

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Spajić  
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Ivan Spajić  
Predao je izrađen završni rad dana: 7. srpnja 2015.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 10. srpnja 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Spajić

KEMIJSKA I ELEKTROKEMIJSKA MODIFIKACIJA GRAFEN OKSIDA

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, srpanj 2015.

*Zahvaljujem se mentoru, dr. sc. Zoranu Mandić na odabiru teme, vođenju kroz rad, savjetima i sugestijama tijekom izvođenja eksperimenta kao i pri pisanju rada. Bilo je zadovoljstvo raditi s Vama.*

*Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Denisu Sačer na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada, na razumijevanju te na kvalitetnim i nadasve korisnim savjetima.*

*Zahvaljujem se cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnom društvu tijekom izvođenja cijelog rada.*

## SAŽETAK

U ovom radu su pripravljene i ispitane četiri različite elektrode od grafen oksida (GO). Sinteza GO-a provedena je iz grafita prema Staudenmaier metodi. Priređeni GO nanešen je na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu te je provedena funkcionalizacija GO-a s anilinom s ciljem pripreme i ispitivanja elektroda za potencijalnu primjenu u superkondenzatorima. Pripremljene elektrode se razlikuju prema načinu funkcionalizacije (uz korištenje NHS-EDC reagensa i bez reagensa), te prema ispiranju funkcionaliziranih elektroda (s vodom i s metanolom). Ispitivanja funkcionaliziranih GO elektroda su provedena metodom cikličke voltametrije i pomoću elektrokemijske kvarc-kristalne nanovage (EQCN).

Funkcionalizirani GO je pokazao vrlo dobra elektrokemijska svojstva, dobru vodljivost električne struje, te obećavajuće rezultate za primjenu ovakvih elektroda u superkondenzatorima. Prilikom funkcionalizacije GO-a došlo je do fizikalne adsorpcije anilina na GO-u, a tijekom voltametrijskih i EQCN ispitivanja elektroda dolazi do oksidacije anilina na potencijalima iznad 700 mV prema Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> referentnoj elektrodi. Kao rezultat oksidacije anilina nastaje produkt čiji strujni vrhovi oksidacije i redukcije kontinuirano rastu s opetovanim ciklusima oksidacije anilina. Dobiveni strujni vrhovi se nalaze na potencijalima na kojima može doći do oksidacije ili dimera anilina (*p*-aminodifenilamina) ili produkta koji u sebi sadrži fenazenske prstenove. Budući da je elektroda poprimila zelenu boju karakterističnu za polianilin najvjerojatnije je da su se na elektrodi formirali visokomolekularni lanci koji sadrže veliki udio fenazenskih prstenova.

Ključne riječi: grafen oksid (GO), anilin, funkcionalizacija, superkondenzator, fenazen.

## ABSTRACT

In this work four different electrodes based on graphene oxide (GO) were prepared. Graphite was used as the starting material for the GO synthesis according to the Staudenmaier method. The prepared GO was deposited on gold covered quartz crystal electrode and its functionalization by aniline was carried out in order to prepare the electrodes and to test them for the potential use in supercapacitor applications. Four synthesised electrodes differ in the functionalization method (with or without NHS/EDC reagent) and washing approach (water or methanol). The electrodes were tested by cyclic voltammetry method and using quartz crystal nanobalance.

Functionalized GO showed excellent electrochemical properties, good electrical conductivity and promising results for its application in supercapacitors. Aniline was physisorbed on GO during functionalization and applying the potentials above 700 mV vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reference electrode, the oxidation of aniline ensued. As the result of aniline oxidation new species were formed which gave rise to the new redox peaks at lower on the voltammograms. The oxidation/reduction currents for the new redox peaks continuously increased with each subsequent cycle of aniline oxidation. The potentials of the new current peaks correspond either to the oxidation/reduction of aniline dimer, *p*-aminodiphenylamine, or to the product which contains phenazine rings. Since the electrode exhibited green colour characteristic of polyaniline structure, it seems obvious to conclude that macromolecular polyaniline chains with high content of phenazine rings were formed on the electrode.

Keywords: graphene oxide (GO), aniline, functionalization, supercapacitor, phenazine.

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	3
2.1. UGLJIK I PRIMJENA UGLJIKA .....	3
2.2. GRAFEN .....	5
2.3. GRAFEN OKSID I NJEGOVO DOBIVANJE.....	9
2.3.1. Redukcija grafen oksida.....	12
2.3.2. Funkcionalizacija grafen oksida .....	13
2.4. METODE ISPITIVANJA .....	15
2.4.1. Ciklička voltometrija .....	15
2.4.2. EQCN – Elektrokemijska kvarc-kristalna nanovaga.....	19
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	21
3.1. KEMIKALIJE.....	21
3.2. SINTEZA GRAFEN OKSIDA.....	22
3.3. PRIPREMA ELEKTRODA I FUNKCIONALIZACIJA GO-a.....	23
3.4. ISPITIVANJA PRIPREMLJENIH ELEKTRODA.....	24
<b>4. REZULTATI</b> .....	26
4.1. Au/GO/AN, bez NHS-EDC, MeOH .....	26
4.2. Au/GO/AN, bez NHS-EDC, H <sub>2</sub> O .....	31
4.3. Au/GO/AN, s NHS-EDC, MeOH .....	36
4.4. Au/GO/AN, s NHS-EDC, H <sub>2</sub> O .....	39
<b>5. RASPRAVA</b> .....	42
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	51
<b>7. SIMBOLI</b> .....	52
<b>8. LITERATURA</b> .....	53

## 1. UVOD

Istraživači Andre Geim i Konstantin Novoselov uspjeli su 2004. godine, mikromehaničkim raslojavanjem, pomoću ljepljive trake odvojiti tanke slojeve kristalnog grafita i u fragmentima dobiti dvodimenzionalni kristalni materijal, grafen. Od tada pa sve do danas traju intenzivna istraživanja, rasprave i zanimanja oko ovog materijala, a razlog je, kako ćemo kasnije vidjeti, u njegovim izvanrednim svojstvima. Ali, ako pogledamo kroz povijest, već polovinom prošlog stoljeća spominje se mogućnost raslojavanja grafita, 60-tih godina prošlog stoljeća u potpunosti je poznata struktura grafena, a 80-tih godina H.-P. Boehm predlaže naziv grafen za monosloj grafitne strukture i na osnovu svojih istraživanja govori o stabilnosti i postojanosti takvog materijala [1]. Naravno tadašnja tehnologija nije omogućavala dobivanje ovakvog materijala debljine jednog C atoma, ali uz današnji razvoj (nano)tehnologije, modifikacije i mogućnosti primjene grafena i materijala na bazi grafena su gotovo neograničene.

Sama činjenica da su istraživači A. Geim i K. Novoselov 2010. godine osvojili Nobelovu nagradu za otkriće jednostavne metode za dobivanje čistog grafena, govori o važnosti i potencijalu ovog materijala za primjenu u gotovo svim područjima od nanotehnologije i kvantne fizike do praktične elektronike i mehanike. Nedvojbeno je to danas najtanji, a istovremeno i najčvršći i najžilaviji poznati materijal (čak 100 puta čvršći od čelika) [2,3]. Osim ovakvih mehaničkih svojstava posjeduje i izvanrednu električnu i toplinsku vodljivost, te gotovo potpunu prozirnost zbog čega je trenutno u svijetu tehnologije vjerojatno najpopularniji materijal. Zatim, zbog svoje niske gustoće otvaraju se nove mogućnosti u izradi laganih i vrlo čvrstih kompozitnih materijala za primjenu u avioindustriji i u svemirskim istraživanjima. Očekuje se i da će današnje silicijske tranzistore zamijeniti tranzistori na bazi grafena, koji će biti brži i otporniji na visoke temperature što će omogućiti izradu djelotvornijih računala. Također, sličnim svojstvima odlikuju se i materijali na bazi grafena poput grafen oksida (GO), tako da su istraživanja uvelike usmjerena i na sintezu takvih materijala i njihovu primjenu u nano-elektronici, sensorima, baterijama, superkondenzatorima, fotonaponskim ćelijama, nanokompozitima i sl. Međutim, preduvjet za iskorištavanje grafena i grafen oksida u takvim primjenama je dostupnost preradljivih listova grafena u velikim količinama,



dakle proizvodnja na industrijskoj razini. Budući da je danas aktualan prijelaz s tehnologije fosilnih goriva, koja više nije održiva, na održive i obnovljive izvore energije, grafen i materijale na bazi grafena nisu zaobišla istraživanja na tom području. Tako su grafen i materijali na bazi grafena našli posebnu primjenu u superkondenzatorima koji mogu doseći vrlo visoke kapacitete i u kratkom vremenu isporučiti velike količine energije. Superkondenzatori pohranjuju energiju kombinacijom nabijanja elektrokemijskog dvosloja i pseudokapacitivnosti, a nabijanje elektrokemijskog dvosloja upravo je karakteristično za ugljične materijale velike specifične površine poput ugljikovih nanocijevi i grafena [4]. Na ovakve materijale mogu se vezati aktivni materijali koji pokazuju mehanizam pseudokapacitivnosti, a to mogu biti različite monoatomne vrste, metalni oksidi ili razne organske molekule i polimeri.

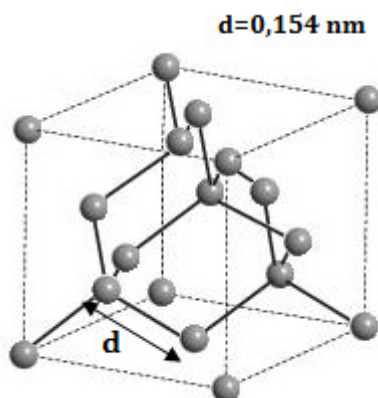
Cilj ovog rada je priprava grafen oksida (GO) iz grafita prema Staudenmaier metodi, zatim funkcionalizacija dobivenog grafen oksida anilinom, te proučavanje i ispitivanje mogućnosti primjene ovako funkcionaliziranog GO-a kao aktivnog materijala u superkondenzatorima. Funkcionalizirani GO trebao bi imati slabiju vodljivost u odnosu na čisti grafen, ali s druge strane njegova upotreba bi mogla biti opravdana u primjenama koje zahtijevaju veliku poroznost materijala a samim tim i bolju izmjenu iona. Polimerizacijom vezanog anilina može se povećati vodljivost GO-a što bi povoljno utjecalo na upotrebljivu snagu superkondenzatora pripremljenih od ovih materijala, a pseudokapacitivni naboj koji bi bio rezultat redoks reakcija polianilina bi utjecao na povećanje specifičnog kapaciteta. Osim navedenih pozitivnih učinaka vezanje anilina ima još jednu važnu ulogu. Naime, kod sinteze i primjene GO-a glavni problem je agregacija njegovih listića jer zbog velike specifične površine listići GO-a teže stvaranju agregata. Očekuje se da bi vezani anilin ali i nastali polianilin mogli spriječiti aglomeraciju.

## 2. TEORIJSKI DIO

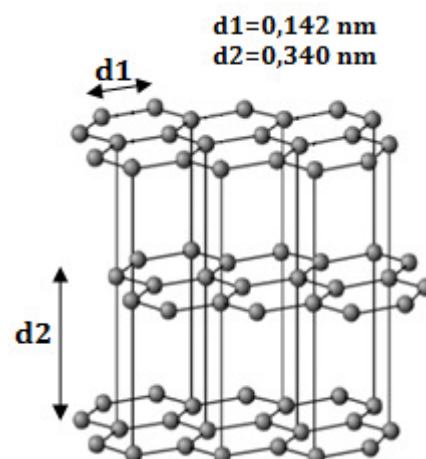
### 2.1. UGLJIK I PRIMJENA UGLJIKA

Ugljik se pojavljuje u prirodi uglavnom u obliku spojeva, kao što su karbonati u zemlji ili kao ugljikov dioksid u atmosferi, a rjeđe se pojavljuje slobodan kao elementarna tvar. Slobodni ugljik javlja se u malim količinama i to u dvije vrlo poznate alotropske modifikacije, kao dijamant i kao grafit.

Poznato je da je dijamant izvanredno tvrd kristal, najtvrdša poznata prirodna tvar s dosta visokim talištem (oko 3500 °C), a takva svojstva rezultat su prostorne usmjerenosti i jakosti kovalentne C-C veze. U jediničnoj ćeliji dijamanta atomi ugljika zauzimaju kutove i središta ploha tako da je svaki C atom tetraedarski povezan s četiri susjedna C atoma (**Slika 2.1**). Ovo je posljedica  $sp^3$  hibridizacije (miješanja jedne 2s i tri 2p-orbitala ugljika) gdje elektronski oblaci  $sp^3$  hibridnih orbitala međusobno zatvaraju tetraedarski kut od  $109,5^\circ$  i preklapaju se s istovrsnim orbitalama drugih ugljikovih atoma stvarajući  $\sigma$ -veze. Dijamant je izolator za električnu struju, a uzrok je također u načinu vezanja C atoma  $sp^3$  hibridizacijom odnosno popunjenošću  $sp^3$  hibridnih orbitala i ne postojanju slobodnih elektrona. Iz ovakvih karakteristika moglo bi se zaključiti da je dijamant stabilna alotropska modifikacija ugljika, ali već odavno je poznato da je dijamant metastabilna modifikacija, a grafit stabilna alotropska modifikacija ugljika [5].

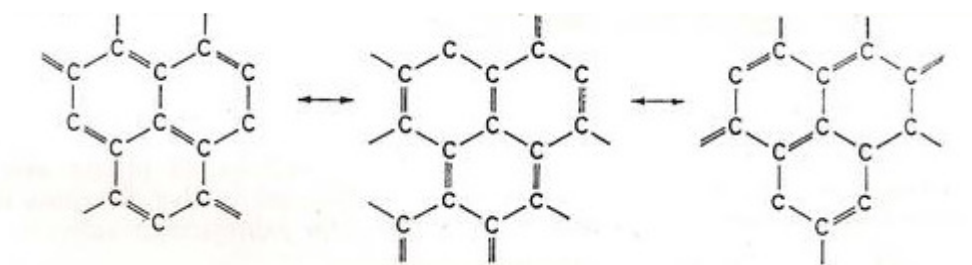


**Slika 2.1.** Jedinična ćelija strukture dijamanta.



**Slika 2.2.** Struktura grafita.

Za razliku od dijamanta, kod grafita je svaki C atom povezan s tri susjedna C atoma, tj. dolazi do  $sp^2$  hibridizacije (miješanja jedne 2s i dvije 2p-orbitale ugljika). Time nastaje struktura u kojoj tri  $sp^2$  hibridne orbitale leže u ravnini pod kutem od  $120^\circ$ , a okomito na ravninu smještena je nehibridizirana p-orbitala s jednim slobodnim elektronom. Preklapanjem  $sp^2$  hibridnih orbitala između atoma ugljika stvaraju se  $\sigma$ -veze i nastaju goleme lisnate molekule grafita međusobno povezane slabim van der Waalsovima zbog preklapanja nehibridiziranih p-orbitala (**Slika 2.2**). Udaljenost između C atoma povezanih kovalentnim  $\sigma$ -vezama iznosi 0,142 nm, a udaljenost između dvaju listova je 0,340 nm. Razlog zašto je grafit stabilna modifikacija ugljika leži u postojanju slobodnih elektrona u nehibridiziranim p-orbitalama koji uzrokuju nastajanje dvostrukih veza između C atoma. Kada je rendgenskom analizom utvrđeno da je udaljenost između svih atoma u jednom listu grafita jednaka, zaključeno je da između C atoma postoji delokalizirana  $\pi$ -veza koja pojačava  $\sigma$ -vezu i uzrokuje rezonancijsku stabilizaciju grafitne strukture (**Slika 2.3**) [5].



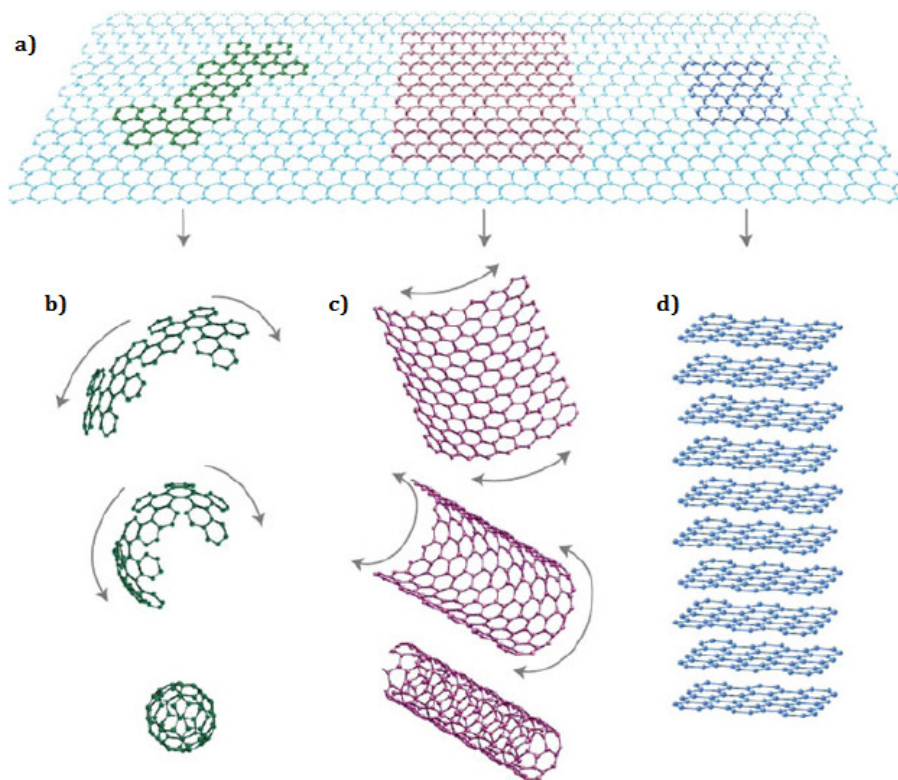
**Slika 2.3.** Rezonantna struktura sloja u kristalu grafita.

Zbog pokretljivih elektrona iz  $\pi$ -veza grafit je poznat po visokoj električnoj vodljivosti i to od nekoliko stotina  $S\text{ cm}^{-1}$ . Uz to odlikuje se mutnim metalnim sjajem i visokim talištem zahvaljujući snažnim kovalentnim vezama između C atoma u jednom sloju, a zahvaljujući slabim vezama između susjednih slojeva grafit je mekan i slojevi mogu klizati jedan preko drugog. Ovisno na koji način su razmješteni slojevi grafita postoji heksagonski (ABAB slaganje slojeva) i romboedarski grafit (ABCABC slaganje slojeva) [4,5].

Danas se grafit najčešće upotrebljava za različite elektrokemijske procese kao elektrodni (anodni) materijal, zatim zbog klizanja slojeva kao termički otporno mazivo u strojarstvu, u proizvodnji olovaka, a i u nuklearnim reaktorima kao usporivač neutrona. Zbog svoje slojevite strukture grafit gradi interkalatne spojeve, gdje su ioni ili molekule drugih tvari (alkalijski metali, halogenidi, oksidi, sulfidi ili oksokiseline nekih elemenata) ugrađene između slojeva, te omogućuju veliku električnu provodnost ili visoku reaktivnost pa se rabe u nekim organskim i anorganskim sintezama. Godišnja proizvodnja grafita iznosi oko 1 milijun tona prirodnog grafita i oko 200 tisuća tona sintetičkog grafita. Prirodni grafit može biti visoko kristalan, ali mora se tretirati visokim temperaturama da bi se uklonile nečistoće [4]. Najveća nalazišta grafita su u Aziji, a pojavljuje se u zrcima i listićima razbacanim u nekim metamorfnim stijenama ili u žilama pegmatita. Sintetički grafit dobiva se po tzv. *Achesonovu postupku*, gdje se u posebnim pećima pomoću izmjenične struje koja se propušta kroz masu petrol-koksa ili granuliranog antracita miješanog s katranom i kremenim pijeskom ( $\text{SiO}_2$ ) dobiva karbid ( $\text{SiC}$ ), koji se zatim na visokim temperaturama razlaže na silicij i grafit [5].

