

Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita

Ivić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:269007>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Ivić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Ivić

**UTJECAJ STRUKTURE POVRŠINSKI AKTIVNE
TVARI NA ELEKTROKEMIJSKO RASLOJAVANJE
GRAFITA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Dr. sc. Suzana Sopčić

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Zagreb, rujan 2016.

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

Zahvaljujem Gabrijeli Ljubek, mag.ing.cheming. na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela ovog rada, prenesenom znanju i korisnim savjetima.

Zahvaljujem Davoru Čapeti, dipl. ing. Ivi Šrut Rakić i dr. sc. Marku Kralj s Instituta Ruđer Bošković na AFM snimcima uzoraka.

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

Naposljetku, hvala osobama koje su mi bile uzor, potpora, utjeha i radost: mojoj obitelji i prijateljima čija mi je potpora bila od velikog značaja kako tijekom izrade ovog rada, tako i za vrijeme čitavog preddiplomskog studija.

Popis simbola i kratica

Simboli:

$E_{poč}$ – početni potencijal, V

E_{kon} – konačni potencijal, V

I – jakost struje, A

E – potencijal, V

E° - standardni elektrodni potencijal, V

$E_{p,a}$ – potencijal anodnog strujnog vrha, V

$E_{p,k}$ – potencijal katodnog strujnog vrha, V

C_{dl} – kapacitet dvosloja, F

Q_{dl} – naboj dvosloja, C

t – vrijeme, s

n – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, 96 485 C mol⁻¹

A – površina elektrode, m²

D_o – koeficijent difuzije, m² s⁻¹

c_o^* - koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, mol dm⁻³

A – apsorbancija

I – intezitet propuštenog svjetla

I_o – intezitet upadnog svjetla

\mathcal{E} – molarni apsorpcijski koeficijent

c – koncentracija, mol dm⁻³

l – duljina puta zrake kroz uzorak, nm

Kratice

GO – grafenov oksid

rGO – reducirani grafenov oksid

CV – ciklička voltometrija

CA – kronoamperometrija

AFM – mikroskop atomskih sila

Pt- platina

SDS – natrij dodecil sulfat

SDBS – natrij dodecil benzen sulfonat

NMP – N-metil pirolidon

PVDF – polivinildenflorid

ZKE – zasićena kalomel elektroda

SAŽETAK

Zadatak ovog rada bio je provesti elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita s ciljem dobivanja grafenske strukture. Kao elektroliti korištene su 0,1 mol dm⁻³ vodene otopine natrijevog dodecil benzen sulfonata (SDBS) i natrijevog dodecil sulfata (SDS). Polarizacija je provedena naizmjenice kod pozitivnih i negativnih potencijala korištenjem dvoelektrodnog sustava pri naponima od 2,5 V, 2,8 V, 3,0 V i 3,2 V gdje je grafitna elektroda spojena kao anoda te pri naponu od 2,8 V gdje je grafitna elektroda spojena kao katoda. Polarizacijom grafita u području pozitivnih potencijala SDS i SDBS se interkaliraju u strukturu grafita. Uz to pri pozitivnim potencijalima može doći do oksidacije ugljika i reakcije razvijanja kisika. Primjenom negativnih potencijala dolazi do interkalacije kationa u strukturu grafita te do reakcije razvijanja vodika.

Karakterizacija elektroda je provedena korištenjem cikličke voltametrije i bilježenjem strujnih tranzijenata tijekom polarizacije, a produkti dobiveni raslojavanjem su okarakterizirani UV/Vis spektroskopijom i mikroskopom atomskih sila (AFM).

Cikličkom voltametrijom je dokazano da je tijekom polarizacije došlo do ekspanzije elektrode na što su ukazali i strujni tranzijenti zabilježeni tijekom samog procesa. Da je došlo do raslojavanja grafita nakon polarizacije može se uočiti po promjeni boje otopine elektrolita koja postaje smeđa. Metodom UV/Vis spektrofotometrije je dokazano prisustvo grafenova oksida u otopini, a mikroskopom atomskih sila je dokazano da su uzorci, ovisno o otopini i vrsti elektrode, raslojeni do monosloja ili do listova koji se sastoje od dva do tri grafenska sloja.

Ključne riječi: AFM, ciklička voltametrija, grafenov oksid, kronoamperometrija, UV/Vis spektrofotometrija

SUMMARY

The aim of this work was to perform electrochemical exfoliation of natural graphite in order to obtain graphene. In this process $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ sodium dodecyl sulfate (SDS) were used as supporting electrolytes. Graphite electrode was alternately polarised at positive and negative potentials by using two electrode system and by applying voltage 2,5 V, 2,8 V, 3,0 V or 3,2 V when graphite electrode was used as anode. When graphite electrode was used as cathode the voltage of 2,8 V was applied. During positive polarisation SDS and SDBS are intercalated within the structure of graphite. Furthermore, during positive polarisation oxygen evolution as well as carbon oxidation takes place. By applying negative potential cations are intercalated into graphite working electrode and also hydrogen evolution takes place.

Electrodes were characterized by using cyclic voltammetry and by analysing the current transients registered during the polarization. The exfoliated products were characterized by employing UV/Vis spectrophotometry and atomic force microscopy (AFM).

