mjeri je kod rGO povećan udio konjugirane dvostruke veze [16].

## **6. ZAKLJUČAK**



- Iz uzorka grafita sintetiziran je uzorak grafen oksida (GO) procesom oksidacije. Karakterizacija dobivenih uzoraka GO provedena je koristeći niz metoda kao što su ciklička voltometrija, FT-IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA) i mikroskopija atomske sile (AFM).
- Uspješno provedena redukcija GO u formu reduciranog grafen oksida (rGO) potvrđena ispitivanjem svojstava uzoraka metodom FT-IR spektroskopije, TGA analize i AFM metode. FT-IR spektroskopija je pokazala da su uklonjene epoksi i hidroksi skupine, te da karbonilne skupine nisu uklonjene. TGA je pokazao gubitak mase kod uzorka GO otprilike 60%, a kod rGO otprilike 50% što ukazuje na veći sadržaj kisika kod GO u odnosu na rGO. AFM je pokazao da su nakon procesa redukcije izolirani monoslojevi grafena.
- Uzorak grafena je nanesen na elektrodu od staklastog ugljika te je pripremljena elektroda ispitana metodom cikličke voltetrije. Utvrđeno je da uzorak pokazuje dobra kapacitivna svojstva te su zabilježeni specifični kapaciteti u rasponu od 23 F g<sup>-1</sup> do 7 F g<sup>-1</sup> što ovisi o uvjetima ispitivanja

## **7. LITERATURA**

- [1] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=62997>
- [2] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 816-818.
- [3] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev* **43** (2013) 291-312
- [4] C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, *Carbon* **54** (2013) 1-21
- [5] D. Ašperger, *Instrumentalna analitička kemija*, predavanje 7., 2015, FKIT.
- [6] Maljković, *Spektrometrija*, Tehnička enciklopedija, Sv. 12, Leksikografski Zavod "Miroslav Krleža", Zagreb 1992., str. 150-178.
- [7] D. Ašperger, *Instrumentalna analitička kemija*, predavanje 12., 2015, FKIT.
- [8] H. L. Poh, F. Šančk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, *Nanoscale* **4** (2012) 3515-3522
- [9] D. R. Dreyer, S. Park, C.V. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev* **39** (2010) 228-240
- [10] S. Pei, H. M. Cheng, *Carbon* **50** (2012) 3210-3228
- [11] O. Akhavan, M. Kalaei, Z. S. Alavi, S. M. A. Ghiasi, A. Esfandiar, *Carbon* **50** (2012) 3015-3025
- [12] C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, J. F. Sánchez-Royo, M. G. Gómez, *Nanoscale* **4** (2012) 3977-3982
- [13] D. Sačer, M. Kraljić Roković, 5th RSEE-SEE, Book of abstracts., str. 236.
- [14] H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, *Carbon* **19** (2009) 1987-1992
- [15] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, 2009., DOI: 10.1038/NCHEM.281
- [16] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH / Kemija u industriji, Zagreb, 1982

## **ŽIVOTOPIS**

Rođen sam 18. ožujka 1993. godine u Virovitici. Godine 1999. polazim u prvi razred Osnovne škole „August Cesarec“ u Špišić Bukovici. Godine 2007. upisujem srednju Medicinsku školu u Bjelovaru, smjer farmaceutski tehničar. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjene kemije upisao sam 2011. godine. Od 2013. godine pohađam i školu stranih jezika „Centar za strane jezike-Vodnikova“ u Zagrebu. Stručnu praksu odradio sam na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Aleksandra Višnjeveca na Zavodu za fizičku kemiju.