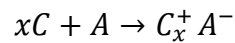
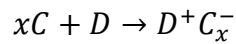
## 2.2. GRAFEN

Grafen je osnovna jedinica grafita, odnosno samo jedan sloj C atoma heksagonski povezan u beskonačnu ravninu. Ovakvi listovi debljine samo jednog C atoma posljedica su  $sp^2$  hibridizacije odnosno kombinacije  $\sigma$  i  $\pi$ -veza, zbog čega su prisutne vrlo jake interakcija između C atoma unutar slojeva. Nakon što je dobiven čisti grafen u dovoljnim količinama za detaljnija istraživanja, pomoću Ramanove spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) otkriveno je da s povećanjem broja grafenskih slojeva dolazi do promjene u svojstvima. Tako je utvrđeno da grafitom nazivamo 3D strukturu koja sadrži minimalno osam grafenskih slojeva, a struktura koja predstavlja prijelaznu fazu od grafena do grafita, dakle od 2 do 7 grafenskih slojeva, naziva se kvazi-grafenom. Stoga se naziv grafen odnosi isključivo na jedan sloj grafita (**Slika 2.4a**). Grafen se, ovisno o načinu dobivanja, pojavljuje u različitim oblicima, naprimjer kao grafenske nano-vrpce (širine do 50 nm) ili kao grafenske nano-pločice koje su obično građene iz nekoliko slojeva, pa zapravo predstavljaju kvazi-grafen [1].



**Slika 2.4.** Struktura grafena je osnova za izgradnju svih ugljikovih modifikacija, osim dijamanta. **a)** beskonačni 2D list heksagonski povezanih C atoma; **b)** 0D sferična struktura fullerena (C<sub>60</sub>); **c)** štapičasta 1D struktura ugljikovih nanocijevi (CNT's); **d)** 3D struktura grafita.

Danas postaje sve jasnije da je grafen osnova svih ugljikovih nanomaterijala, tj. osnovni element svih grafitnih struktura, tako da sva svojstva ugljikovih nanocijevi ili fullerena proizlaze iz grafenske nanostrukture (**Slika 2.4**) [1]. Dvije vrlo važne značajke grafena su njegova dvodimenzionalna struktura i amfoterni karakter, koji je svojstven i grafitu. Amfoterni karakter zapravo znači da se grafen ponaša ne samo kao oksidans već kao i reducens u kemijskim reakcijama, što je posljedica toga da energija ionizacije i elektronski afinitet imaju približno jednake vrijednost od 4.6 eV. Zbog toga se grafen ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone ("zero-band-gap semiconductor" – poluvodič bez zabranjene zone), odnosno vodljiva i valentna vrpca se dodiruju u Brillouinovoj zoni. Amfoterni karakter daje grafenu, a i grafitu, jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja u mnogim materijalima. Ne samo da elektron donori, već i elektron akceptori omogućuju stvaranje vodljivih kompleksa s grafitom ili grafenom što je prikazano sljedećim reakcijama:



gdje je C – grafen, D – donator i A – akceptor [4].

Slojevita struktura igra važnu ulogu u reakcijama prijenosa naboja, jer omogućuje da se izreagirane skupine donora ili akceptora smještaju između slojeva grafita, a daljnjim napredovanjem reakcije povećava se razmak između susjednih slojeva i smanjuju se interakcije slojeva. Reakcija navedena iznad poznata je kao reakcija interkalacije, gdje donator ili akceptor predstavlja interkalat. Spoj dobiven ovakvom reakcijom s grafitom naziva se grafitni interkalirani spoj (graphite intercalation compound, GIC). Prijenos naboja s donora na grafit ili s grafita na akceptore, kao za posljedicu ima povećanje broja elektrona oko Fermijevog nivoa što čini GIC materijale metalnim. To je u suprotnosti s poluvodičkom karakteristikom grafita ili grafena, koji predstavlja bazni materijal u ovakvim spojevima. Zbog toga se GIC materijali nazivaju sintetičkim metalima s 2D metalnom strukturom. U nedavnim studijama o materijalima na bazi grafena pokazano je da postoje mnogi predmeti proučavanja u pogledu kemije, fizike i same primjene grafena. Jedan od predmeta rasprave su i nano-grafeni koji tvore nano-grafite. Razlog je u tome što nano-grafen i nano-grafit imaju električna svojstva drugačija od onih u beskonačnom grafenu ili običnom grafitu zbog prisutnosti rubova i ograničene veličine. Nano-grafiti privlače pažnju i kod običnih primjena, poput baterija, kondenzatora, katalizatora i adsorbensa za plinove [4].

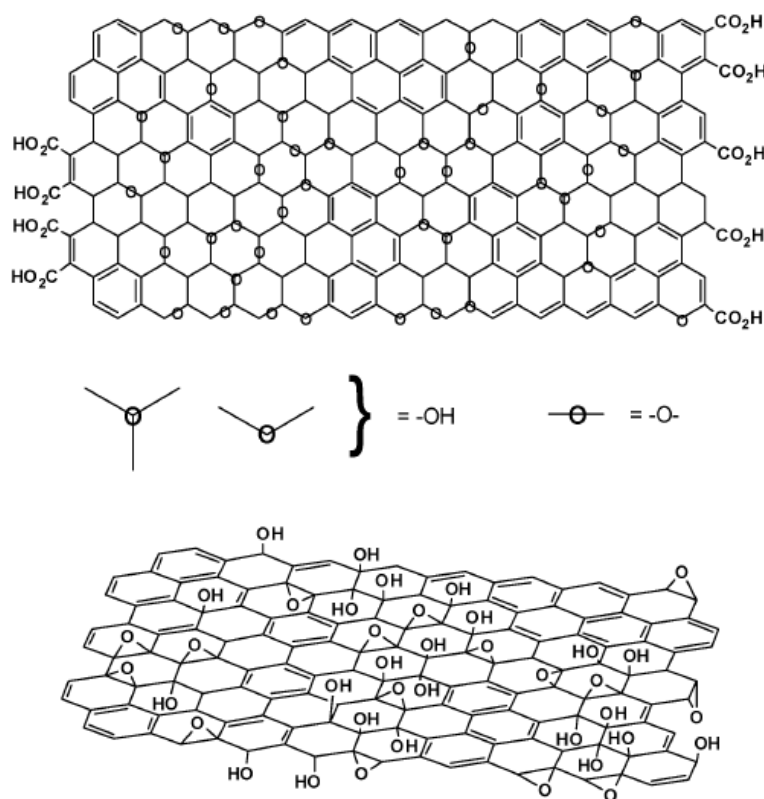
Zbog vrlo široke primjene i posebnih svojstava, razvijene su brojne metode dobivanja grafena. Za sada je poznato nekoliko kemijskih i fizičkih metoda, koje bi mogle biti primjenjive u proizvodnji grafena, a najčešće su mehaničko i kemijsko raslojavanje grafita, odmotavanje ugljikovih nanocijevi (elektrokemijskim, kemijskim ili fizikalnim metodama), kemijska depozicija para (CVD) i redukcija GO-a (kemijskim, elektrokemijskim ili fotokatalitičkim putem) [1]. Svaka od navedenih metoda ima određene prednosti i nedostatke obzirom na kvalitetu, svojstva i primjenu dobivenog grafena. Zbog toga ne postoji jedinstvena metoda dobivanja, koja bi omogućivala dobivanje grafena upotrebljivog u svim područjima primjene. Naprimjer, mehaničko raslojavanje je metoda koja se pokazala vrlo uspješnom u dobivanju grafena i vjerojatno je najpopularnija i najpoznatija metoda. Jednostavnost i niska cijena koštanja su glavne prednosti ove metode, a kao rezultat dobiju se listići grafena zadovoljavajuće kvalitete i

veliĉine do 1 mm. Kao polazni materijal u ovoj metodi potreban je visoko-uređeni pirolitiĉki grafit, koji se zatim pomoću ljepljive trake (celofana) razdvaja na grafenske slojeve. Zbog niske ponovljivosti metode i nepraktiĉnosti za masovnu proizvodnju grafena, ova metoda se koristi samo u znanstvenim istraŹivanjima fizikalnih svojstava grafena. Kemijsko raslojavanje grafita metoda je koja je također jednostavna i jeftina, a ukljuĉuje disperziju grafita u organskom otapalu ili uz prisustvo surfaktanta, zatim raslojavanje pomoću ultrazvuka i centrifugalno izdvajanje disperziranog grafena. Ova metoda omoguĉuje masovniju proizvodnju i praktiĉna je, ali njeni nedostaci su dugotrajnost, velika vjerojatnost oneĉišćenja grafena i moguća strukturna oštećenja. Redukcija GO-a je metoda koja se obiĉno koristi za dobivanje grafena za primjenu u elektrokemiji i ovaj grafen obiĉno obiluje strukturnim defektima, a ponekad nije do kraja reduciran pa sadrŹi razliĉite kisikove funkcionalne skupine vezane na grafenski list. Kao polazna sirovina koristi se grafit koji se pomoću jakih oksidacijskih sredstava oksidira, nakon ĉega je olakšano raslojavanje pomoću ultrazvuka. Dobije se disperzirani GO koji je sada potrebno reducirati kako bi dobili grafen. Ova metoda je praktiĉna i ovisno o potrebi omoguĉuje razliĉite naĉine oksidacije i redukcije. Međutim, za primjenu i istraŹivanja u elektrokemiji idealno je dobivanje grafena pomoću kemijske depozicije para (CVD), zbog dobre produktivnosti metode, visoke kvalitete grafena, kontrole procesa i upravljanja strukturom grafena. Naravno ova metoda je zahtjevna i vrlo skupa, a proces dobivanja se odvija u posebnim uvjetima, na temperaturi od 1000 °C, u atmosferi CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> pri ĉemu dolazi do nukleacije i rasta kristalnog grafenskog sloja na pogodnom nosaĉu [1].

IstraŹivanjem grafena, te uz razliĉite metode dobivanja, otkrivena su i vrlo zanimljiva svojstva GO-a, koja proizlaze iz razliĉitih funkcionalnih skupina vezanih na površinu grafena. Tako je razvijen velik broj metoda za dobivanje GO-a odnosno kemijski (ili elektrokemijski) modificiranog grafena.

### 2.3. GRAFEN OKSID I NJEGOVO DOBIVANJE

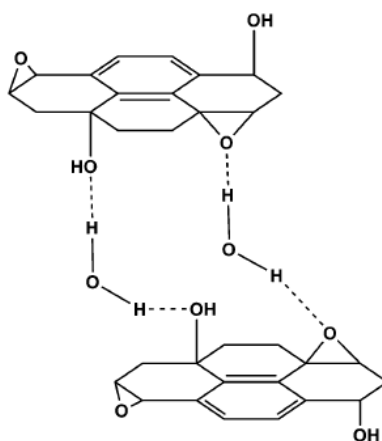
GO je definiran kao monosloj grafita (grafen) s nasumično raspoređenim aromatskim područjima ( $sp^2$  hibridizacija) i oksidiranim tj. alifatskim područjima ( $sp^3$  hibridizacija) gdje su na C atome vezane hidroksilne, epoksidne, karbonilne i karboksilne skupine. Epoksidne i hidroksilne skupine vezane su iznad i ispod ravnine grafenskog sloja, dok su karboksilne vezane pretežito na krajevima sloja, kako je prikazano na slici 2.5 [3]. Tijekom više godina istraživanja GO-a predlagane su različite strukture ovog spoja, kako bi se objasnila njegova svojstva i kemijska reaktivnost. Međutim i dan danas nije u potpunosti jasna i precizirana njegova struktura zahvaljujući kompleksnosti tog spoja i činjenici da je gotovo svaki uzorak tog materijala različit, ovisno kojom je metodom dobiven. Uz to ovaj spoj ima amorfni i bertolitni karakter (nestehiometrijski odnos atoma unutar spoja), zbog čega je karakterizacija GO-a uvelike otežana. Unatoč tome, najčešće korišteni i najpoznatiji strukturni model je Lerf-Klinowski model (**Slika 2.5**) [6].



**Slika 2.5.** Lerf-Klinowski strukturni model grafen oksida.



Tijekom povijesti istraživanja strukture GO-a dobivenog različitim metodama, predlagani su različiti modeli pa čak i oni temeljeni na pravilnoj kristalnoj građi. Tako Hoffmanov i Holstov model predstavlja pravilnu  $sp^2$  hibridiziranu strukturu s epoksidnim skupinama ispod i iznad ravnine C atoma, uz molekulsku formulu spoja  $C_2O$ . Zatim Ruess uvodi u strukturu i hidroksilne skupine i pretpostavlja  $sp^3$  hibridizaciju grafen oksida. Nakon još nekoliko predloženih struktura istraživači Lerf i Klinowski objavljuju svoja istraživanja i predlažu danas općeprihvaćenu strukturu GO-a. Oni su dokazali i da se karboksilne skupine nalaze uglavnom na periferiji grafenskog sloja i u mnogo manjem udjelu od epoksidnih i hidroksilnih skupina. Također su ukazali na vrlo snažne interakcije između GO-a i vode odnosno stvaranje vodikovih veza (**Slika 2.6**) [6].



**Slika 2.6.** Vodikove veze između vode i grafenskih listova.

GO uglavnom nastaje disperziranjem oksidiranog grafita u raznim otapalima i zatim raslojavanjem pomoću ultrazvuka do jednog ili nekoliko slojeva, ali do nastajanja može doći i iz čistog grafena i to spontanom oksidacijom na zraku. Kako je grafit polazna sirovina za njegovo dobivanje, istraživanja vezana za GO sežu dublje u povijest. Tako je još 1859. g. britanski kemičar Brodie proučavao strukturu i reaktivnost grafita i izlagao ga jakim oksidacijskim sredstvima. On je dodavao kalijev klorat ( $KClO_3$ ) u disperziju grafita u koncentriranoj dušičnoj kiselini ( $HNO_3$ ) i zaključio je da se nastali spoj sastoji od C, H i O atoma u određenim omjerima. Nakon njega, oko 40 godina poslije, L. Staudenmaier uz  $HNO_3$  koristi i sumpornu kiselinu ( $H_2SO_4$ ), te u otopinu grafita, u smjesi navedenih kiselina, dodaje  $KClO_3$ . Time postiže još jače oksidacijske uvjete, ali sličan

stupanj oksidacije kao i Brodie uz omjer C:O atoma oko 2:1. Zatim, oko 60 godina nakon Staudenmaiera, Hummers i Offeman razvijaju nešto drukčiju metodu oksidacije grafita pomoću kalijevog permanganata ( $\text{KMnO}_4$ ), natrijevog nitrata ( $\text{NaNO}_3$ ) i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i dobivaju opet sličan stupanj oksidacije. Ove tri metode su prvi načini dobivanja grafit oksida, a tek kasnije je nastala ideja raslojavanja ovakve strukture i dobivanja GO-a. Danas je poznato da se produkti iz ove tri metode zapravo dosta razlikuju i to ne toliko zbog različitih oksidacijskih sredstava, nego zbog različitih uvjeta provedbe reakcije i različitog grafita koji se koristi kao polazni materijal [6].

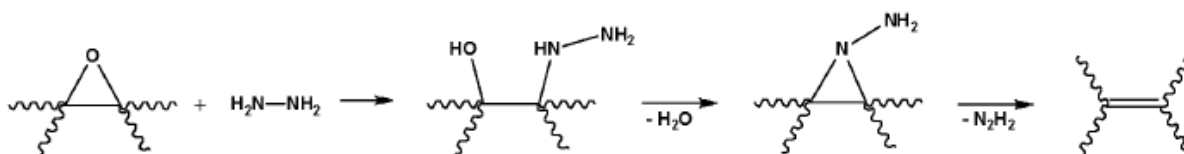
Grafit koji se najčešće koristi u kemiji, pa tako i za oksidaciju u proizvodnji grafit oksida, jest grafit u obliku pahuljica (*flake graphite*), a javlja se u prirodi kao čisti mineral, ali obično se dodatno pročisti od različitih heteroatomnih nečistoća. Zbog svog prirodnog porijekla ovaj grafit obiluje strukturnim defektima, što je poželjno i olakšava proces oksidacije, ali s druge strane to uzrokuje poteškoće pri razumijevanju samog procesa oksidacije grafita i danas je taj mehanizam nažalost nepoznanica. Oksidansi koji se koriste u navedenim metodama su vrlo agresivna oksidacijska sredstva, a kada oksidiraju grafitne slojeve uzrokuju ekspanziju grafita, tj. povećanje udaljenosti između susjednih slojeva i do 3 puta. Dušična kiselina je vrlo često oksidacijsko sredstvo i poznato je njeno agresivno djelovanje na ugljikove nanocijevi (CNT) i općenito na aromatske ugljikove spojeve. Ova reakcija uzrokuje stvaranje različitih oksidnih skupina na ugljikovim spojevima, kao što su karboksilne i karbonilne skupine, također oksidacija s  $\text{HNO}_3$  rezultira oslobađanjem otrovnih plinova dušikova dioksida ( $\text{NO}_2$ ) i didušikova tetraoksida ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), koji su prepoznatljivi po žutom obojenju. Sumporna kiselina uzrokuje još jače oksidacijske uvjete, ali postoji mogućnost zaostajanja sulfata na oksidiranom grafitu. Zatim,  $\text{KClO}_3$  je još jedan vrlo agresivan reagens, koji se koristi u eksplozivnim sredstvima i jedno je od najjačih oksidacijskih sredstava, a u ovim reakcijama uzrokuje oslobađanje vrlo otrovnog klorovog dioksida ( $\text{ClO}_2$ ) ili iperita. U slučaju Hummersove i Offemanove metode koristi se  $\text{KMnO}_4$ , čije se oksidacijsko djelovanje pojačava uz prisustvo  $\text{NaNO}_3$ , a uz  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  prelazi u dimanganov heptoksid ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), koji je vrlo nestabilan i puno reaktivniji od permanganata. Osim ovih oksidacijskih sredstava mogu se koristiti i neki drugi reagensi kao što je Jonesov reagens,  $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (otopina kromova trioksida,  $\text{CrO}_3$ , u razrijeđenoj  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), koji se često koristi za stvaranje ekspanziranog grafita ili GIC materijala (interkalirani grafitni

spoj). Takav grafit je samo djelomično oksidiran, a udaljenost između susjednih slojeva je povećana na 0,6 do 1,2 nm [3,6].

Kada se govori o kemijskoj reaktivnosti GO-a obično se pravi podjela na reakcije redukcije (uklanjanje oksidnih skupina s GO-a) i reakcije funkcionalizacije (vezanje različitih funkcionalnih skupina na GO). GO je kao i grafit oksid zapravo električni izolator, jer za razliku od čistog grafena ili grafita, kod GO-a nemamo  $sp^2$  hibridiziranu strukturu. Naime,  $sp^2$  hibridizirana struktura, odnosno slobodni  $\pi$ -elektroni, su zaslužni za dobru električnu vodljivost kod grafena, ali kod oksidiranog grafena vezane skupine su zauzele upravo slobodne  $\pi$ -elektrone. Stoga je jedna od najčešćih reakcija GO-a, reakcija redukcije odnosno dobivanje reduciranog grafen oksida koji je po svojstvima vrlo sličan čistom grafenu. Kojom god metodom dobili reducirani GO provodi se karakterizacija dobivenog GO-a, odnosno određuju se svojstva i uspoređuju sa svojstvima čistog grafena [6].

### 2.3.1. Redukcija grafen oksida

Redukcija GO-a provodi se kemijskim, termičkim ili elektrokemijskim putem, ovisno o potrebi i željenim svojstvima produkta. Ako se redukcija provodi kemijskim putem najčešće se koristi hidrazin ( $N_2H_4$ ) kao reducens (**Slika 2.7**). Većina redukcijskih sredstava reagira s vodom, ali kod hidrazina nema te pojave i zato je dobar kao reducens za GO dispergirani u vodi. Ako se redukcija provodi s nekim vrlo jakim reducensima poput litij-aluminijevog hidrida (LAH) lako dolazi do neželjene reakcije reducensa s otapalom korištenim za disperziju GO-a. Negativni efekt koji se može pojaviti pri redukciji s hidrazinom, nakon uklanjanja epoksidnih skupina, jest vezanje različitih dušikovih skupina (npr. amino skupina) na C atom i stvaranje C–N veza (**Slika 2.7**) [6].