By using cyclic voltammetry and by monitoring current transients it was shown that during polarization process the electrode was expanded. The brown colour of the electrolyte indicates that the graphite was exfoliated and UV/Vis spectra of graphene/SDS suspensions has proved that obtained product was graphene oxide. Atomic force microscopy has shown that depending on the type of electrolyte and electrode, monolayer or bi- and trilayer graphene was present within the solution.

Key words: *AFM, chronoamperometry, cyclic voltammetry, graphene oxide, UV/Vis spectrophotometry*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Grafen – monosloj ugljika	2
2.1.1. Ugljik	2
2.1.2. Grafit	4
2.1.3. Grafitov oksid i grafenov oksid	6
2.1.5. Grafen	7
2.2. Metode sinteze grafen oksida i grafena	8
2.2.1. Kemijske metode	8
2.2.2. Elektrokemijske metode	9
2.3. Metode karakterizacije	11
2.3.1. Ciklička voltometrija	11
2.3.1.1. Kapacitivne struje u cikličkoj voltometriji	13
2.3.2. Kronoamperometrija	14
2.3.3. UV/Vis spektrofotometrija	16
2.3.4. Mikroskop atomskih sila (AFM)	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Kemikalije i otopine	19
3.2. Elektrokemijska priprava grafena	20
3.3. Karakterizacija uzorka UV / Vis spektroskopijom	22
4. REZULTATI	23
4.1. Rezultati zabilježeni metodom kronoamperometrije i cikličke voltometrije	23
4.2. Ispitivanje priređenih otopina metodom UV/Vis spektrofotometrije	30
4.3. Ispitivanje izoliranog uzorka mikroskopom atomskih sila	33
5. RASPRAVA	35
6. ZAKLJUČAK	40
7. LITERATURA	41
8. ŽIVOTOPIS	43

1. UVOD

Grafen je materijal debljine jednog atoma sa sp^2 povezanim ugljikovim atomima u dvodimenzionalni sloj. Izolirali su ga 2004. godine znanstvenici Andre Geim i Konstantin Novoselov koristeći metodu mikromehaničkog cijepanja, za što su 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Grafen pokazuje odlična mehanička, električna i toplinska svojstva kod sobne temperature, te ima dobru kemijsku stabilnost i veliku teoretsku specifičnu površinu. S obzirom na navedeno, grafen je materijal koji sve više privlači pažnju znanstvenika i pronalazi brojne primjene u biomedicini, senzorima, tranzistorima, polimernim kompozitima i vodljivim polimernim materijalima. Prema službenim zapisima, od srpnja 2011. pa do veljače 2013. godine zabilježeno je 8416 patenata koji su povezani sa otkrićem grafena. Samsung, Microsoft, IBM i druge multinacionalne kompanije ulažu u istraživanje grafena uz nadu da će upravo njihovi napori dovesti do revolucije u industriji. Međutim, masovna proizvodnja grafena i dalje predstavlja veliki izazov.

Grafen se može sintetizirati na više načina, među kojima značajno mjesto zauzimaju kemijska i elektrokemijska sinteza, uz grafit kao prekursor. Kemijska sinteza uključuje korištenje jakih oksidansa i reducensa te visoke temperature u procesu redukcije. Elektrokemijska sinteza, u odnosu na kemijsku, ima brojne prednosti kao što su kratak vremenski period eksperimenta, odvijanje procesa pri atmosferskim uvjetima, jednostavna izvedba i ekološka prihvatljivost ukoliko se koriste vodeni elektroliti ili vodene otopine površinski aktivnih tvari.

Elektrokemijske metode sinteze grafena uključuju primjenu anodne ili katodne polarizacije što dovodi do interkalacije, strukturne ekspanzije grafita i eksfoliacije grafita pri čemu se dobivaju grafenski listovi. Idealnim postupkom bi se trebao dobiti monoslojevit produkt visoke električne provodnosti, a uz to bi trebalo osigurati uvjete pri kojima će se postići visok stupanj stabilnosti monosloja, što olakšava njegovu daljnju obradu

Svrha ovog rada bila je elektrokemijskim putem raslojiti uzorak prirodnog grafita u vodenoj otopini površinski aktivnih tvari, te okarakterizirati dobiveni produkt. S obzirom da je tijekom polarizacije elektroda izlagana pozitivnim potencijalima bilo je potrebno utvrditi je li dobivena grafenska struktura oksidirana odnosno je li dobiveni produkt grafen ili grafenov oksid.

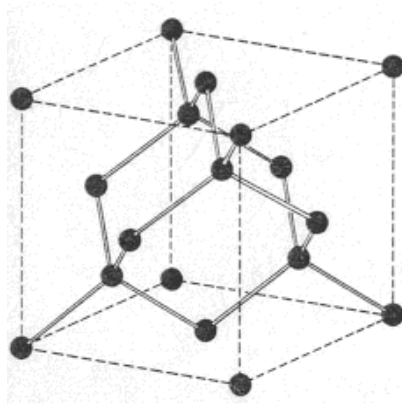
2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAFEN - MONOSLOJ UGLJIKA

2.1.1. Ugljik

U prirodi ugljik dolazi pretežno u spojevima, ali i slobodan. Ugljik je glavni sastavni dio biljnog i životinjskog svijeta. Spojen s kisikom nalazi se u atmosferi kao CO_2 i u stijenama kao karbonat, najčešće kalcija i magnezija. U obliku elementarnih tvari male količine ugljika javljaju se u prirodi uglavnom kao dvije alotropske modifikacije: dijamant i grafit.