**Slika 2.7.** Predloženi mehanizam uklanjanja epoksidnih skupina s grafen oksida.

Natrijev borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) se također pokazao kao dobar reducens, a pretpostavlja se da najefikasnije uklanja karbonilne skupine, a puno teže karboksilne, epoksidne i hidroksilne skupine. Nedostatak  $\text{NaBH}_4$  kao reducensa jest hidroliza, ali utjecaj je zanemariv jer je kinetika hidrolize vrlo spora. Ostala redukcijska sredstva, koja se mogu koristiti za redukciju GO-a, kao npr. hidrokinon, plinoviti vodik i jako bazične otopine uglavnom daju lošije rezultate [6].

Zbog jednostavnosti, kemijska redukcija je najčešći način uklanjanja oksidnih skupina s GO-a, ali to se može provesti i termičkim putem. Na taj način se zagrijavanjem GO-a na visokim temperaturama do  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  istiskuju vezane skupine u obliku ugljikovih oksida ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) i vode. Pri tome dolazi istovremeno i do raslojavanja (jer je većina slojeva GO-a povezana u 3D strukturu), jer nastajanjem plinovitih oksida između slojeva stvara se jako visok tlak i do  $130\text{ MPa}$ , a procijenjeno je da je za razdvajanje 2 sloja GO-a dovoljan tlak od samo  $2,5\text{ MPa}$ . Zbog toga ovako reduciran GO ima previše strukturnih defekata i oštećenja što se odražava na električna i mehanička svojstva [6].

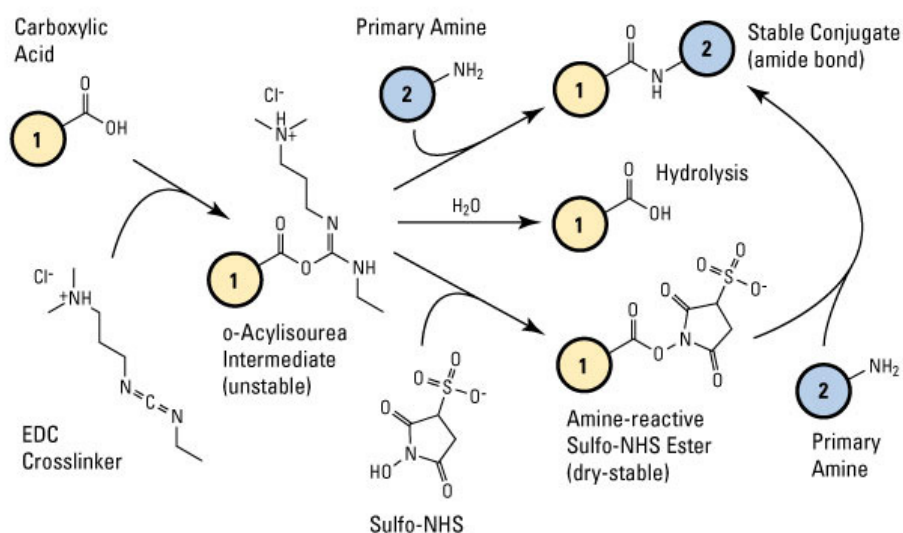
Posljednja metoda redukcije GO-a jest elektrokemijska metoda. Ovdje se GO mora presvući slojem metalnih nanočestica i nanijeti na odgovarajući nosač (staklo, plastika i sl.). Ovako pripremljen GO predstavlja elektrodu na kojoj će se odvijati reakcija redukcije u  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  puferu, a cijeli proces se može pratiti linearnom voltametrijom. Ova metoda daje dobre rezultate u smislu kvalitete produkta, ali količine produkta su ograničene, tj. metoda nije isplativa za industrijsku proizvodnju reduciranog GO-a odnosno grafena [6].

### **2.3.2. Funkcionalizacija grafen oksida**

U drugom tipu reakcija GO-a, reakcijama kemijske funkcionalizacije, proces je obrnut, tj. vežemo željene funkcionalne skupine (bilo kovalentnim ili ne-kovalentnim vezama) na sloj GO-a. Stoga imamo reakcije funkcionalizacije na mjestima karboksilnih skupina, na mjestima epoksidnih skupina i ne-kovalentne funkcionalizacije GO-a.

Postoji jako širok raspon reakcija funkcionalizacije na mjestima karboksilnih skupina, a razlog tome je što većinu reakcija karboksilnih kiselina u organskoj kemiji možemo primijeniti i na GO-u. Najčešće se GO funkcionalizira s nukleofilnim vrstama,

kao što su amini i hidroksili, a rezultat je kovalentno vezanje funkcionalnih skupina na GO i tvorba organskih makromolekula kao što su amidi, esteri i sl. Formiranje amida i estera na mjestima karboksilnih ili hidroksilnih skupina može se postići i preko drugih aktivnih molekula kao što su derivati izocijanata s različitim alifatskim ili aromatskim skupinama. Već dulje vrijeme se proučava funkcionalizacija GO s aminima, jer kao produkt nastaje modificirani GO vrlo zanimljivih svojstava i čija je primjena moguća u optoelektronici, bioelektronici, u medicini kao nosač lijekova ili u sintezi polimernih kompozita. Jedna od poznatih reakcija funkcionalizacije GO-a, na mjestima karboksilnih skupina, jest reakcija s anilinom ( $C_6H_5NH_2$ ) uz reagente EDC i NHS. Mehanizam ove reakcije je istražen i prikazan je na slici 2.8 [6].



**Slika 2.8.** Mehanizam reakcije anilina s karboksilnim skupinama uz NHS i EDC reagente.

Kada se radi funkcionalizacija na mjestima karboksilnih skupina dolazi do modifikacije samo na rubovima GO-ovog sloja, ali funkcionalizacija na mjestima epoksidnih skupina uzrokuje promjene na baznoj ravnini GO-a. Funkcionalizacije na epoksidnim skupinama odvijaju se bez poteškoća pomoću reakcija s otvaranjem prstena (eng. – *ring-opening*), a najčešći mehanizam jest nukleofilni napad amina ili sličnih nukleofila na  $\alpha$ -C atom u sloju GO-a. Jedan od najčešćih razloga zašto se GO funkcionalizira s aminima jest što doprinose vrlo dobroj disperznosti GO-a u organskim otapalima. To je vrlo važno, jer je jedan od najvećih problema pri proučavanju ili

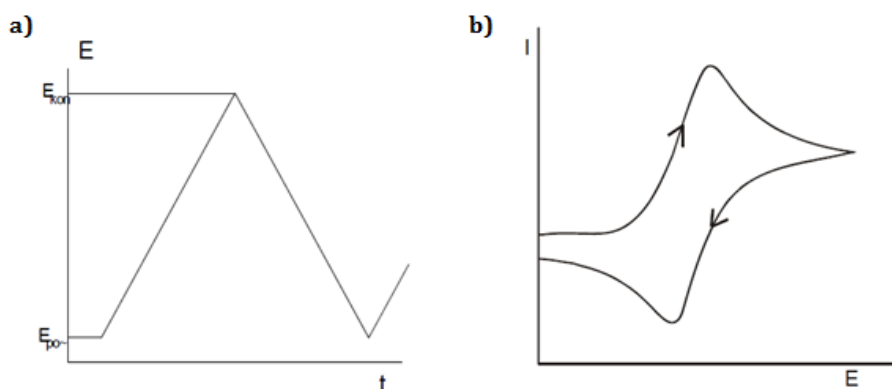
dobivanju GO i grafena, njihova agregacija i nastajanje 3D struktura, odnosno loša disperzija u otapalima. Amini rješavaju ovaj problem tako što se, kad su već vezani na površini grafenskog sloja, povezuju u polimerne lance i tako smanjuju interakcije između pojedinih slojeva i stabiliziraju disperziju [6].

Osim vezanjem skupina kovalentnim vezama, funkcionalizacija se može provesti i vezanjem ne-kovalentnim vezama. To podrazumijeva slabe veze nastale preklapanjem nehibridiziranih p-orbitala ili slabe van der Waalsove veze na mjestima gdje nije došlo do oksidacije GO-a, tj. na mjestima gdje se zadržala  $sp^2$  hibridizacija. Zbog toga se obično provodi kemijska ili termalna redukcija GO-a, kako bi dobili materijal što više sličan grafenu. Ovako reducirani GO može se vrlo lako funkcionalizirati ne-kovalentnim vezanjem željenih skupina, a postoji mogućnost i funkcionalizacije putem fizikalne adsorpcije [6].

## 2.4. METODE ISPITIVANJA

### 2.4.1. Ciklička voltametrija

Voltometriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltometriju otkrili su 1938. g. Matheson i Nichols, a teorijski opisali Randles i Ševčík. Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda u kojoj je signal pobude linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala (**Slika 2.9**). Otuda potječe i naziv voltametrijia kao skraćenica volt-amper-metrija [4].



**Slika 2.9. a) signal pobude i b) signal odziva u cikličkoj voltametrijii.**

U cikličkoj voltametriji je osnovni princip da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala,  $E_{poč}$ , do konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i natrag (**Slika 2.9a**). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude jest elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal,  $I-E$ , krivulja (**Slika 2.9b**). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije [4].

Vrijednost potencijala u vremenu primjene signala dana je sljedećim izrazom:

$$E = E_{poč} - v \cdot t$$

Povratna promjena potencijala u vremenu definirana je jednadžbom:

$$E = E_{poč} - v' \cdot t$$

gdje je  $v'$  obično iste vrijednosti kao  $v$ .

Modificirana jednadžba uzima u obzir i kapacitivni efekt na granici elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine, te glasi:

$$E = E_{poč} - v' \cdot t + R \cdot (i_f + i_c)$$

Najjednostavnija elektrodna reakcija odvija se u dva stupnja:

- difuzija reaktanata do elektrode
- prijenos naboja na površini elektrode [4].

Ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve koji međusobno utječu na oblik  $I-E$  krivulje, a to su:

- adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode
- kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja
- nastajanje nove faze na površini elektrode [4].

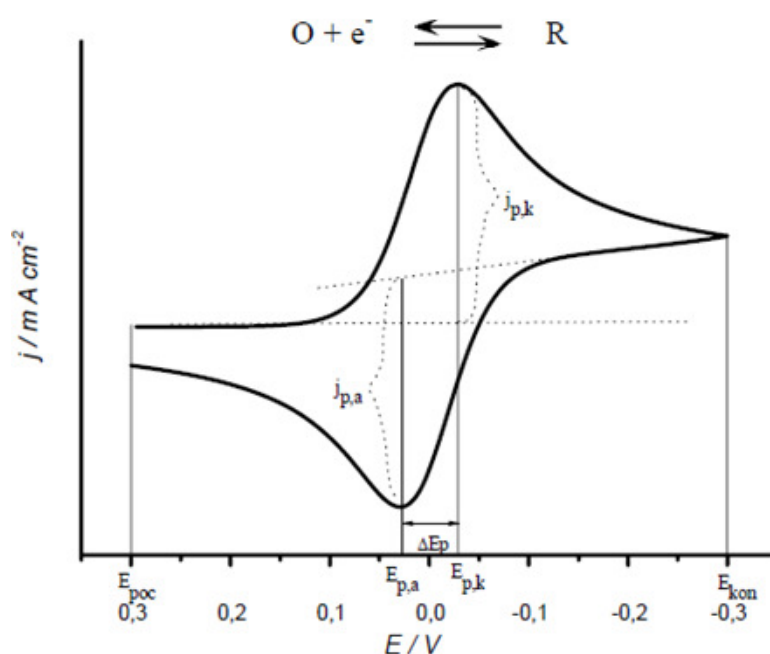
Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

- prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom za reverzibilan proces. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.

– prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku, te je riječ o ireverzibilnom procesu.

– za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam kvazireverzibilan proces [4].

Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram. Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija (**Slika 2.10**). Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije [O] i [R] pokoravaju Nernstovoj jednadžbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod procesa oksidacije na početku, tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava, kroz ćeliju protječe samo osnovna struja [4].



**Slika 2.10.** Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces.



Pozitiviziranjem potencijala elektrode raste brzina reakcije oksidacije i počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju te na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva tada ima maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva te stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha. Nakon što je postignut konačni potencijal,  $E_{kon}$ , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativizirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim negativiziranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije i pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiziranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Omjer struja, tj. odnos visine katodnog i anodnog vala cikličkog voltamograma, za reverzibilni elektrodni proces, uz uvjet da su obje vrste redoks-sustava (O i R) stabilne i topive u korištenom otapalu, daje jedan od kriterija za nesmetani reverzibilni prijenos naboja [4].

Ciklička voltametrija upotrebljava se i za proučavanje adsorbiranih tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono i višemolekularnih slojeva (najčešće polimernih). Rezultirajući ciklički voltamogram predstavlja "površinski val". Karakteristika površinskih reakcija je da visina strujnog vrha ovisi linearno o brzini promjene potencijala,  $v$ , te da su potencijali strujnih vrhova, tj. oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma, identični za idealni slučaj. To znači brzi prijenos elektrona, a  $\Delta E_p=0$  (**Slika 2.10**). U slučaju sporijeg prijenosa naboja u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova [4].

## 2.4.2. EQCN – Elektrokemijska kvarc-kristalna nanovaga

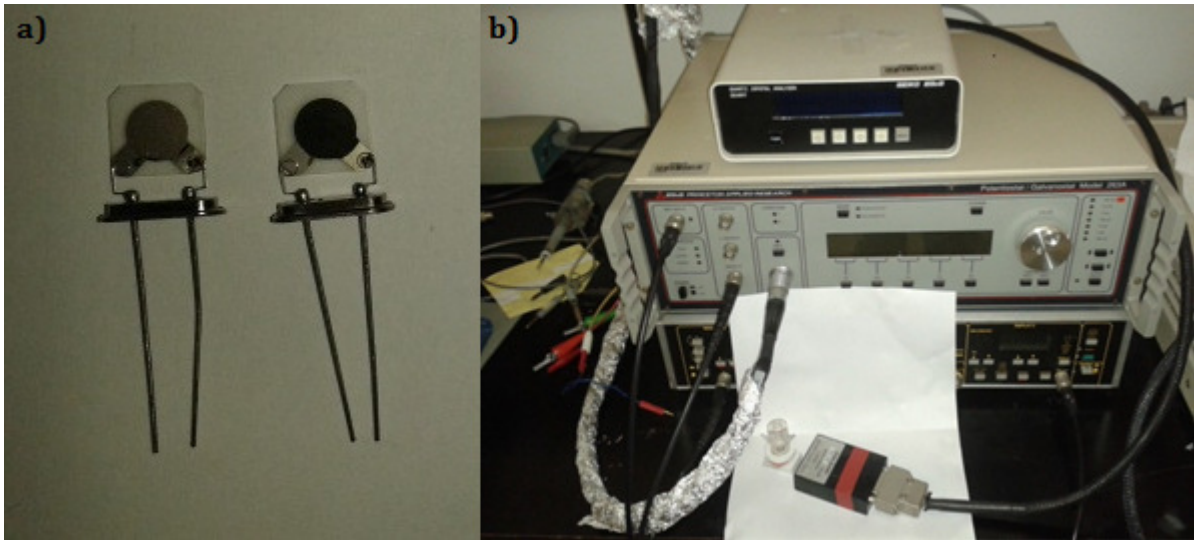
Elektrokemijska kvarc-kristalna nanovaga (Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance, EQCN) (Slika 2.11) služi za mjerenje malih promjena mase na elektrodama te se tako mogu detektirati promjene mase reda veličine 1 ng. Ova metoda se temelji na obrnutom piezoelektričnom efektu, do kojeg dolazi prilikom primjene izmjenične električne struje na elektrode između kojih se nalazi tanka pločica piezoelektričnog materijala. Taj materijal je najčešće kristal kvarca, ali se mogu koristiti i drugi materijali. U kristalnoj rešetki se javlja mehaničko titranje, koje je stabilno samo kod prirodne rezonantne frekvencije kristala kvarca. Kod te frekvencije, impedancija prema naponu pobude je mala. Ako je na kristal spojen povratni signal, tada se može odrediti rezonantna frekvencija. Prilikom promjene mase na površini kvarc-kristalne nanovage, dolazi i do promjene rezonantne frekvencije kristala kvarca. Preciznost takvog određivanja je vrlo velika s obzirom da se mogu pratiti promjene frekvencije od 0.1 Hz. Za određivanje mase iz rezonantne frekvencije koristi se Sauerbreyeva jednadžba:

$$\Delta f = -\frac{C_f \Delta m}{A}$$

gdje je  $C_f$  osjetljivost vage, a  $A$  je površina elektrode [4].

Osjetljivost vage ovisi o frekvenciji kristala kvarca prije promjene mase, o gustoći kvarca i modulu smičnosti kvarca. Osjetljivost vage se određuje kalibracijom, odnosno depozicijom srebra ili nekog drugog metala. Mjerenje ima veću osjetljivost ukoliko je frekvencija prije promjene mase veća. Osnovna frekvencija kristala kvarca ovisi o debljini kristala kvarca, što je kristal tanji, to je frekvencija veća. Kako bi mjerenje bilo dobro provedeno, potrebno je masu nanijeti jednoliko na elektrodu, a masa nanesenog uzorka ne smije prelaziti 2% mase kristala kvarca. Prilikom stavljanja kristala sa zraka u otopinu, dolazi do promjene frekvencije [4].

Mjerenjem rezultirajuće frekvencije, moguće je pratiti nanogramske promjene mase na površini elektrode što omogućuje simultano određivanje promjena u masi i čini EQCN prikladnom tehnikom za istraživanje fenomena koji se događaju na granici faza elektroda–elektrolit. Upravo zbog iznimne mogućnosti praćenja minimalnih promjena mase, elektrokemijska kvarc-kristalna nanovaga ima jako široku primjenu [4].



**Slika 2.11. a) EQCN elektrode b) aparatura za provođenje eksperimenta s EQCN.**

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Sve potrebne otopine su pripravljene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode ( $\text{reH}_2\text{O}$ ). Korištene kemikalije navedene su u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Popis korištenih kemikalija i proizvođači.

<b>Kemikalije</b>	<b>Proizvođač i država proizvodnje</b>
Grafit	Čisti prirodni grafit ( <i>flake graphite</i> )
Grafit oksid	Priređen kemijskim putem u laboratoriju
Grafen oksid	Priređen kemijskim putem u laboratoriju
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Lach-Ner, Češka
$\text{HNO}_3$	Sigma-Aldrich, Njemačka
$\text{KClO}_4$	Lach-Ner, Češka
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Alkaloid, Makedonija
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	Kemika, Hrvatska
EDC [N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride]	Sigma-Aldrich, Njemačka
NHS [N-Hydroxysuccinimide]	Sigma-Aldrich, Njemačka
Anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )	Sigma-Aldrich, Njemačka
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Kemika, Hrvatska
$\text{CH}_3\text{OH}$	Alkaloid, Makedonija

### 3.2. SINTEZA GRAFEN OKSIDA

Za dobivanje GO-a korištena je Staudenmaier metoda u kojoj je polazna sirovina prirodni grafit u pahuljicama (*flake graphite*). Iz prirodnog grafita oksidacijom se dobiva grafit oksid, a raslojavanjem grafit oksida dobiju se listići GO-a. Osnovni dijelovi aparature za dobivanje grafita oksida su (**Slika 3.1**):

- Trogrla tikvica
- Büchnerov lijevak
- Magnetna miješalica
- Vodena sisaljka
- Termometar
- Filtar papir



**Slika 3.1.** Kemijska priprava grafita oksida.

U trogrlu tikvicu s okruglim dnom stavljeno je 45 mL 65%-tne  $\text{HNO}_3$  i 87,5 mL 95-98%-tne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na temperaturi od  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , zatim je dodano 5 g grafita uz miješanje kako bi osigurali homogenost smjese.  $\text{KClO}_3$  se dodaje u količini od 55 g i to postepeno tijekom 15 minuta miješanja, održavajući temperaturu na  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon otapanja cijele količine  $\text{KClO}_3$ , tikvica se zabrtvi i ostavi na miješanju sljedećih 96 sati na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa pomiješa se s 5 L  $\text{reH}_2\text{O}$  i filtrira se, pri čemu se dodatno ispiru s 5%-tnom  $\text{HCl}$ , a zatim i s  $\text{reH}_2\text{O}$  do  $\text{pH} = 7$ . Kao filtarski kolač dobije se grafit oksid, koji se redispergira u  $\text{reH}_2\text{O}$ , a zatim stavlja u ultrazvučnu kupelj na 2 sata gdje dolazi do

raslojavanja grafit oksida na GO. Dobivena suspenzija se centrifugira na 4000 rpm, 3 puta kako bi se odvojila homogena suspenzija monoslojeva GO-a od zaostalog ili aglomeriranog grafit oksida. Odvajanjem disperzije od taloga, nakon centrifuge, dobije se dovoljno raslojen grafit oksid odnosno GO, koji se dodatno pročišćava od anorganskih nečistoća u reH<sub>2</sub>O, pomoću dijalize kroz mikroporoznu membranu tijekom 7 dana. Ovako je dobiven dovoljno čist GO, u koncentraciji od 0,3 – 0,4 mg/mL, za daljnja elektrokemijska ispitivanja.

### 3.3. PRIPREMA ELEKTRODA I FUNKCIONALIZACIJA GO-a

Za elektrokemijska ispitivanja modificiranog GO pripremljene su 4 vrste elektroda. Kao podloga korištena je zlatom prevučena kvarcna elektroda (Au-elektroda) (**Slika 2.11a**). GO je funkcionaliziran s anilinom (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, AN), s i bez reagensa (katalizatora) NHS-EDC te naknadnim ispiranjem sloja GO-a s reH<sub>2</sub>O ili s metanolom (MeOH). Time dolazi do vezanja anilina na površinu GO-a bilo kovalentnim vezama ili adsorpcijom.

Pripremljene su sljedeće **Au/GO/AN** elektrode (zlato/grafen oksid/anilin):

1. Au/GO/AN, bez NHS-EDC reagensa, ispran s MeOH.
2. Au/GO/AN, bez NHS-EDC reagensa, ispran s reH<sub>2</sub>O.
3. Au/GO/AN, uz NHS-EDC reagens, ispran s MeOH.
4. Au/GO/AN, uz NHS-EDC reagens, ispran s reH<sub>2</sub>O.

GO je pažljivo dodavan nakapavanjem, kako bi pokrili cijelu površinu zlata, u količini od 100 µL pomoću automatske pipete. Nakon toga elektroda je stavljena na sušenje 2 sata pod IR lampom. Kako bi deponirali anilin na površinu GO-a, tj. funkcionalizirali GO provodi se sljedeći postupak. U slučaju elektroda **1** i **2**, elektrode se uranjaju u otopinu anilina koncentracije,  $c = 0,1$  M (pH ~ 5) i ostavljaju se oko 12 sati (preko noći). Elektrode **3** i **4** se uranjaju u otopinu pripremljenu otapanjem 2,9 mg NHS i 1,9 mg EDC u 5 mL fosfatnog pufera (pH ~ 5). U ovoj otopini elektrode ostaju 3 sata u mraku i time je provedena aktivacija karboksilnih skupina na GO-u (**Slika 2.8**). Kada su elektrode **3** i **4** aktivirane pomoću NHS-EDC reagensa, uranjaju se u 0,1 M otopinu anilina (pH ~ 5) i ostavljaju preko noći kao i prve dvije elektrode.

Nakon stajanja u anilinu elektrode je potrebno ispirati od zaostalog nevezanog anilina između listića GO-a. Elektrode **1** i **3** ispirane su s MeOH potapanjem elektroda u MeOH na 20 minuta. A elektrode **2** i **4** ispirane su pažljivo s reH<sub>2</sub>O, potapanjem elektroda na oko 45 minuta, kako ne bi došlo do skidanja slojeva GO-a s Au-elektrode. Nakon toga su elektrode spremne za elektrokemijska ispitivanja.

### 3.4. ISPITIVANJA PRIPREMLJENIH ELEKTRODA

Ispitivanje elektrokemijskih svojstava pripremljenih elektroda te količine vezanog anilina provodilo se metodama cikličke voltametrije uz simultano praćenje promjene mase na elektrodama pomoću EQCN. Kod svih ispitivanja metodom cikličke voltametrije primjenjivan je potencijal u rasponu od  $E_{\text{poč}} = -0,1$  V do  $E_{\text{kon}} = 1,0$  V, uz brzinu promjene potencijala,  $v = 50$  mV/s. Korišteni elektroliti su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 0,5$  M) i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1$  M).



**Slika 3.2.** Aparatura za elektrokemijska ispitivanja.

Osnovni dijelovi aparature (**Slika 3.2**) su:

- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- kvarc-kristalna nanovaga: SEIKO EG&G QCA 917
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija.

Sva mjerenja su provedena u sljedećem troelektrodnom sustavu:

- radna elektroda:

EQCN zlatna elektroda površine,  $A = 1,22 \text{ cm}^2$  i osjetljivosti,  $C_f = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ .

- protuelektroda:

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

- referentna elektroda:

Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zasićena kalomel elektroda (ZKE).

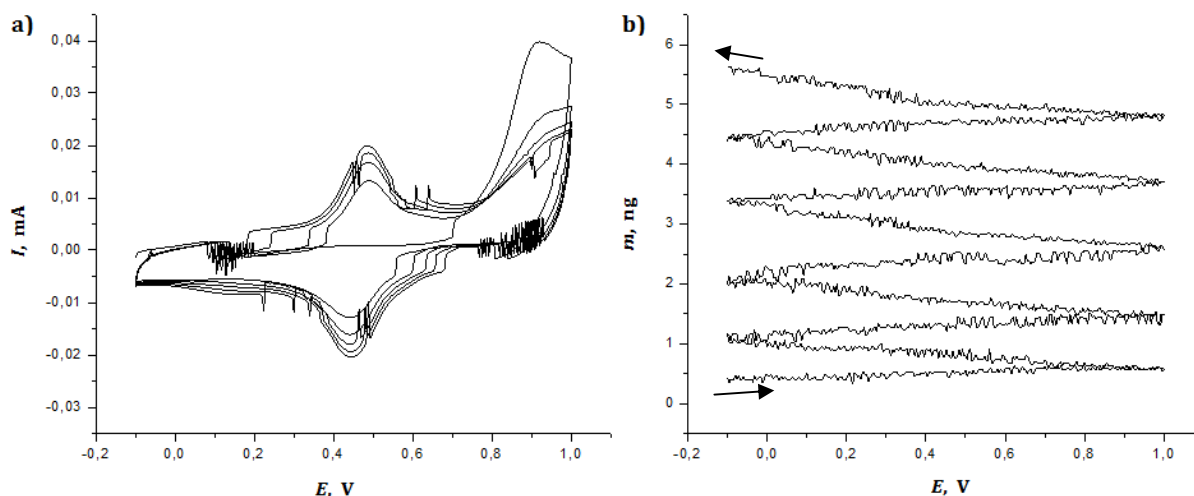


## 4. REZULTATI

### 4.1. Au/GO/AN, bez NHS-EDC, MeOH

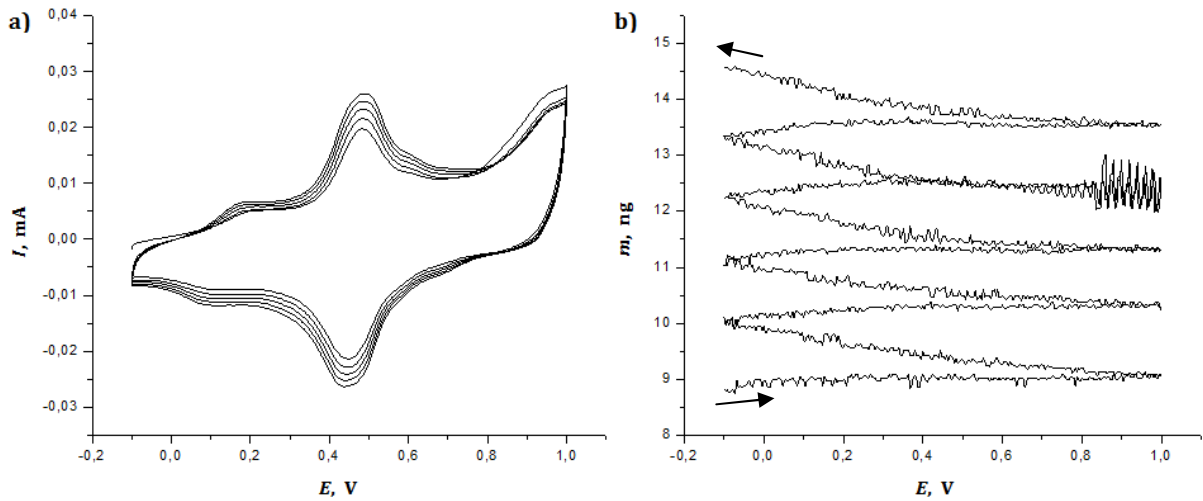
Elektroda je testirana simultano s tehnikama cikličke voltametrije i kvarc-kristalne nanovage. Kao rezultat dobivena je usporedna promjena struje i mase s potencijalom kroz ukupno 45 ciklusa. Testiranja su izvršena u području potencijala od -0,1 V do 1,0 V, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s, a korišteni elektrolit je 1 M otopina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na slici 4.1a prikazano je prvih pet ciklusa promjene potencijala. U prvom ciklusu nema struje oksidacije sve dok potencijal ne dosegne vrijednost od oko 0,8 V kad dolazi do naglog porasta struje. U sljedećim ciklusima struja na nižim potencijalima sve više raste a na potencijalima iznad 0.8 V opada. Na slici 4.1b prikazana je promjena mase i može se primijetiti kako sukcesivnim cikliranjem u navedenom području potencijala dolazi do kontinuiranog porasta mase.



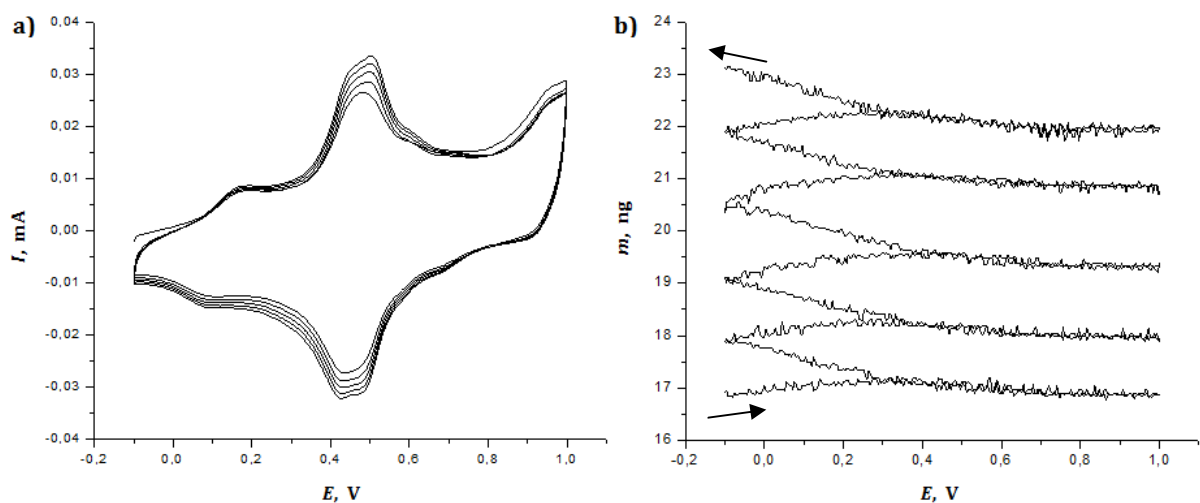
**Slika 4.1. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u prvom ispitivanju 1. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Na slici 4.2 prikazano je sljedećih pet ciklusa promjene potencijala iste elektrode, pri istim uvjetima. Također se vidi kontinuirani porast struje i mase tijekom svakog ciklusa mjerenja. Na cikličkom voltamogramu (**Slika 4.2a**) vide se dva oksidacijska strujna vrha, na oko 0,2 V i drugi puno izraženiji vrh na 0,5 V. U povratnom ciklusu vide se dva redukcijska strujna vrha na približno istim potencijalima.



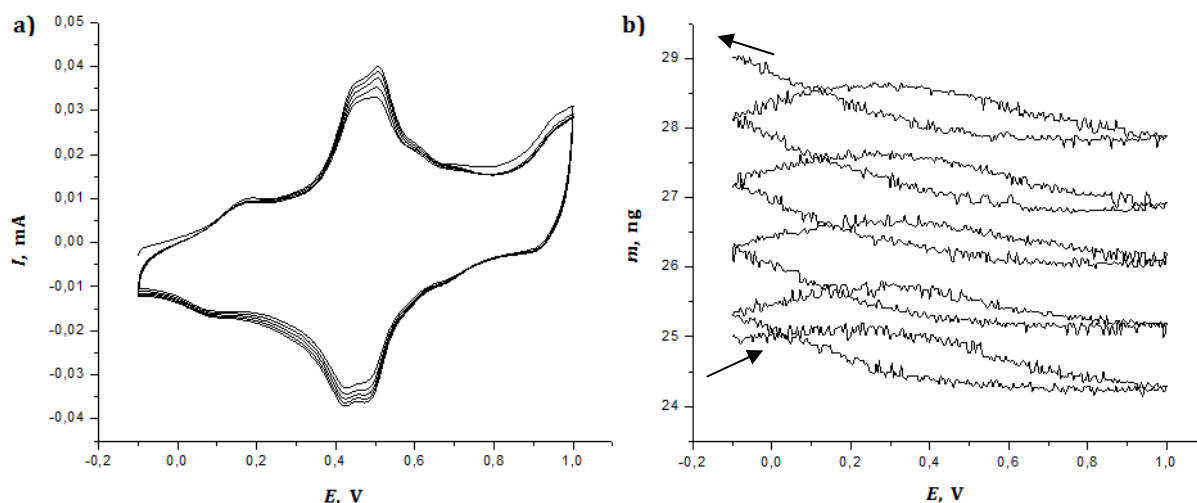
**Slika 4.2. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u drugom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U trećem mjerenju već se naziru promjene u obliku oksidacijskog strujnog vrha na voltamogramu (**Slika 4.3a**), a i kod promjene mase (**Slika 4.3b**) uočljiv je blagi pad mase na potencijalu iznad 0,4 V te ponovni rast kod 1,0 V u svakom ciklusu. Kroz sljedećih šest mjerenja ove promjene su sve izraženije. Ukupni porast mase ovdje iznosi oko 6 ng približno isto kao i u prethodnim mjerenjima.

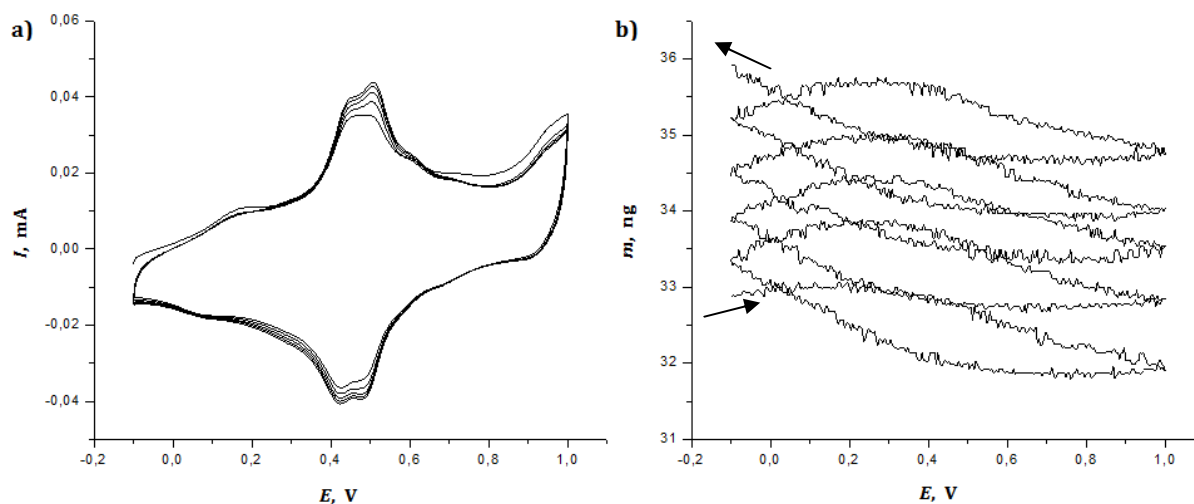


**Slika 4.3. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u trećem ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Naredna ispitivanja na ovoj elektrodi pokazuju sve veći porast struja oksidacije kroz svih pet ciklusa. U zadnjem ciklusu oksidacijski strujni vrh dosegao je oko 0,04 mA, a vidi se i cijepanje strujnog vrha na dva dijela (**Slike 4.4a i 4.5a**). Na slici 4.4b i 4.5b kod promjene mase vidi se uzastopni rast i pad mase tijekom svakog ciklusa, ali nešto manji ukupni porast mase od oko 3-4 ng za razliku od prethodnih mjerenja.

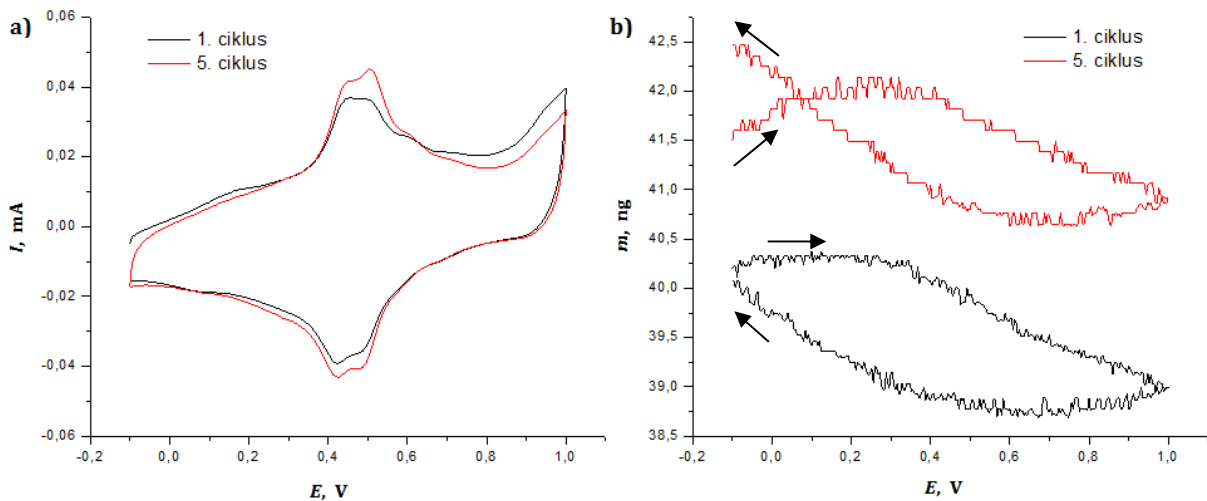


**Slika 4.4. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u četvrtom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

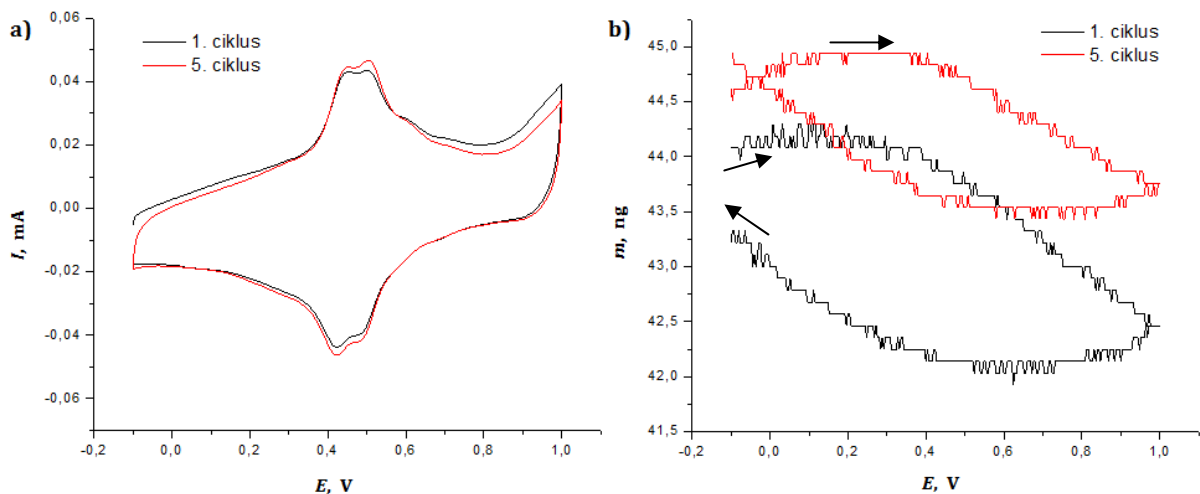


**Slika 4.5. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u petom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U šestom i sedmom ispitivanju (**Slike 4.6 i 4.7**) prikazani su samo 1. i 5. ciklusi jer je porast struja oksidacije kroz cikluse sve manji. Sukladno tome i ukupni porast mase je sve manji (oko 2 ng), ali promjene u masi u svakom pojedinom ciklusu su sve veće nego u prethodnim mjerenjima (**Slike 4.6b i 4.7b**).