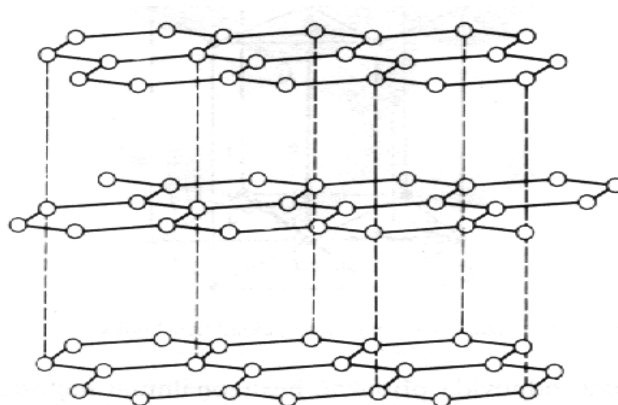
Dvije modifikacije ugljika, dijamant i grafit, razlikuju se u strukturi. Struktura dijamanta je prikazana na slici 2.1. Atomi ugljika zauzimaju uglove i sredinu plohe jedinične ćelije. Ako jediničnu ćeliju (kocku) prerežemo s tri međusobno okomite ravnine, dobijemo osam kocki. Atomi ugljika nalaze se naizmjenično poredani i u središtima četiriju od osam dijelova elementarne ćelije. Sa slike se vidi da je svaki atom ugljika tetraedarski povezan sa četiri druga C-atoma. Time se dobiva beskonačna prostorna rešetka, odnosno čitav kristal je golema molekula. Zbog toga je taj kristal izvanredno tvrd (najtvrđa poznata prirodna tvar) i ima visoko talište (3500°C). Ta svojstva rezultiraju iz prostorne usmjerenosti i jakosti C-C veza. Prema tome je položaj atoma strogo fiksiran i ne može se pomicati. Osim toga, dijamant ne vodi električnu struju. To se objašnjava sparivanjem sva četiri elektrona. Time su sve četiri raspoložive sp^3 – hibridne orbitale popunjene, pa je nemoguće da se još jedan elektron smjesti u bilo koji C-atom. Drugim riječima, svi elektroni u dijamantnoj strukturi angažirani su između povezanih C-atoma i nema ni jednog koji bi se mogao slobodno kretati kroz kristal. Zbog toga dijamant je izolator za električnu struju.



Slika 2.1. Struktura dijamanta.

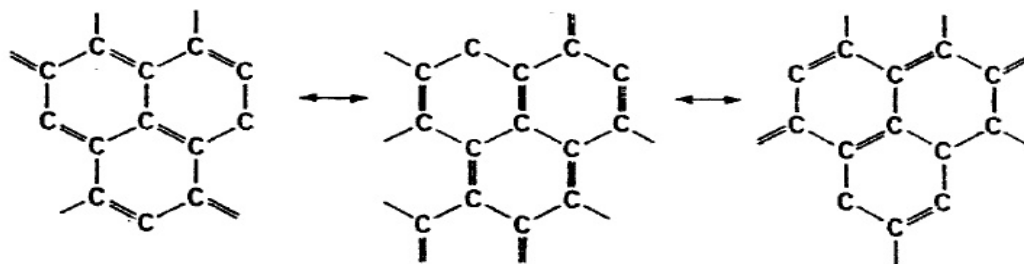
Poznavajući strukturu dijamanta zasnovanu na normalnom položaju sp^3 -hibrida, moglo bi se zaključiti da ta struktura predstavlja stabilnu alotropsku modifikaciju ugljika. Međutim, grafit je stabilniji. U odnosu na grafit dijamant je metastabilna alotropska modifikacija.

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 posjeduje sp^2 -hibridizaciju i tri hibrida leže u jednoj ravnini pod kutom od 120° . Time nastaju goleme lisnate molekule koje su međusobno povezane slabim van der Waalsovima silama (sl.2.2.). Udaljenost između C-atoma u jednom listu iznosi 0,142 nm, a između dva lista 0,340 nm.



Slika 2.2. Struktura grafita.

Tri sp^2 -hibrida omogućuju svakom atomu ugljika da se spoji s tri druga C-atoma. Međutim, svakom C-atomu preostaje po još jedan p-elektron koji stvara dvostruku vezu. Rendgenskom analizom je ustanovljeno da je udaljenost svih atoma u jednom listu ista, što znači da dvostruka veza rezonira između ovih struktura (sl.2.3.), odnosno između C-atoma postoji delokalizirana π veza.



Slika 2.3. Rezonantna struktura sloja u kristalu grafita.

Kod dijamanta četiri elektrona ugljika čine četiri veze dok kod grafita četiri elektrona čine tri veze. Kako je jednostruka C-C veza jednako jaka bez obzira radi li se o dva sp^3 ili sp^2 hibrida proizlazi da je kod grafita svaka od tri veze atom ugljika dodatno 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.