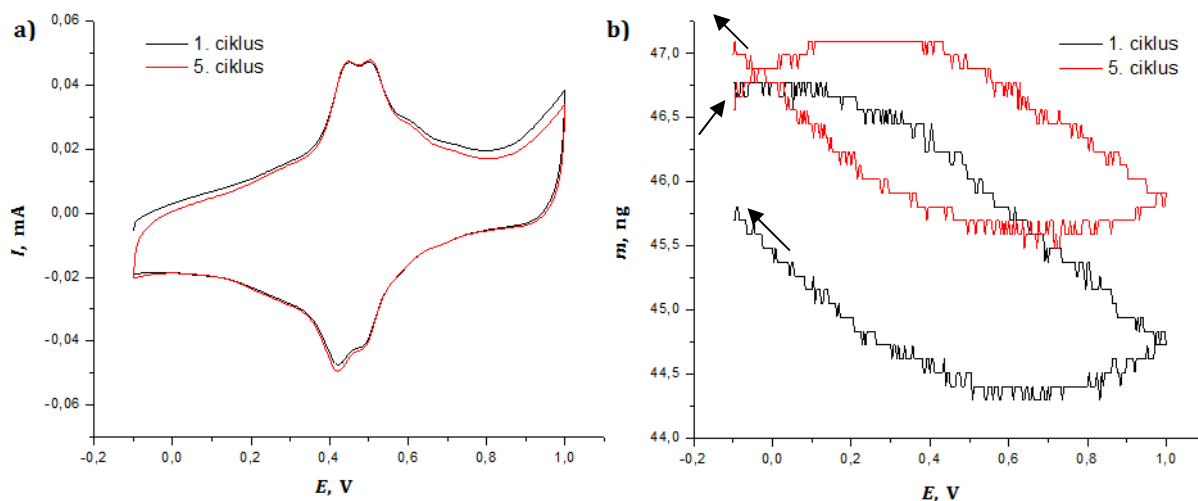


**Slika 4.6. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u šestom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

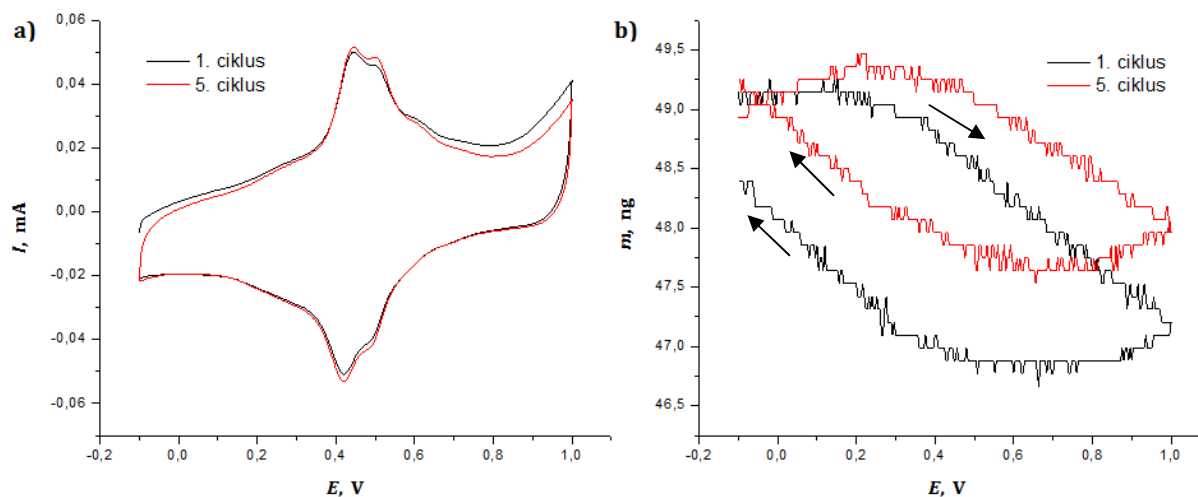


**Slika 4.7. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u sedmom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U posljednjim mjerjenjima vidi se da dolazi do sve manjih povećanja u struji oksidacije od 1. do 5. ciklusa, maksimalna struja oksidacije doseže do 0,05 mA (Slike 4.8a i 4.9a). A ukupne promjene u masi su minimalne (do 0,25 ng) (Slike 4.8b i 4.9b).



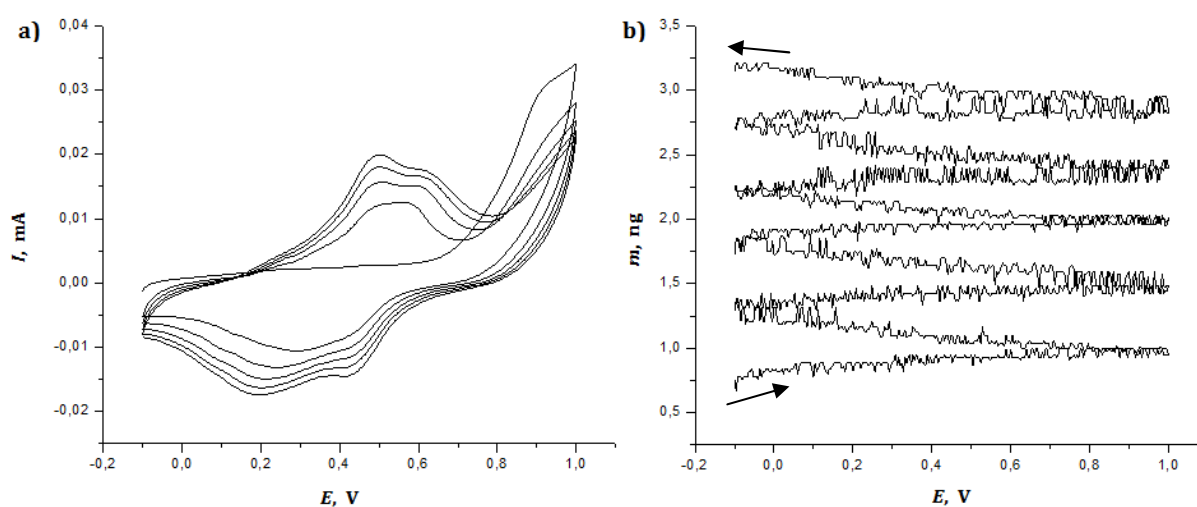
**Slika 4.8. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u osmom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.



**Slika 4.9. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u devetom ispitivanju 1. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

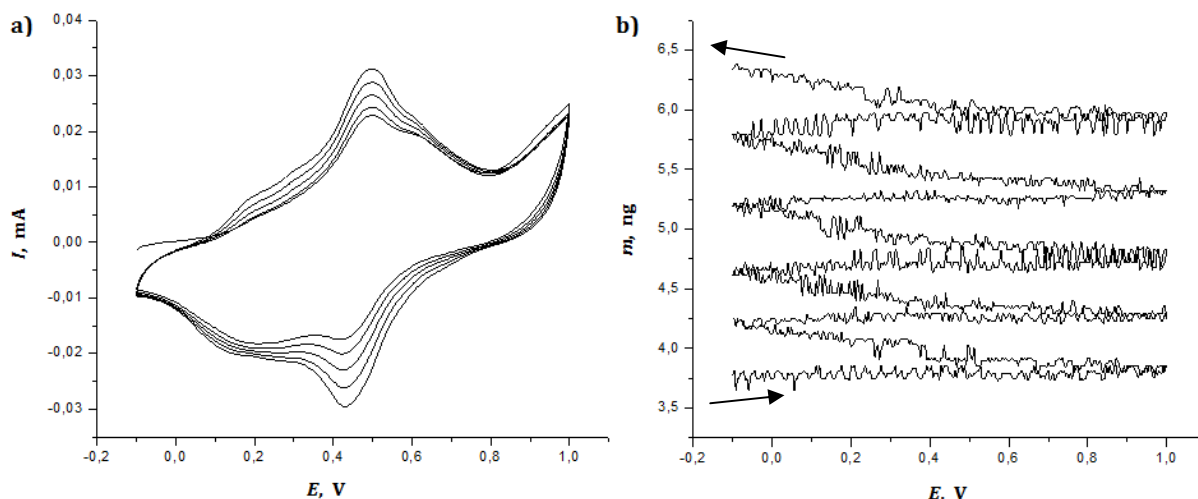
#### 4.2. Au/GO/AN, bez NHS-EDC, H<sub>2</sub>O

Slično elektrokemijsko ponašanje vidimo i kod sljedeće ispitivane elektrode, koja je ispirana s reH<sub>2</sub>O za razliku od prve koja ispirana s MeOH, a korišteni elektrolit je 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. U prvom mjerenju vidi se također nagli porast struje u prvom ciklusu na oko 0,8 V, a u ostalim ciklusima struja raste pri sve nižim potencijalima (**Slika 4.10a**). Na slici 4.10 prikazana je promjena mase i vidi se kao i kod prve elektrode kontinuirani porast mase (oko 2,5 ng).

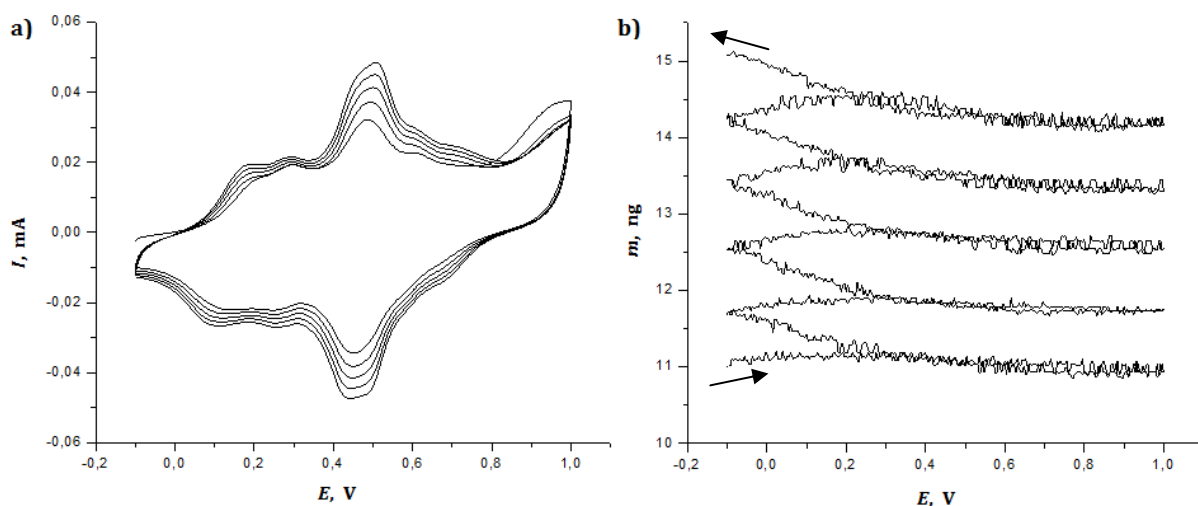


**Slika 4.10.** a) Ciklički voltamogram i b) pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u prvom ispitivanju 2. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U sljedećim mjerenjima (**Slike 4.11.** i **4.12.**) vidi se kontinuirani porast struje oksidacije koja u trećem mjerenju na strujnom vrhu iznosi 0,05 mA. Vidi se i formiranje oksidacijskih strujnih vrhova slično kao i kod prve elektrode. Također, porast mase je kontinuiran, ukupna promjena mase je do 4 ng, ali vidi se i lagani pad mase na oko 0,4 V, a zatim u povratnoj krivulji ponovni rast u svakom ciklusu (**Slike 4.11b** i **4.12b**).

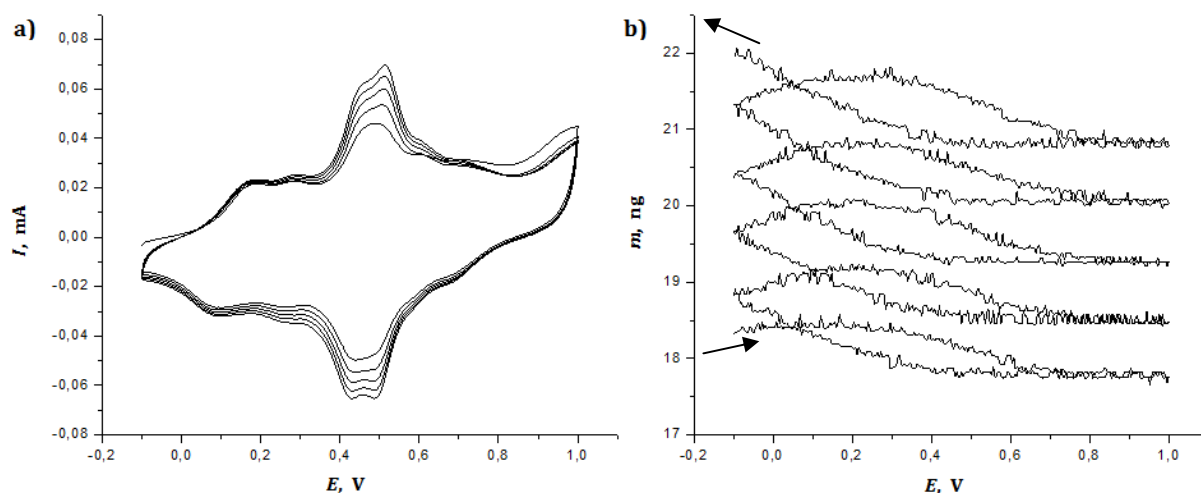


**Slika 4.11. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u drugom ispitivanju 2. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

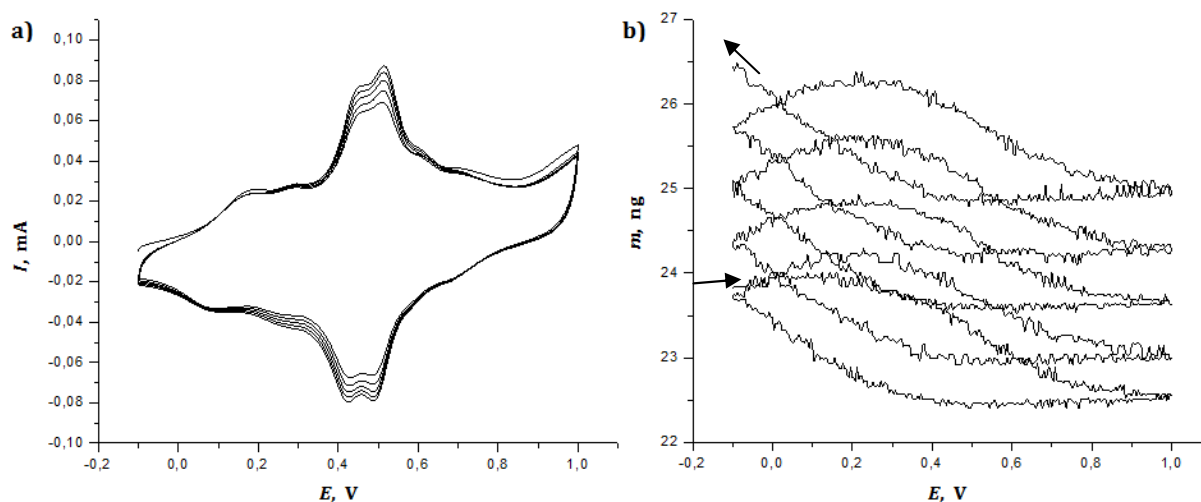


**Slika 4.12. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u trećem ispitivanju 2. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U četvrtom i petom mjerenju vidi se značajan porast struja oksidacije te karakteristično cijepanje strujnog vrha na kojem struja dostiže vrijednosti i do 0,09 mA (Slike 4.13a i 4.14a). Na slikama 4.13b i 4.14b vidi se uzastopni rast i pad mase kroz sve cikluse, a ukupni porast mase nije značajan kao kod prve elektrode, a iznosi 2-3 ng.



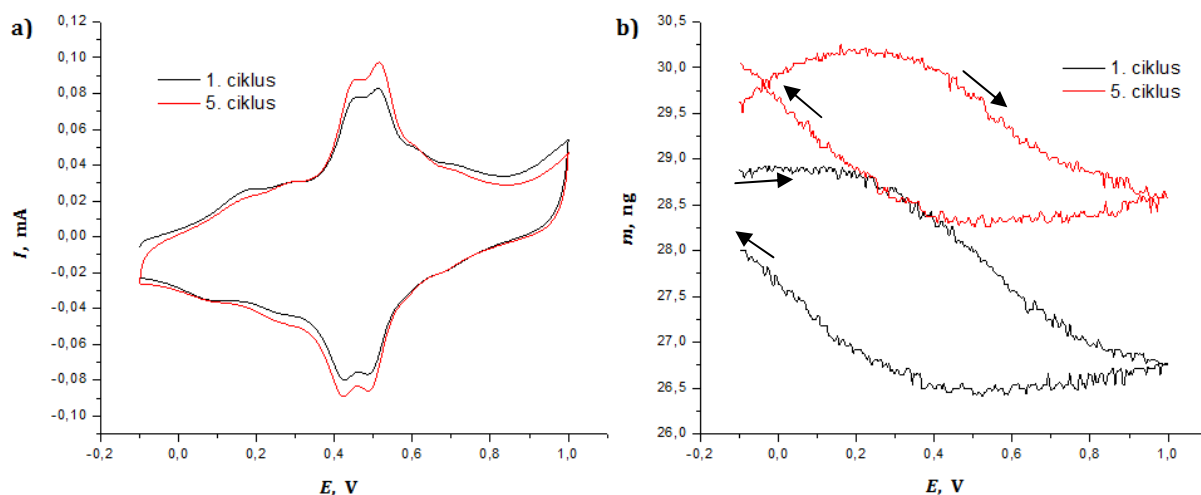
**Slika 4.13. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u četvrtom ispitivanju 2. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.