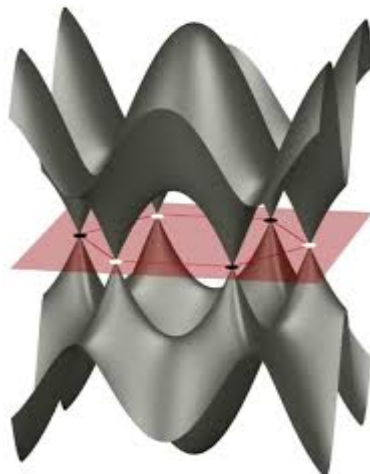
2.1.2. Grafit

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 kliču jedan preko drugoga. Visoko talište se objašnjava jakim kovalentnim vezama između atoma u jednom sloju, što otežava stvaranje nereda potrebnog za taljenje. Metalni sjaj i električna vodljivost povezuju se s pokretljivim elektronima dvostruke veze koji se mogu pokretati od jednog do drugog atoma. Jaka oksidacijska sredstva, kao kalij-klorat u smjesi nitrata i sulfatne kiseline, oksidiraju grafit u tzv. grafitnu kiselinu. To je žuta netopljiva tvar u čijoj se kristalnoj rešetki nalaze atomi kisika između slojeva C-atoma. Takav »grafit« ne vodi električnu struju, jer se prilikom oksidacije gubi sp^2 hibridizacija [1].

Osnovna jedinica grafita je grafen. Grafen je ekstrem u kondenziranim aromatskim ugljikovodicima s beskonačnom površinom ravnine, gdje beskonačni broj šesterokutnih prstenova tvori kruti ravni list.

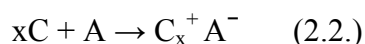
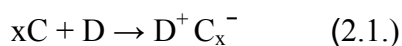
Dva su važna svojstva u strukturi i električnim svojstvima grafita: dvodimenzionalna (2D) slojevita struktura i amfoterni karakter. Amfoterni karakter grafita je izražen time što se grafit

ne ponaša samo kao oksidans već i kao reducens u kemijskim reakcijama, što je posljedica toga da energija ionizacije i elektronski afinitet imaju približno jednake vrijednosti od 4.6 eV. To je posljedica činjenice što se vodljiva i valentna vrpca kod grafena dodiruju u Brillouinovoj zoni pa se grafen ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone što je prikazano na slici 2.4.



Slika 2.4. Brillouinova zona kod grafena u kojoj se dodiruju valentna i vodljiva vrpca.

Amfoterni karakter daje grafitu (ili grafenu) jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja u mnogim materijalima. Ne samo da su elektron donori, već i elektron akceptori koji omogućuju stvaranje vodljivih kompleksa sa grafitom prema sljedećim reakcijama:

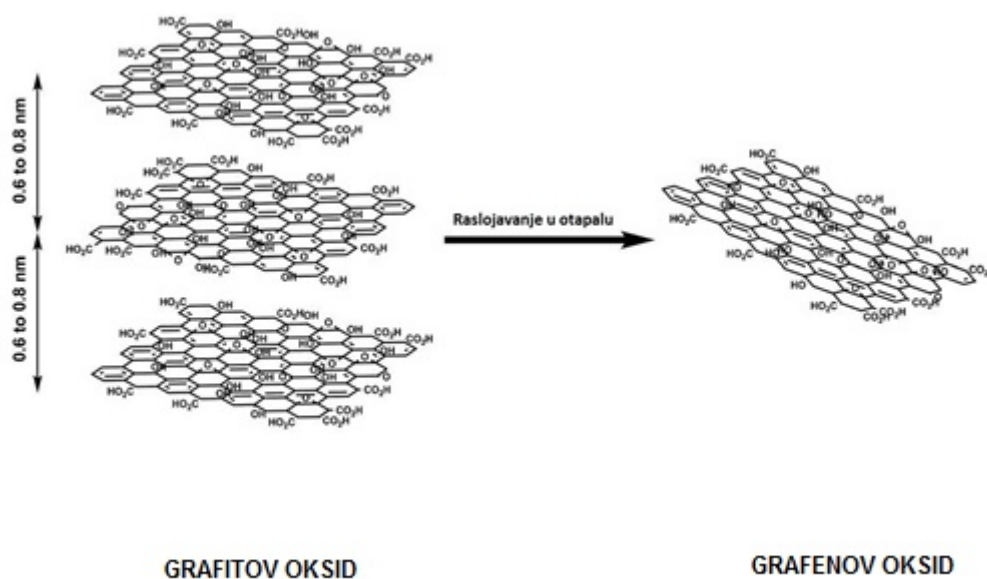


gdje su C, D i A grafit, donor i akceptor redom.

Te reakcije su poznate kao reakcije interkalacije, gdje je donor ili akceptor nazvan interkalat. U reakcijama prijenosa naboja, slojevita struktura grafita igra važnu ulogu: izreagirane skupine donora ili akceptora smještene su između slojeva grafita, a daljnjim napredovanjem reakcije povećava se razmak između susjednih slojeva, a smanjuju interakcije slojeva. Kompleks donora ili akceptora s grafitom dobiven interkalacijom se naziva grafitni interkalirani spoj (GIC – graphite intercalation compoud) [2].

2.1.3. Grafitov oksid i grafenov oksid

Jakim oksidansom je moguće oksidirati grafit pa se na taj način uvode kisikove funkcionalne skupine poput epoksidnih (C-O-C), hidroksilnih (C-OH), karbonilnih (C=O) i karboksilnih (COOH) koje materijal čine hidrofilnim i povećavaju udaljenost između slojeva. Tako nastaje grafitov oksid. Osnovna ravnina grafit oksida sadrži veću količinu hidroksida i epoksida, a rubovi ravnine sadrže karbonilne i karboksilne skupine. Takve funkcionalne skupine čine strukturne defekte unutar sloja zbog kojih ovaj materijal ima drugačija svojstva u odnosu na grafit. Zbog prisustva gore navedenih funkcionalnih skupina može doći do raslojavanja grafitova oksida u vodenom mediju. Produkt raslojavanja grafitova oksida je mono- ili višeslojni grafenov oksid (GO). Razlika između grafitova oksida i grafenovog oksida je u broju slojeva, grafitov oksid je višeslojan dok je grafenov oksid monosloj ili sadrži nekoliko slojeva [3].



Slika 2.5. Raslojavanje grafitovog oksida u grafenov oksid.

Grafenov oksid se dobiva izlaganjem grafitova oksida djelovanju ultrazvuka u polarnom organskom otapalu ili vodenom mediju. Izlaganje ultrazvuku dovodi do strukturnih oštećenja i loma listova grafen oksida.

Topljivost grafenovog oksida u vodi i organskim otapalima omogućuje prisutnost kisikovih funkcionalnih skupina. Međutim, zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina dolazi do

defekata unutar sp^2 hibridizirane strukture te se grafenov oksid smatra električnim izolatorom. Redukcijom grafenovog oksida je moguće smanjiti broj defekata i povećati električnu vodljivost. S obzirom da se u procesu redukcije uklanjaju funkcionalne skupine može doći do agregacije listova grafena što otežava disperziju dobivenog produkta [4].

2.1.5. Grafen

Grafen je monosloj ugljika kojeg čini mreža sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma povezanih u strukturu pčelinje saće. Od 2004. godine, kada su ga izolirali Andre Geim i Novoselov, te za isto otkriće 2010.g. dobili Nobelovu nagradu za fiziku, pa do danas, grafen privlači ogromnu pažnju zbog svojih izuzetnih svojstava i potencijalne primjene u različitim područjima.

Naime, zbog odlične električne i toplinske vodljivosti, mehaničke čvrstoće, optičke transparentnosti i velike teoretske specifične površine, grafen je najperspektivniji materijal za primjenu u nanoelektronici, sensorima, nanokompozitima, baterijama, superkondenzatorima ili fotonaponskim ćelijama [5,6,7].

Glavna prepreka korištenju grafena u ovim područjima je mala dostupnost prerađljivih listova grafena u velikim količinama. Listovi grafena, koji imaju veliku specifičnu površinu, ako nisu dobro odvojeni jedan od drugog teže ireverzibilnoj aglomeraciji ili čak ponovnom slaganju u slojeve grafita kroz van der Waalsove interakcije. Kako specifična svojstva grafena do izražaja dolaze tek kod individualnih listova grafena, potrebno je smanjiti aglomeraciju [8].

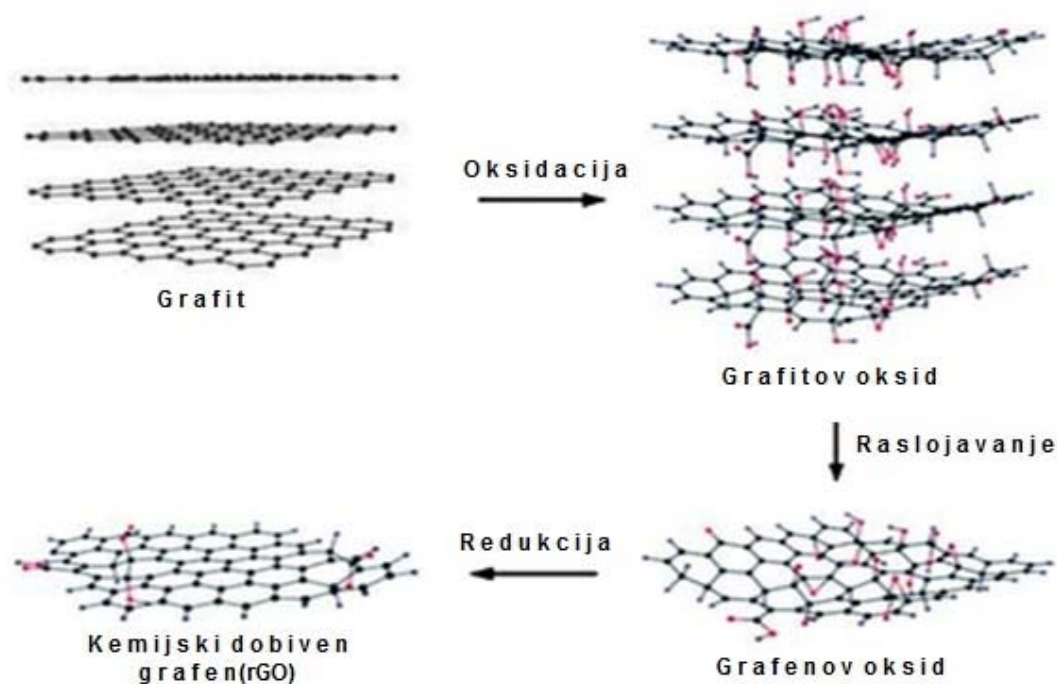
2.2. METODE SINTENZE GRAFEN OKSIDA I GRAFENA