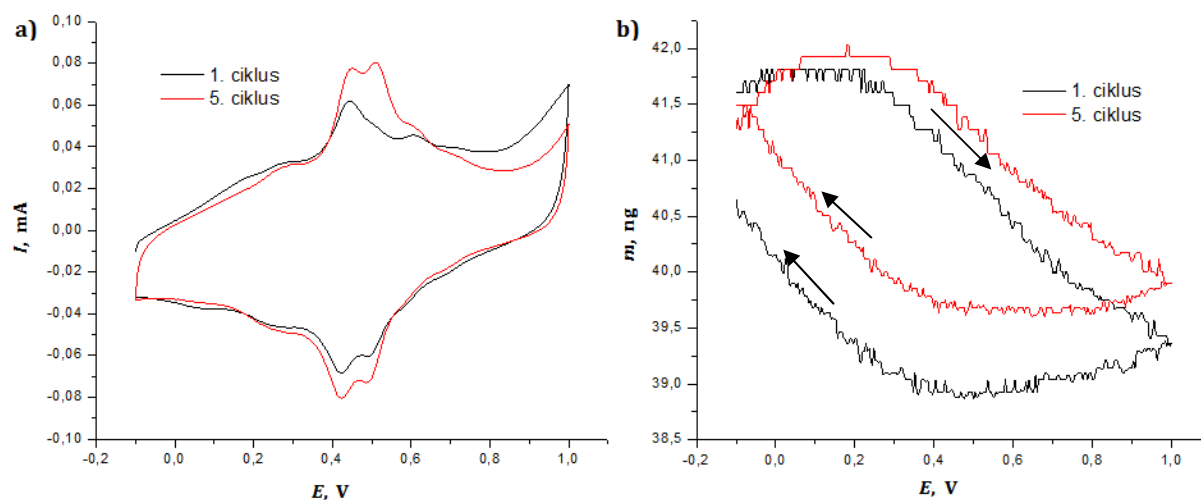
**Slika 4.14. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u petom ispitivanju 2. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Rezultati naredna dva mjerenja prikazana su slikama 4.15 i 4.16. Zbog sve manjih povećanja struja oksidacije prikazani su samo prvi i zadnji ciklus. I dalje je struja oksidacije visoka i skoro dostiže 0,1 mA (**Slike 4.15a** i **4.16a**), a uočljivo je i razvlačenje oksidacijskog strujnog vrha. Promjena mase je vrlo niska, da bi u sedmom mjerenju (**Slika 4.16b**) došlo do malog pada ukupne mase na elektrodi nakon mjerenja, za razliku od prethodnih mjerenja i prve elektrode.



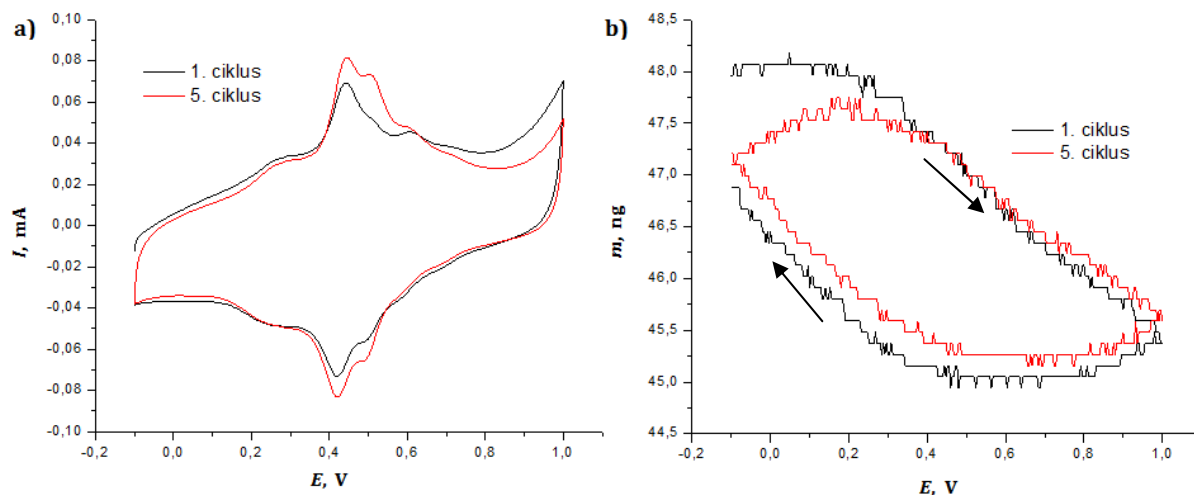


**Slika 4.15. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u šestom ispitivanju 2. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

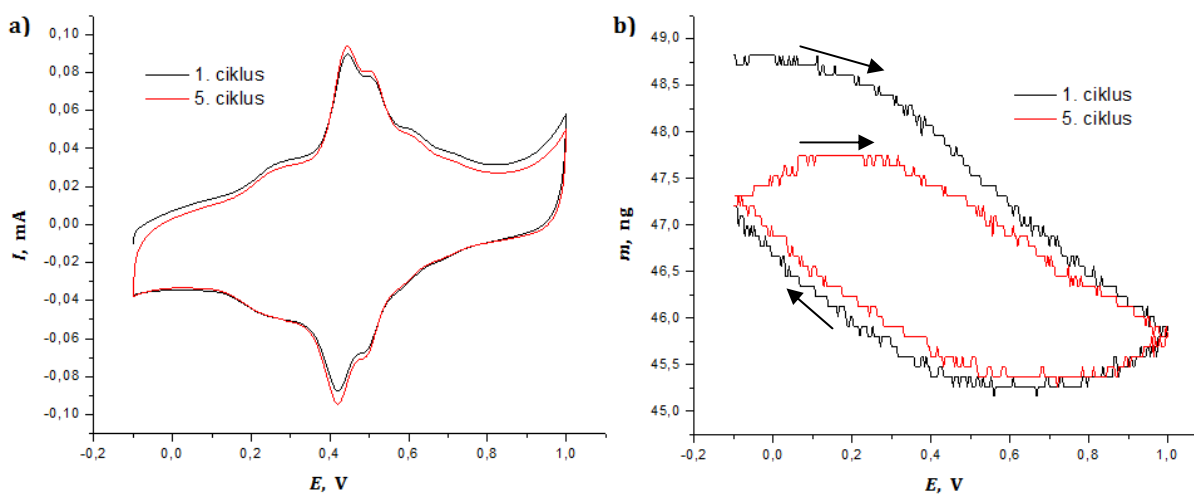


**Slika 4.16. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u sedmom ispitivanju 2. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Posljednja mjerenja pokazuju da porast struje oksidacije slabi od 1. do 5. ciklusa, a oksidacijski strujni vrhovi ostaju i dalje karakterističnog oblika s vidljivim cijepanjem vrha na dva dijela (**Slike 4.17a** i **4.18a**). Dok se kod promjene mase vidi daljnji pad mase koji kod devetog mjerenja iznosi 1,5 ng (**Slika 4.18b**).



**Slika 4.17. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u osmom ispitivanju 2. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

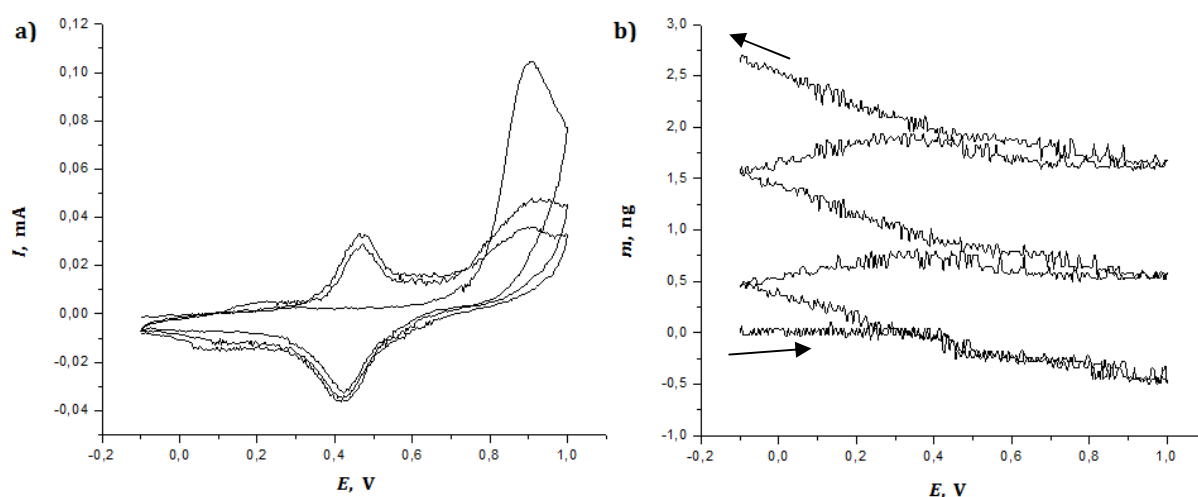


**Slika 4.18. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u devetom ispitivanju 2. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

### 4.3. Au/GO/AN, s NHS-EDC, MeOH

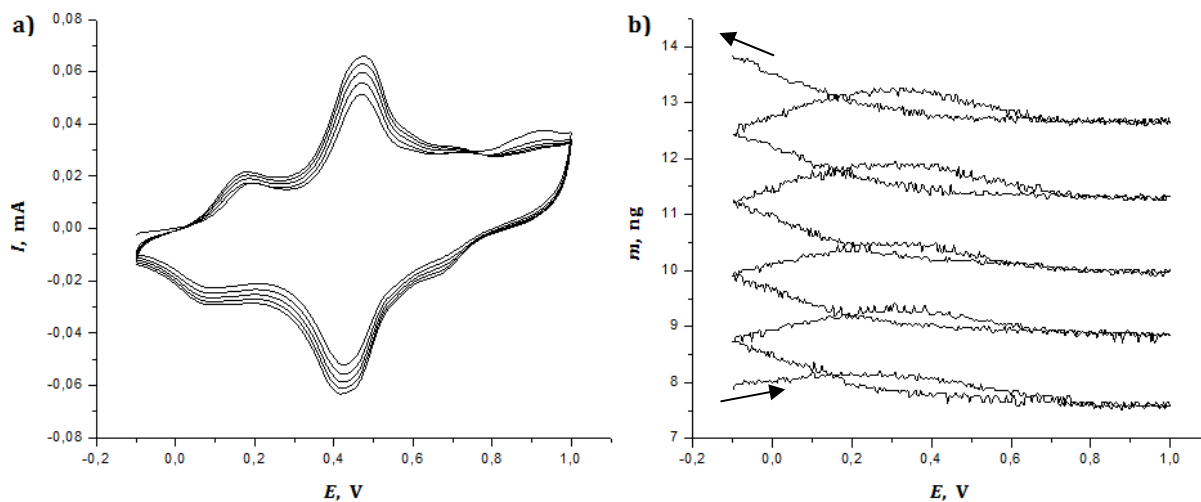
Kod pripreve treće elektrode kao katalizator za funkcionalizaciju GO-a korišten je reagens NHS-EDC, a nakon pripreve isprana je s MeOH. Uvjeti i parametri ispitivanja su isti kao i kod ispitivanja prvih dviju elektroda, a na elektrodi je provedeno ukupno 23 ciklusa.

Na slici 4.19 prikazani su rezultati prvog ispitivanja ove elektrode. Kao i u slučaju prethodnih elektroda na prvom ciklusu vidi se nagla oksidacija kod 0,8 V, a zatim na svim ostalim ciklusima oksidacija na nižim potencijalima (**Slika 4.19a**). Uočljiv je i karakteristični uzastopni rast i pad mase tijekom cikliranja elektrode (**Slika 4.19b**), a ukupni porast mase je oko 2,5 ng.

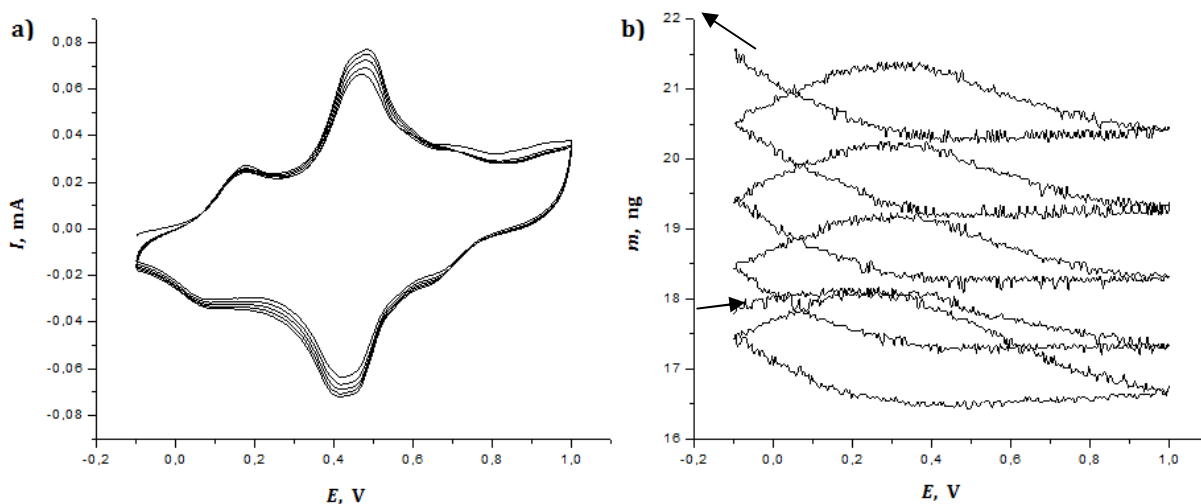


**Slika 4.19. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 3 ciklusa u prvom ispitivanju 3. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U rezultatima drugog i trećeg mjerenja jasno se vide karakteristični oksidacijski strujni vrh i postupno povećanje struje oksidacije kroz pet ciklusa (**Slike 4.20a i 4.21a**). Struja najvećeg strujnog vrha oksidacije iznosi oko 0,08 mA. Na slikama 4.20b i 4.21b prikazane su promjene mase i vidi se da dolazi do ukupnih promjena mase od 6 ng (drugo mjerenje), a kasnije su ukupne promjene mase sve manje, 4 ng (treće mjerenje).

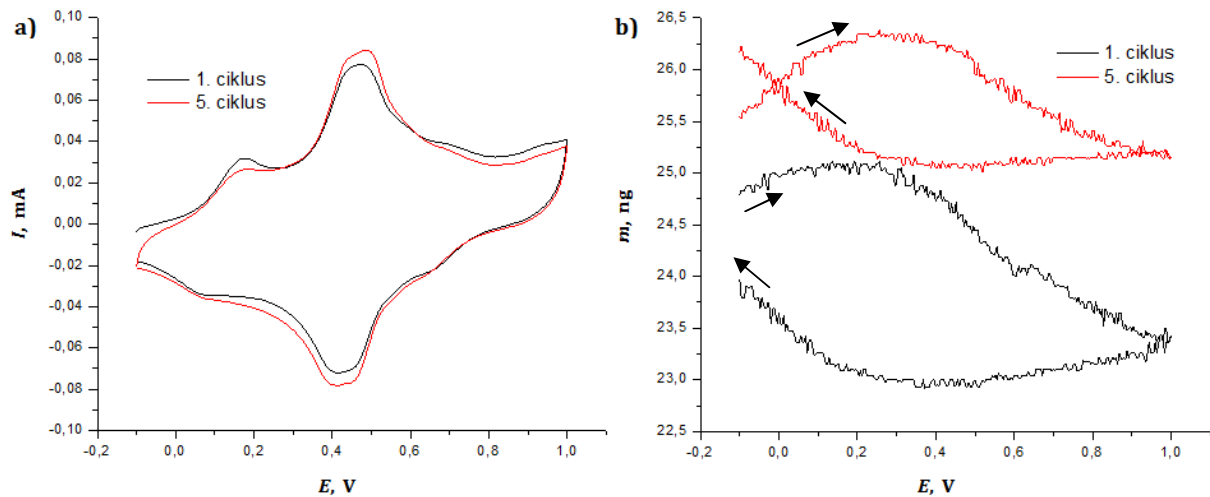


**Slika 4.20. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u drugom ispitivanju 3. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

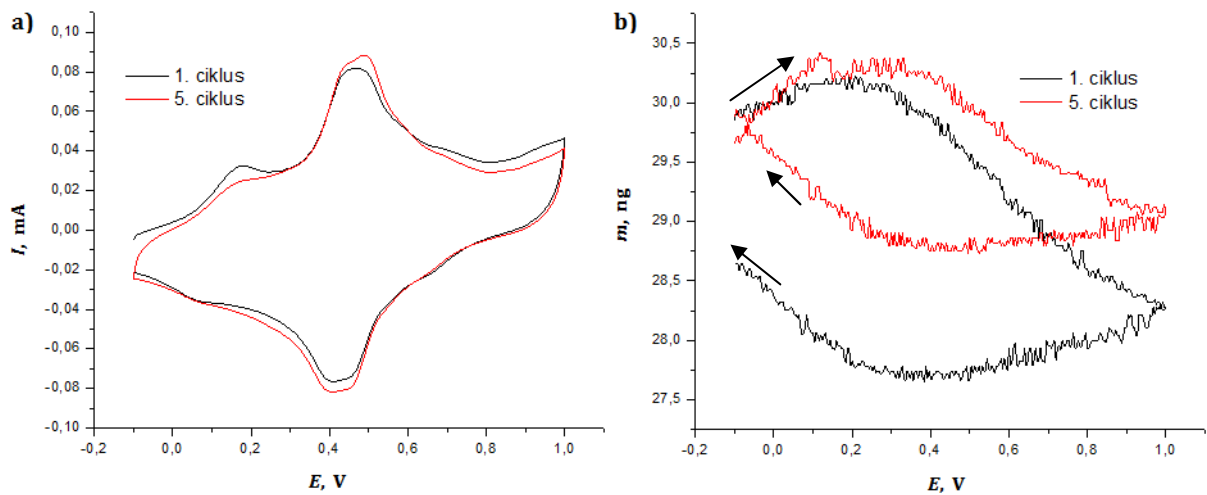


**Slika 4.21. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase kroz 5 ciklusa u trećem ispitivanju 3. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Posljednja ispitivanja ove elektrode pokazuju dva vrlo jasna oksidacijska strujna vrha, porast struje oksidacije je sve manji pa su rezultati prikazani samo za 1. i 5. ciklus. Maksimalna struje oksidacije i dalje je dosta visoka (oko 0,08 mA) (Slike 4.22a i 4.23a). Na slikama 4.22b i 4.23b prikazane su promjene mase i vidi se da je ukupna promjena mase sve manja, a u zadnjem ispitivanju masa nakon mjerenja ostaje ista, tj. nema ukupne promjene mase.



**Slika 4.22. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u četvrtom ispitivanju 3. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

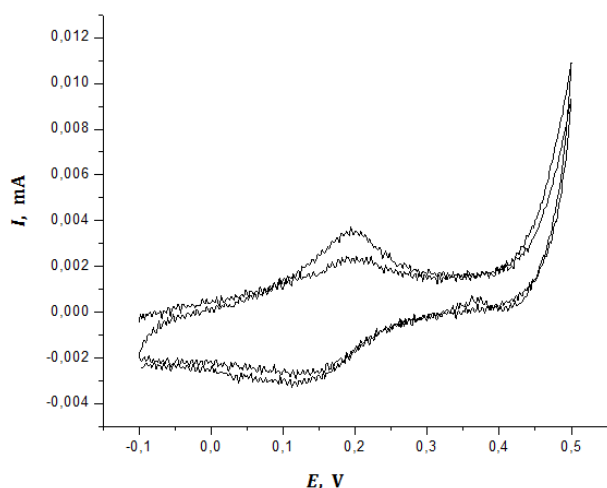


**Slika 4.23. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase za 1. i 5. ciklus u petom ispitivanju 3. elektrode u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

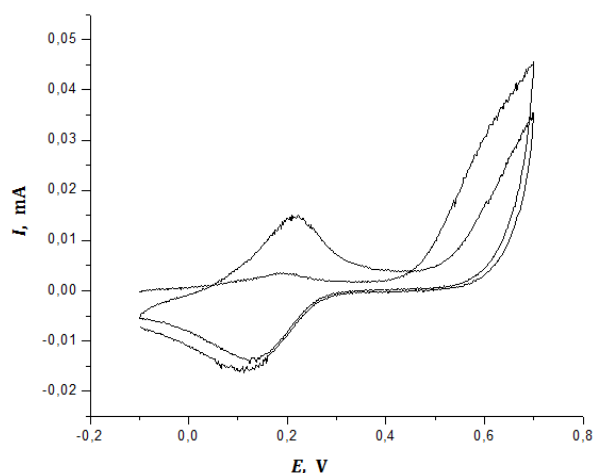
#### 4.4. Au/GO/AN, s NHS-EDC, H<sub>2</sub>O

Posljednja ispitivana elektroda je za razliku od prethodne elektrode ispirana s H<sub>2</sub>O, a kao elektrolit korištena je 0,5 M otopina Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Do sada je u svim ispitivanjima korištena 1 M otopina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zbog toga se i rezultati ispitivanja ove elektrode značajno razlikuju. Zatim ova elektroda je ispitivana u užem području potencijala, od -0,1 V do 0,5 V, zatim u području od -0,1 do 0,7 V i u području od -0,1 V do 0,6 V. Na ovoj elektrodi provedeno je ukupno 12 ciklusa.