Grafen je moguće prirediti različitim metodama od kojih su najznačajnije mehaničko cijepanje grafita, epitaksijalni rast, sinteza iz nižih ugljikovodika, kemijsko raslojavanje grafita i elektrokemijske metode sinteze [9].

2.2.1. Kemijske metode

Najpopularnija metoda sinteze grafenov oksida je kemijska oksidacija grafita. Ta metoda uključuje korištenje jakih oksidansa pri čemu nastaje grafenov oksid te naknadnu redukciju grafenov oksida u grafen koristeći razne reducense. Prednost kemijske metode je nastanak velikih količina praškastog grafenovog oksida koji je lako disperzibilan u polarnim i nepolarnim otapalima ovisno o funkcionalnim skupinama na površini. Kemijska oksidacija grafita koristi koncentrirane kiseline (sumporna, dušičnu i fosforu) i jake oksidanse (kalijev permanganat, kalijev perklorat). Oksidacijska metoda obično zahtjeva više koraka i kontrolu temperature prilikom sinteze. Da bi postigla komercijalnu vrijednost, sinteza grafenovog oksida mora biti jednostavna i ekonomična. Trenutne metode za proizvodnju grafenovog oksida koje koriste kemijsku oksidaciju su Hummerova metoda, Staudenmaierova metoda te Brodieva metoda koje su dugotrajne i mukotrpe. Veoma je teško proizvesti grafenov oksid velikih površina zbog neizbježnih kidanja slojeva grafenovog oksida tijekom ekstremnih oksidacijskih uvjeta i eksfoliacijskog procesa ultrazvučne obrade. Tako se dimenzije slojeva grafena dobivenih na ovaj način kreću od 200 – 1500 nm. Oksidacija grafita se postiže jednostavno dodajući grafit i kalijev permanganat u smjesu koncentriranih kiselina (sumporna, dušična, sa ili bez fosforne kiseline) uz konstantno miješanje. Cijeli proces je moguće izvesti bez kontrole temperature, dakle pri sobnoj temperaturi u vremenu od 1 – 5 dana pri čemu se postiže visok stupanj oksidacije. Vrijeme trajanja oksidacijskog procesa ovisi o odabranoj metodi.

Redukcija grafenov oksida najčešće se provodi hidrazin monohidratom, litij-aluminij hidridom (LAH), natrij bor hidridom (NaBH_4), a manje se primjenjuju hidrokinon, plinoviti vodik i jake alkalne otopine. Često nakon dodatka reducensa, počinje se stvarati crni precipitat. To je rezultat povećane hidrofobnosti materijala uzrokovane smanjenjem polarnosti površinskih skupina na površini grafenovog oksida. [10]



Slika 2.6. Kemijska sinteza grafena.

2.2.2. Elektrokemijske metode

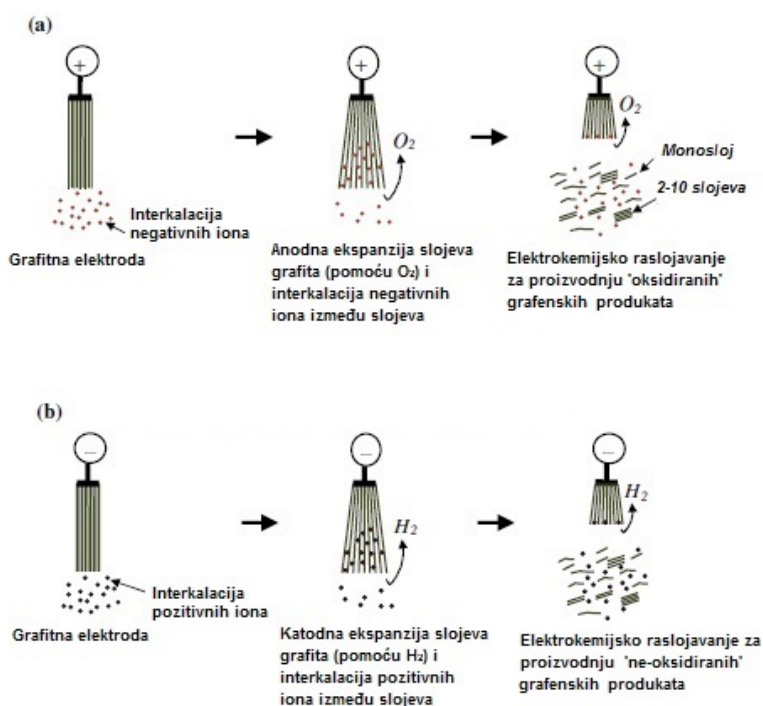
Elektrokemijska sinteza grafena, u odnosu na kemijsku, ima brojne prednosti kao što su kraći vremenski period trajanja eksperimenta, jednostavnija izvedba, odvijanje procesa pri atmosferskim uvjetima te ekološka prihvatljivost ukoliko se koriste vodeni mediji.