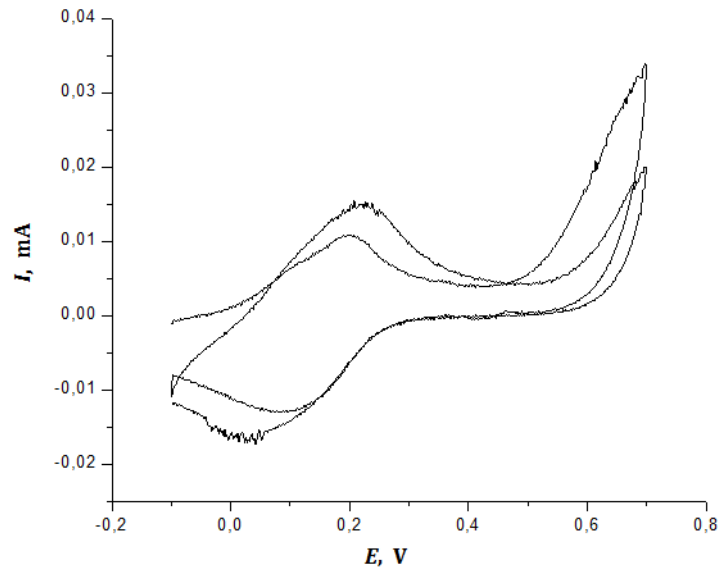
Na slikama 4.24, 4.25 i 4.26 prikazani su rezultati prva tri ispitivanja ove elektrode. Vidi se da dolazi do oksidacije na nižem potencijalu (oko 0,2 V) nego u prethodnim slučajevima. A maksimalne struje oksidacije su niske u odnosu na mjerenja s prethodnim elektrodama, a iznose oko 0,015 mA.



**Slika 4.24.** Ciklički voltamogram 4. elektrode u prvom mjerjenju tijekom 2 ciklusa promjene potencijala u 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s.

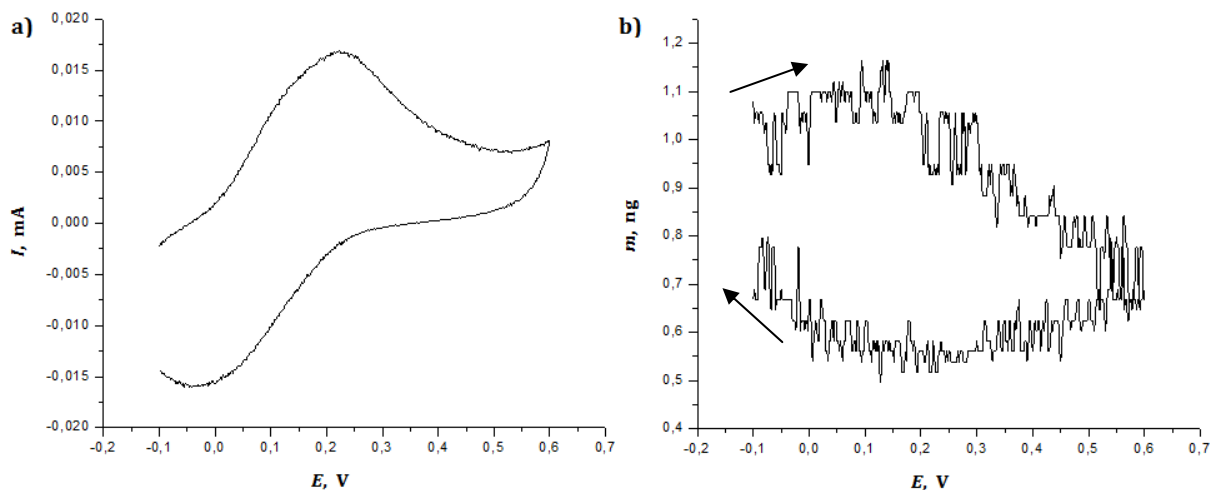


**Slika 4.25.** Ciklički voltamogram 4. elektrode u drugom mjerjenju tijekom 2 ciklusa promjene potencijala u 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s.



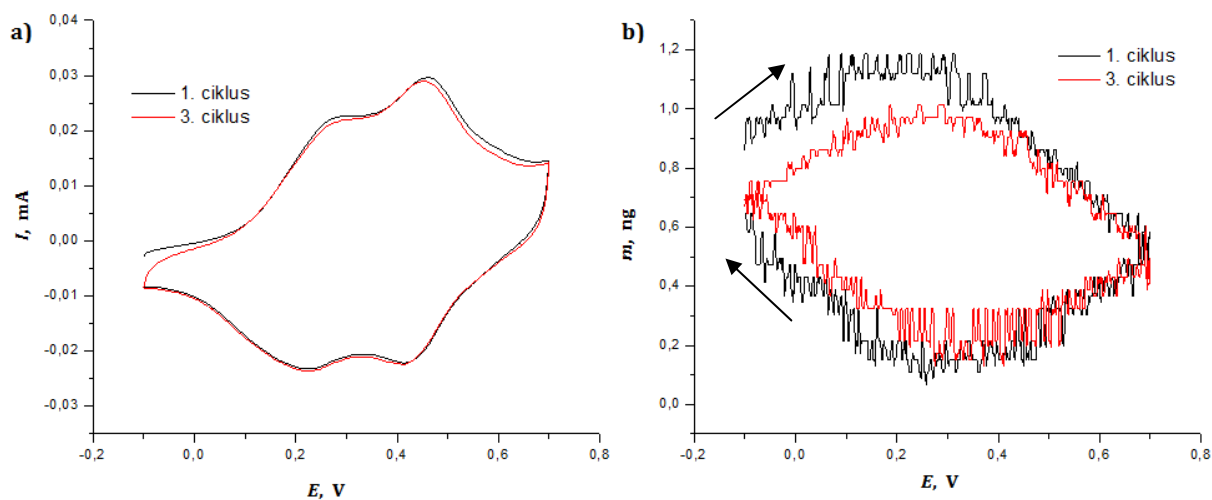
**Slika 4.26.** Ciklički voltamogram 4. elektrode u trećem mjeranju tijekom 2 ciklusa promjene potencijala u 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Na slici 4.27 prikazani su rezultati četvrtog ispitivanja ove elektrode. Vidi se da su maksimalne struje oksidacije niske (oko 0,015 mA), a povratna krivulja redukcije nije simetrična kao kod prethodnih elektroda (**Slika 4.27a**). Na slici 4.27b prikazana je promjena mase na elektrodi za 1. ciklus ispitivanja.



**Slika 4.27. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase u 1. ciklusu šestog ispitivanja 4. elektrode u 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U posljednjem ispitivanju ove elektrode, elektroda je stavljena u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elektrolit u kojem su ispitivane prethodne elektrode. Kao rezultat vidi se značajna promjena voltamograma i pojava strujnog vrha na oko 0,4 V (koji je prisutan kod ispitivanja prve 3 elektrode). Dolazi i do povišenja maksimalne struje oksidacije na oko 0,03 mA (**Slika 4.28a**). Na slici 4.28b prikazani su rezultati promjene mase i vidi se da dolazi do pada ukupne mase nakon ispitivanja u iznosu od oko 1 ng.



**Slika 4.28. a)** Ciklički voltamogram i **b)** pripadajuća promjena mase u 1. i 3. ciklusu sedmog ispitivanja 4. elektrode u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

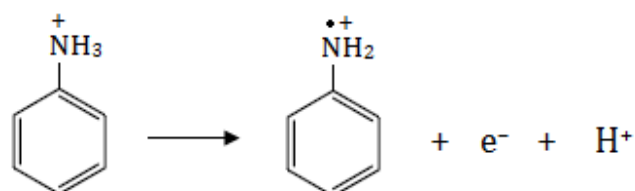


## 5. RASPRAVA

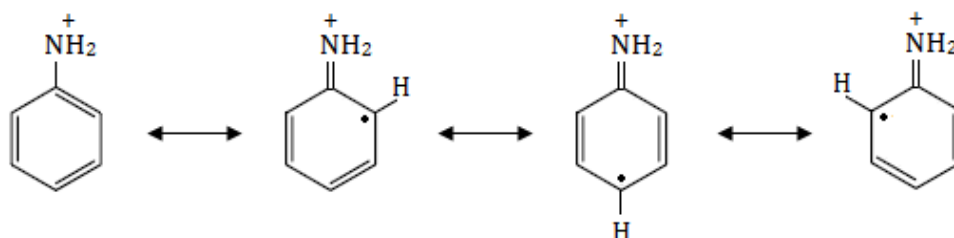
Superkondenzatori, poznati i pod nazivom elektrokemijski kondenzatori ili ultrakondenzatori su uređaji za pohranu energije s jedinstvenim karakteristikama poput velike brzine nabijanja i izbijanja, dugog vijeka trajanja i velikih brzina prijenosa naboja. Dobra kontrola površine i strukture elektroda je ključni dio u stvaranju kvalitetnog superkondenzatora s visokim kapacitetom i gustoćom energije. Ovi uređaji energiju pohranjuju kombinacijom nabijanja elektrokemijskog dvosloja i pseudokapacitivnosti, a nabijanje elektrokemijskog dvosloja upravo je karakteristično za ugljične materijale velike specifične površine [4]. Stoga je sve ove karakteristike superkondenzatora moguće postići korištenjem materijala na bazi grafena, tj. čistog grafena, reduciranog GO-a ili čistog GO-a. Tako primjerice čisti grafen teoretski ima sposobnost generiranja specifičnog kapaciteta od čak 500 F/g ali uz pretpostavku maksimalne specifične površine grafena od 2675 m<sup>2</sup>/g. U praksi je gotovo nemoguće postići ovakve karakteristike i obično se vrijednosti specifičnog kapaciteta grafena kreću od 100 do 205 F/g [1]. Reducirani GO postiže specifični kapacitet od oko 165 F/g [7], a grafen funkcionaliziran polianilinom, čime je olakšan prijenos elektrona, može generirati kapacitet od 230 F/g [3].

Depozicija elektroaktivnih polimera i različitih organskih spojeva na slojeve GO-a provodi se jer je funkcionalizirani GO znatno stabilniji, osjetljiviji i ima veću selektivnost u primjeni, u usporedbi s čistim GO-om [7]. Upravo iz tog razloga je u ovom radu GO funkcionaliziran s anilinom, a naknadno bi trebalo elektrokemijskim putem doći do oksidacije molekula anilina i vezanja u polimer (PANI) na slojevima GO-a. Cilj ovog rada je bio ispitati funkcionalizirani grafen oksid (GO/PANI) metodom cikličke voltometrije te na osnovu rezultata zaključiti o mogućoj primjeni GO/PANI elektroda u superkondenzatorima. Polianilin kao elektroaktivna vrsta na sloju GO-a bi omogućio povećanje specifičnog kapaciteta superkondenzatora zbog pojave pseudokapacitivnog naboja, odnosno uslijed redoks reakcije između različitih oksidacijskih stanja polianilina. Također, zbog same prirode polimerne razgranatosti, polianilin bi omogućio veliku poroznost elektrode u superkondenzatoru i samim tim bolju izmjenu iona. Ako se uzme u obzir i povećanje vodljivosti GO/PANI elektrode, možemo direktno utjecati na iskoristivu snagu superkondenzatora izrađenih od ovakvog materijala.

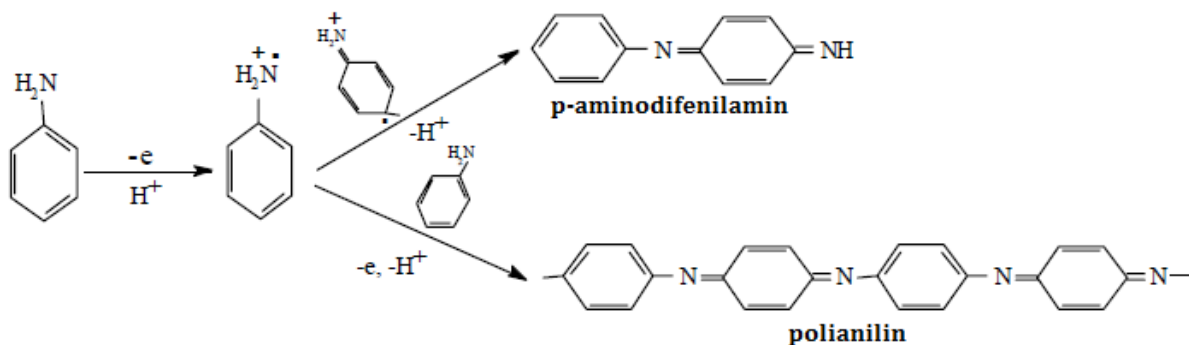
Polianilin se može sintetizirati na različite načine, a njegova svojstva ovise o načinima i uvjetima pripreve. Sinteza se provodi oksidacijom anilina u vodenim ili ne vodenim medijima kemijskim ili elektrokemijskim putem. Prednost elektrokemijske sinteze prema kemijskoj sintezi je u tome što se polianilin sintetizira kao vodljivi sloj direktno na podlozi pri čemu mu se debljina može kontrolirati putem količine propuštenog električnog naboja. Ovakav način sinteze pruža različite mogućnosti pripreve elektroda modificiranih vodljivim polimerima za primjenu u različitim djelatnostima znanosti i tehnike. Prvi korak u reakciji polimerizacije u kiselom mediju je oksidacija anilina uz izdvajanje protona i nastajanje radikal-kationa prema sljedećoj jednadžbi:



Radikal-kation je rezonantno stabiliziran i može se predložiti sljedećim oblicima:

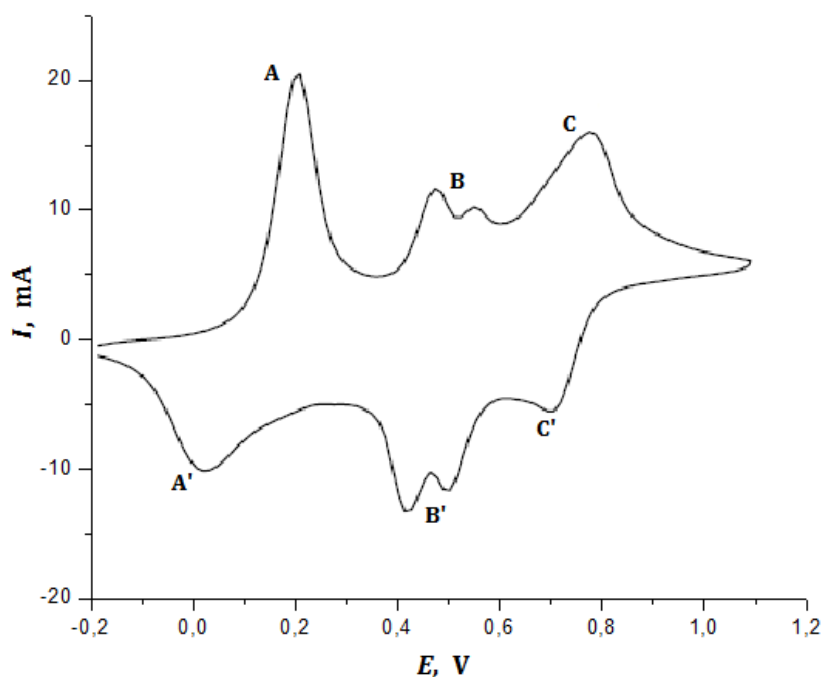


Nastali radikal-kationi su vrlo reaktivni pa mogu međusobno reagirati dajući različite produkte ovisno o mediju u kojem se reakcija odvija. Najčešće dva radikala reagiraju u poziciji glava-rep uz nastajanje dimera anilina (*p*-aminodifenilamina) kao konačnog produkta (**Slika 5.1**). Radikal-kationi mogu napasti i neutralnu molekulu anilina dajući dimerni radikal-kation koji može nastaviti rasti reakcijom s novim radikalima ili molekulama anilina u otopini dajući polianilin (**Slika 5.1**). Na već formiranoj strukturi polimera reakcija se nastavlja, tj. dolazi do autokalitičkog rasta polimernog lanca, koji se temelji na oksidaciji anilina.



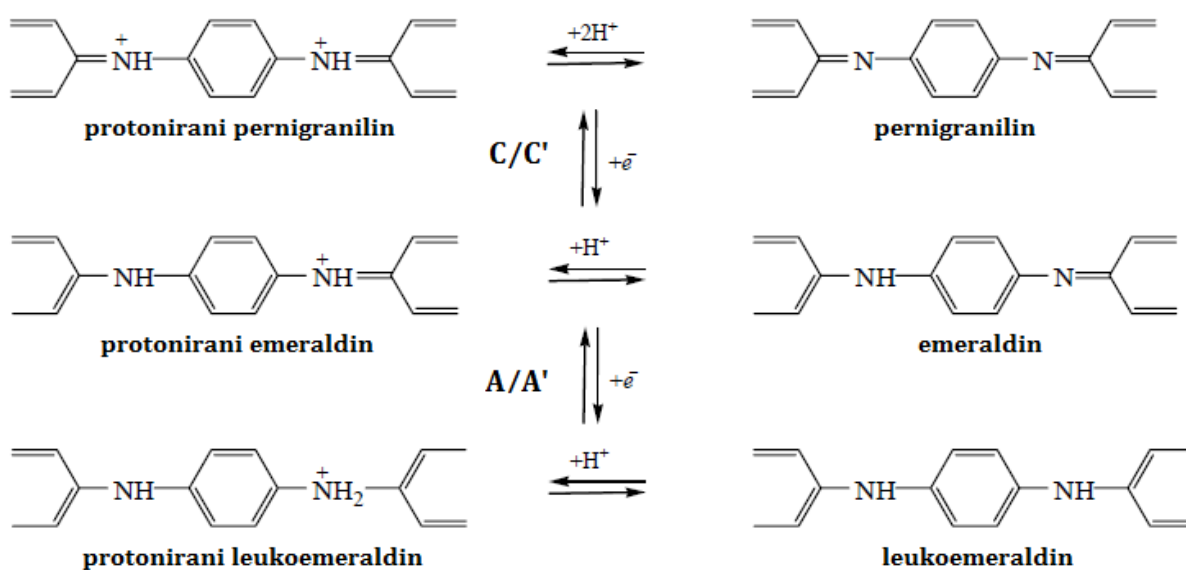
**Slika 5.1.** Mehanizam nastajanja različitih produkata oksidacijom anilina u kiselom mediju.

Polianilin je vodljivi polimer kod kojeg postoje tri osnovna oksidacijska stanja, a to su leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin. Emeraldinsko stanje je stabilan oblik ovog polimera, a protonirani emeraldin je njegov jedini vodljivi oblik. Svaki od ovih oblika drugačije je boje, pa je tako leukoemeraldin žut, emeraldin zelen, a pernigranilin ljubičasto-plav. Ovisno o mediju polianilin pokazuje različit stupanj elektroaktivnosti i nekoliko redoks reakcija s različitim stupnjem reverzibilnosti. Tipičan ciklički voltamogram polianilina prikazan je na slici 5.2 gdje su registrirana tri para strujnih vrhova A/A', B/B' i C/C'.