Elektrokemijske metode sinteze grafena uključuju primjenu katodnih ili anodnih potencijala u vodenim ili ne-vodenim elektrolitima što dovodi do interkalacije, strukturne ekspanzije grafita te samog raslojavanja grafita pri čemu nastaje grafen.

Tipični eksperimentalni postupak elektrokemijske interkalacije i raslojavanja grafita uključuje: (a) grafitnu radnu elektrodu, (b) standardnu referentnu elektrodu ili kvazi-referentnu elektrodu ovisno o izboru elektrolita, (c) protu-elektrodu, (d) otopinu elektrolita, koja može biti vodeni medij (kiselina ili surfaktanti) ili ne-vodeni medij (organske ili ionske tekućine) i (e) potenciostat.

Na radnu grafitnu elektrodu se narine konstantni potencijal ili se on ciklički mijenja između određenih vrijednosti potencijala, tj. radna elektroda se anodno ili katodno polarizira pri čemu

dolazi do interkalacije kationa ili aniona iz elektrolita u strukturu grafita. Paralelni procesi koji se odvijaju s interkalacijom su razvijanje kisika ili vodika, a kod pozitivnih potencijala može doći i do oksidacije ugljika. Svi navedeni procesi dovode do strukturne ekspanzije matrice grafita te njegovog raslojavanja. Da ne bi došlo do aglomeracije grafena u grafit nakon raslojavanja potrebno je odabrati prikladne surfaktante ili ione tj. osigurati prikladan stupanj disperzije.



Slika 2.7. Shematski prikaz a) anodne i b) katodne polarizacije grafitne elektrode.

Anodna oksidacija podrazumijeva primjenu pozitivnih potencijala na radnoj grafitnoj elektrodi, prilikom čega se grafit oksidira te se interkaliraju anioni što dovodi do strukturne ekspanzije i konačnog raslojavanja grafita. Ako se primijenjeni potencijal ne kontrolira može doći do razvijanja O_2 i CO_2 što smanjuje učinkovitost postupka.

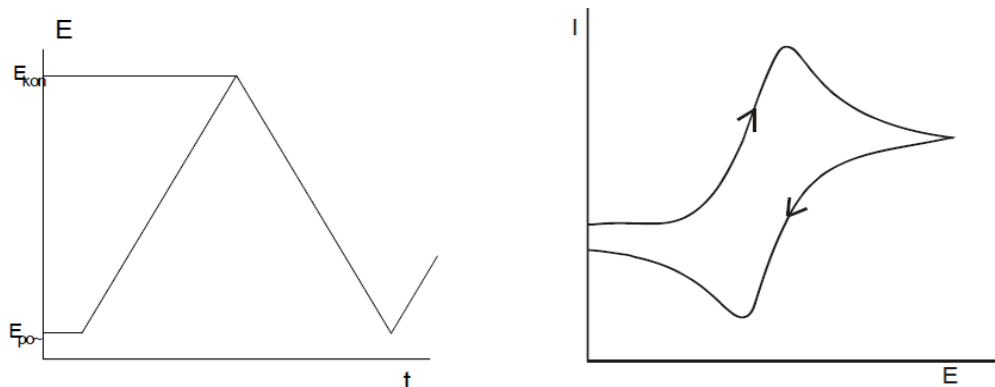
Iako je anodna interkalacija grafita i naknadna redukcija GO u grafen učinkovita u smislu vremena potrebnog za odvijanje procesa, ona ima nedostatke kao i svi sintetički pristupi: sp^3 defekti se ne mogu jednostavno i u potpunosti transformirati natrag u sp^2 atome ugljika.

Drugi važan način sinteze grafena je katodna interkalacija grafitne elektrode u vodenim ili ne-vodenim elektrolitima. Prednost katodne interkalacije je ta što ne nastaju ireverzibilnih sp^3 defekti. S obzirom da je teško dobro raslojiti grafit pri redukcijskim uvjetima, katodna polarizacija grafita nije previše istražena metoda, te kao takva znanstvenicima predstavlja veliki izazov [4].

2.3. METODE KARAKTERIZACIJE

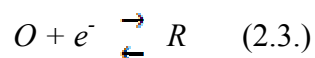
2.3.1. Ciklička voltametrija

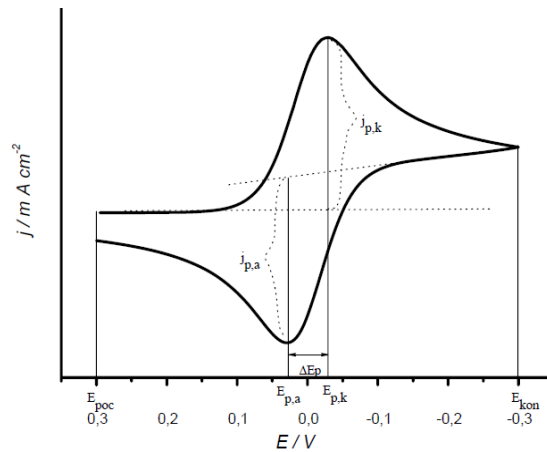
Ciklička voltametrija (CV) je elektroanalitička tehnika mjerenja u kojima je signal pobude linearno promjenjiv potencijal, a signal odziva struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različita. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{\text{poč}}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag što je prikazano na slici 2.8. Rezultat je ovakve linearne trokutaste pobude elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja – potencijal krivulja (I – E krivulja). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širem opsegu pa je ova tehnika pogodna za ispitivanja kako sporih tako i vrlo brzih elektrodnih reakcija.