**Slika 5.2.** Ciklički voltamogram polianilina s karakterističnim parovima strujnih vrhova.

Par strujnih vrhova **A/A'** predstavlja prijelaz između leukoemeraldinskog i emeraldinskog oblika polianilina, reakcijski mehanizam prikazan je na slici 5.3 uz protonirane i deprotonirane oblike polianilina. A par strujnih vrhova **C/C'** predstavlja prijelaz između emeraldinskog i pernigranilinskog oblika polianilina (**Slika 5.3**). Par strujnih vrhova **B/B'**, koji se javljaju na potencijalima između vrhova A i C (0,4 V – 0,5 V), pripisuju se oksidaciji i redukciji *p*-aminodifenilamina, odnosno produktu hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije anilina.

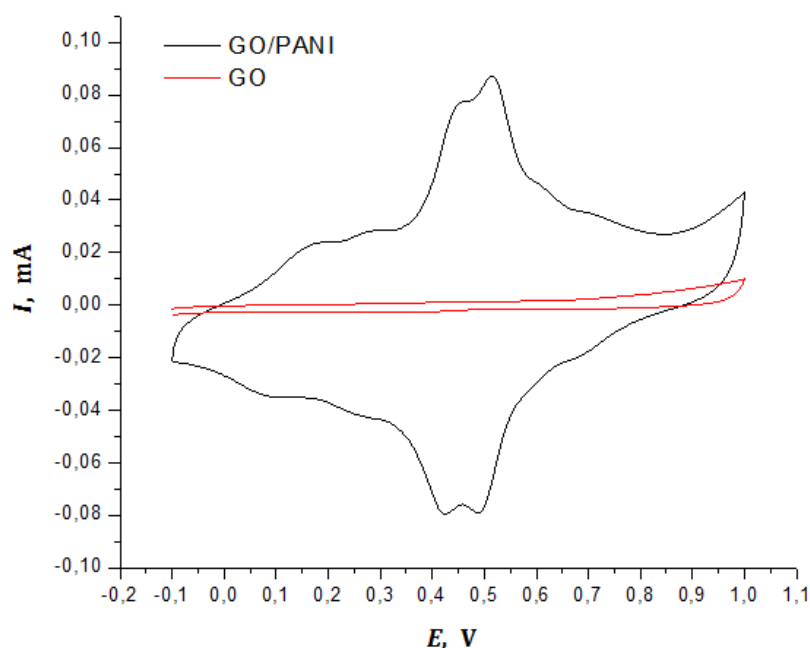


**Slika 5.3.** Mehanizmi redoks reakcija koje se odvijaju između različitih protoniranih i deprotoniranih oblika polianilina.

Emeraldin je najstabilniji oblik polianilina sa srednjim stupnjem oksidacije (svaki drugi N-atom je oksidiran), te je stoga moguća daljnja oksidacija emeraldina ali i redukcija. Redukcijom emeraldina (A/A') nastaje oblik s neoksidiranim N-atomima, leukoemeraldin, a oksidacijom emeraldina (C/C') nastaje oblik s potpuno oksidiranim N-atomima, pernigranilin. Navedene redoks reakcije između različitih oblika polianilina se odvijaju u rasponu potencijala od 0 V do 0,2 V, za A/A' strujni vrh i od 0,7 do 0,8 V, za C/C' strujni vrh [8].

Iz dobivenih rezultata primjećuje se na voltamogramima da se u prvom ciklusu pojavljuje porast struje odnosno strujni vrh na relativno visokim anodnim potencijalima, a tek se u povratnim ciklusima javlja jedan ili više strujnih vrhova na nižim potencijalima (**Slika 4.1a, 4.10a i 4.19a**). Ovi strujni vrhovi u povratnim ciklusima posljedica su redukcije i oksidacije produkta nastalog oksidacijom u prvom ciklusu.

Nastali produkt ima oksidacijski i redukcijski strujni vrh na približno istom potencijalu što ukazuje na reverzibilnu redoks reakciju deponirane vrste na sloju GO-a. Usporedbom rezultata cikličke voltametrije za čisti GO i funkcionalizirani GO, tj. GO/PANI elektrodu (**Slika 5.4**) vidi se značajna razlika u obliku voltamograma. Kod GO/PANI elektrode dolazi do mnogo većih strujnih vrhova oksidacije i redukcije produkta koji je nastao oksidacijom deponiranog anilina na elektrodi.

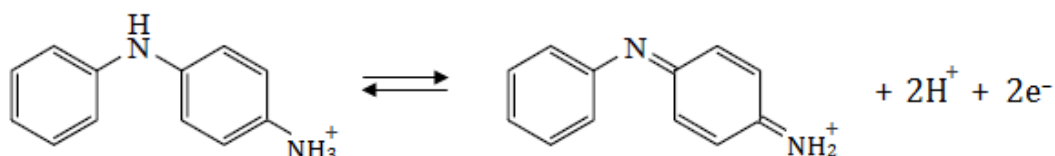


**Slika 5.4.** Voltamogram za čisti GO i GO/PANI elektrodu pripremljenu bez NHS-EDC.

Dobiveni ciklički voltamogrami za sve ispitivane elektrode ukazuju na to da je prilikom funkcionalizacije GO-a anilinom došlo do fizikalne adsorpcije anilina na GO, najvjerojatnije uslijed preklapanje nehibridiziranih p-orbitala GO i anilina. Ovo se može zaključiti usporedbom voltamograma za elektrode kod kojih je korišten reagens NHS-EDC i za elektrode kod kojih nije korišten reagens. Uz korištenje reagensa NHS-EDC

trebalo bi doći do kemijskog vezanja anilina na GO-u (prema mehanizmu prikazanom na slici 2.8), a u ovom slučaju očito je da dolazi do istovrsnog vezanja anilina na GO i za elektrode gdje je korišten reagens i za elektrode gdje nije korišten reagens. Naime, vidi se da su rezultati za elektrode kod kojih je korišten reagens gotovo identični rezultatima elektroda kod kojih nije korišten reagens. To se posebno primijeti usporedbom 1. i 2. elektrode s 3. elektrodom gdje se vidi, za sva tri tipa elektroda, jednak izgled voltamograma i dominantan strujni vrh na potencijalu od 0,4 – 0,5 V.

Usporedbom rezultata dobivenih voltametrijskim ispitivanjima u ovom radu i predstavljenih elektrokemijskih svojstava polianilina, odnosno njegovih oksidacijsko-redukcijskih mehanizama, vidi se da se dobiveni rezultati ispitivanja elektroda ne podudaraju s tipičnim elektrokemijskim ponašanjem polianilina. Na prikazanim voltamogramima za četiri tipa GO/PANI pripremljenih elektroda vidi se u rasponu potencijala od 0,4 V do 0,5 V najintenzivniji strujni vrh kod prve tri ispitivane elektrode. Poznato je da se upravo u tom rasponu potencijala, od 0,4 V do 0,5 V (**B/B'**), prepoznatljivi dvostruki strujni vrh pripisuje oksidaciji i redukciji *p*-aminodifenilamina, dimera anilina koji može nastati u procesu polimerizacije anilina. Kod 1. i 2. ispitivane elektrode vidi se i karakteristično cijepanje ovog strujnog vrha. Reakcija oksidacije i redukcije *p*-aminodifenilamina odvija se prema sljedećoj jednačbi:

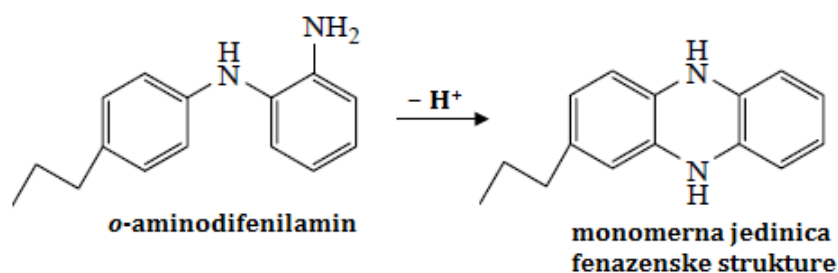


Međutim, strujni vrhovi tipični za anilin, koji se pojavljuju u rasponu potencijala od 0 V do 0,2 V (**A/A'**) i od 0,7 V do 0,8 V (**C/C'**) i koji bi trebali biti intenzivniji od strujnog vrha koji se pripisuje oksidaciji dimera, se ne primjećuju ili su minimalni u dobivenim rezultatima. U rasponu potencijala od 0 V do 0,2 V može se primijetiti kod 2. i 3. elektrode manji porast struje odnosno oksidacijski strujni vrh niskog intenziteta. U slučaju 4. elektrode koja je ispitivana u različitim elektrolitima (prvo u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a zatim u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) uočljiv je jedino strujni vrh u ovom području potencijala, od 0 V do 0,2 V, ali struje su mnogo niže. Nakon ispitivanja ove elektrode u drugom elektrolitu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dolazi do znatnih promjena u izgledu voltamograma i pojave strujnog vrha i na

potencijalu od 0,4 – 0,5 V. U rasponu potencijala od 0,7 V do 0,8 V također nema znatnijih porasta struje, ali moguće je primijetiti u slučaju 2. i 3. elektrode vrlo slabe poraste struje na tom potencijalu.

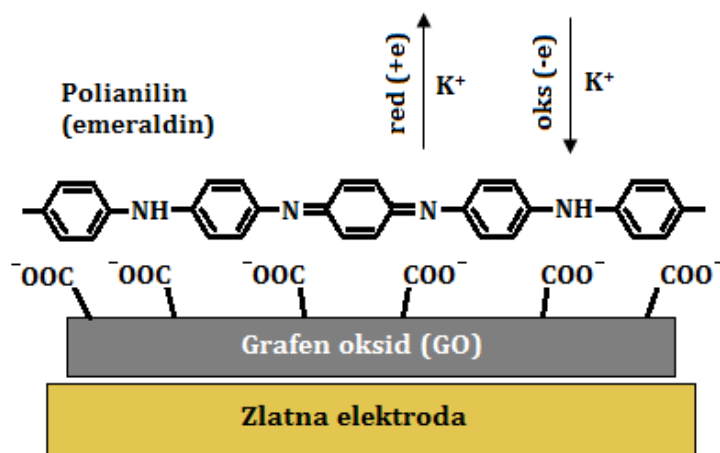
Iz toga se može zaključiti da je na GO-u deponirani anilin prilikom oksidacije uglavnom preveden u dimer anilina, *p*-aminodifenilamin, jer je u dobivenim rezultatima jedino prepoznatljiv strujni vrh povezan s redoks procesima *p*-aminodifenilamina. Moguće je i da su prisutni u manjim količinama i emeraldinski oblici polianilina ili oligomeri, obzirom na intenzitet strujni vrhova, u rasponu od 0 – 0,2 V. Ovakvi rezultati za ispitivanja GO/PANI elektroda mogli bi se objasniti povećanim otapanjem anilina na sloju GO-a, tj. gubitkom anilina zbog prekomjernog ispiranja elektroda. Posebno ispiranje elektroda s metanolom (MeOH) može uzrokovati skidanje anilina sa sloja GO-a jer se anilin lako otapa u MeOH. Zbog ovoga je moglo doći do nepotpune pokrivenosti površine GO-a s anilinom, tako da je došlo do povezivanja anilina uglavnom u dimere ili oligomere (samo na pojedinim mjestima gdje se zadržalo dovoljno anilina). Stoga se i u rezultatima ističe jedino strujni vrh karakterističan za redoks procese vezane za *p*-aminodifenilamin.

Kao drugi razlog ovakvih rezultata javlja se i mogućnost nastanka fenazenskih heterocikličkih struktura polianilina. To su oligomeri anilina koji zapravo predstavljaju inicijacijske centre za budući rast polimernog lanca odnosno nastanak polianilina, putem homopolimerizacije i kopolimerizacije između fenazenskih prstenova. Oksidacijski potencijal potreban za ireverzibilni rast polimernog lanca iz fenazenske strukture iznosi 1,05 V, a iz rezultata se vidi da je u ovom radu provedena oksidacija do 1,0 V. Upravo ovo ukazuje na veliku vjerojatnost zadržavanja fenazenskih prstenova na GO-u i nemogućnost nastajanja lanaca polianilina zbog ne dovoljno visokog primijenjenog potencijala tijekom cikličke voltometrije. Reakcija nastajanja fenazenske strukture iz dimera anilina *o*-aminodifenilamina odvija se prema sljedećoj jednažbi [8]:



Rezultati promjene mase produkta nastalog na elektrodama pokazuju da dolazi do kontinuiranog porasta mase na elektrodama (u prvih 10-ak ciklusa) tijekom ispitivanja elektroda, a zatim dolazi do pada mase za vrijeme oksidacije i porasta mase tijekom redukcije. Kontinuirani porast struje s brojem ciklusa i porast ukupne mase na elektrodama znači da se reakcija kontinuirano odvija na potencijalima koji odgovaraju potencijalima oksidacije anilina i da produkt kontinuirano nastaje na elektrodi. Ovo je vjerojatno posljedica toga što se oksidacijom tog produkta iz otopine ugrađuju nukleofili ili anioni ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ) prisutni u elektrolitu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), jer oksidacijom tj. oduzimanjem  $e^-$  pozitiviramo produkt koji tada dobro privlači negativno nabijene vrste iz otopine.

Ovakvi rezultati promjene mase na elektrodama mogući su i u slučaju nastajanja samodopiranog polianilina (odnosno produkta koji je dobiven oksidacijom). To znači da je uz sloj dobivenog produkta (PANI-a) već prisutan negativan naboj koji bi stabilizirao produkt nakon oksidacije odnosno nakon oduzimanja elektrona. Tako bi se umjesto aniona u sloj PANI-a ugrađivali kationi iz elektrolita ( $\text{H}^+$  i  $\text{Na}^+$  u slučaju elektrolita  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nastajanje samodopiranog polianilina bi objasnilo zašto nakon 10-ak ciklusa dolazi do uzastopnog pada mase (tijekom oksidacije) i rasta mase (tijekom redukcije). Na slici 5.5 prikazan je primjer samodopiranog polianilina (emeraldina) gdje su karboksilne skupine ( $\text{COO}^-$ ) na GO-u stabilizirale emeraldin za vrijeme oksidacije i privukle dodatni pozitivni naboj u obliku kationa ( $\text{K}^+$ ), a za vrijeme redukcije ovi kationi bi izašli iz lanca polianilina.



Slika 5.5. Shematski prikaz samodopiranog polianilina na GO-u.



Obzirom na pojavu samodopiranog polianilina daljnja istraživanja bi se mogla provesti na isti način s čistim grafenom umjesto GO-a. Tako bi bili sigurni da ne može doći do nastajanja samodopiranog polianilina jer čisti grafen ne sadrži vezane različite kisikove skupine kao GO. Tada bi, uz korištenje grafena, dobili i drukčiju promjenu mase tijekom oksidacije i redukcije produkta na elektrodama. Naravno za detaljnija proučavanja nastalih produkata na elektrodama potrebne su i pogodne spektroskopske i mikroskopske metode (npr. FT-IR, NMR, SEM, AFM) kojima bi mogli identificirati nastali produkt na elektrodama.

Ovakvi rezultati za pripravljene GO/PANI elektrode su vrlo povoljni, pogotovo s aspekta primjene ovih elektroda u superkondenzatorima (što je zapravo i bila svrha ovog rada). Dobiveni produkt koji se oksidira i reducira na potencijalu od 0,4 – 0,5 V bi omogućio dodatno povećanje kapaciteta superkondenzatora koji bi koristio elektrode pripravljene na ovaj način. U slučaju nastanka fenazenski struktura na GO-u, također bi imalo dobar utjecaj na primjenu u superkondenzatorima jer je vodljivost fenazena od  $10^2 - 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ , a polianilina niža od  $10^{-1} - 10^2 \text{ S cm}^{-1}$  [8]. Dakle, povećala bi se vodljivost elektroda i ostvarena bi veća pohrana energije odnosno kapacitet superkondenzatora.

## 6. ZAKLJUČAK

- Produkt koji je nastao oksidacijom anilina na GO-u podliježe reverzibilnoj reakciji oksidacije i redukcije tijekom voltametrijskih ispitivanja.
- Tijekom funkcionalizacije GO-a s anilinom došlo je do fizikalne adsorpcije anilina na GO-u na svim elektrodama, najvjerojatnije uspostavljanjem  $\pi$ -veza između anilina i slobodnih p-orbitala GO-a. Odnosno anilin je vezan adsorpcijom na GO tijekom provođenja funkcionalizacije s i bez reagensa NHS-EDC.
- Produkt koji je nastao na elektrodama prilikom oksidacije anilina je najvjerojatnije fenazenske strukture, tj. različiti heterociklički fenazenski prstenovi iz kojih mogu nastati lanci polianilina na potencijalima iznad 1,0 V. Ali moguć je i nastanak dimera anilina jer se dominantni strujni vrh u dobivenim rezultatima nalazi upravo na potencijalu od 0,4 – 0,5 V koji odgovara oksidaciji i redukciji dimera.
- Ukupna masa na elektrodama je u porastu, tj. produkt kontinuirano nastaje tijekom voltametrijskih ispitivanja, vjerojatno zbog ugrađivanja aniona ili nukleofila iz otopine. Moguć je i nastanak samodopiranog polianilina zbog čega dolazi do pada mase tijekom oksidacije i porasta mase tijekom redukcije, odnosno izlaženja i ulaženja kationa u lanac polianilina.
- Za primjenu ovakvih elektroda u superkondenzatorima potrebno je provesti daljnja istraživanja i utvrditi koji točno produkt nastaje oksidacijom anilina, te pokušati objasniti mehanizam prema kojem se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije.

## 7. SIMBOLI

$A$  – površina elektrode,  $\text{cm}^2$

$c$  – koncentracija otopina i elektrolita,  $\text{mol/dm}^3$ , M

$C_f$  – osjetljivost kristala kvarca (EQCN),  $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$

$E$  – potencijal, V

$E_p$  – potencijal strujnog vrha, V

$E_{\text{kon}}$  – konačni potencijal, V

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

$I$  – jakost električne struje, mA

$i_c$  – kapacitivna jakost struje, mA

$i_f$  – Faradayeva jakost struje, mA

$j$  – gustoća struje,  $\text{mA}/\text{cm}^2$

$t$  – vrijeme primjene signala u cikličkoj voltametriji, s

$v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{mV}/\text{s}$

$\Delta f$  – promjena frekvencije kristala kvarca, Hz

$\Delta m$  – promjena mase, ng

## 8. LITERATURA

1. D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer-Verlag London Ltd., **14** (2014) 1-20 143-155
2. Sheshmani and Arab Fashapoyeh: *Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets*, *Acta Chim. Slov.*, **60** (2013) 813-825
3. Vasilios Georgakilas, Michal Otyepka, Athanasios B. Bourlinos, Vimlesh Chandra, Namdong Kim, K. Christian Kemp, Pavel Hobza, Radek Zboril and Kwang S. Kim, *Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications*, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 6156-6214
4. Sačer, D., Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2014)
5. Filipović, I., Lipanović S., *Opća i anorganska kemija*, **19** (1995) 805-819
6. D. R. Dreyer, Sungjin Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide*, *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 228-240
7. Da Chen, Hongbin Feng and Jinghong Li, *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*, *Chem. Rev.*, (2010) A-V
8. I. Yu. Sapurina and J. Stejskal: *Oxidation of Aniline with Strong and Weak Oxidants*, *Russian Journal of General Chemistry*, **2** (2012) 256-275

## ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Ivan Spajić  
e-mail: ispajic@fkit.hr  
Godina rođenja: 6. veljače 1993., Žepče, BiH

Obrazovanje:

**2011. – 2015.**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala

**2007. – 2011.**

KŠC "Don Bosco" – Opća gimnazija, Žepče, BiH