Slika 2.8. a) Signal pobude u cikličkoj voltametriji b) Signal odziva u cikličkoj voltametriji.

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





Slika 2.9. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces.

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

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.4.)$$

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više ispljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na slici 2.9. Nakon što je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektride još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnim negativiranjem

potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodi proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljnim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje.

2.3.1.1. Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji

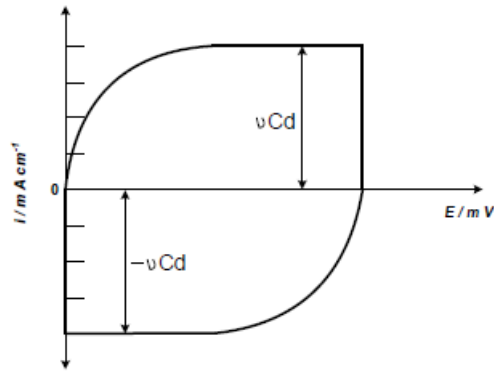
Kada u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda / elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit je druga ploča kondenzatora.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

$$Q_{dl} = C_{dl} E \quad (2.5.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobije se struja:

$$dQ / dt = I = C_{dl} (dE / dt) \quad (2.6.)$$

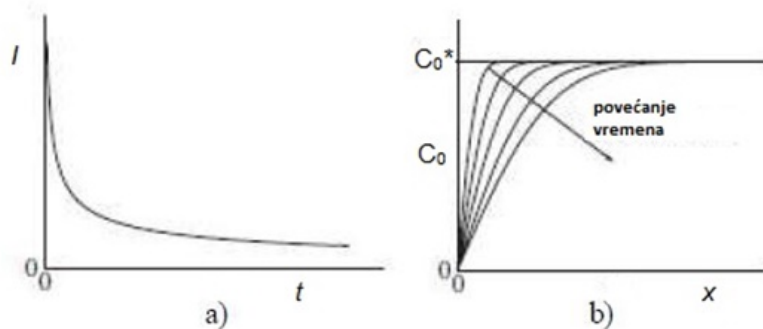
Kod linearne promjene potencijala dobivena struja će biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (slika 2.10.) [11].



Slika 2.10. Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode.

2.3.2. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija (CA) je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena [12]. Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsni signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću padaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal E_2 dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. Dobiven strujni tranzijent i koncentracijski profil prikazani su na slici 2.11.



Slika 2.11. a) Strujni tranzijent, b) koncentracijski profil u ovisnosti o vremenu.

Primjenom drugog Fickovog zakona može se doći do teoretskog izraza koji opisuje promjenu koncentracijskog profila s vremenom.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.7.)$$

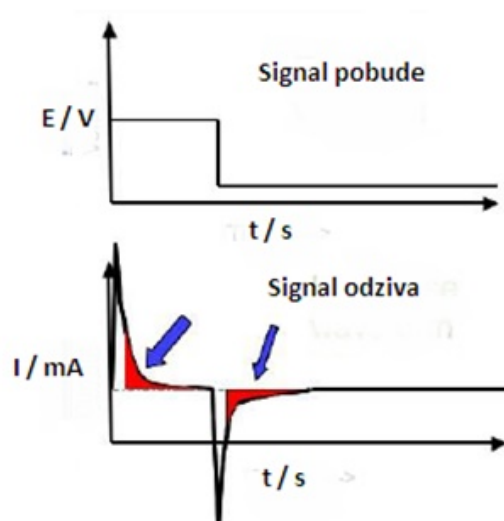
Rješenjem diferencijalne jednačbe, uz postavljanje graničnih uvjeta, dobiva se jednačba za gradijent koncentracije, uz uvjet da je $x=0$. Ako pretpostavimo da je koncentracija reaktanta na elektrodi nula, tada dobiveni koncentracijski gradijent možemo pisati kao:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0^*}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.8.)$$

Ovisnost struje o vremenu za slučaj kad je koncentracija reaktanta na površini elektrode jednaka nuli može se opisati pomoću Cottrellove jednačbe:

$$I = \frac{nFA D_0^{1/2} c_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.9.)$$

gdje je n broj izmijenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), A površina elektrode, D_0 koeficijent difuzije elektroaktivne tvari, c_0^* koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, t je vrijeme. Kronoamperometrija se najčešće koristi pri ispitivanjima u troelektrodnom sustavu. Obzirom da se struja integrira preko relativno dužeg vremenskog intervala, kronoamperometrijom je moguće dobiti bolji odnos signala i šuma, u usporedbi s drugim amperometrijskim tehnikama [13].



Slika 2.12. Shema dijagrama amperometrijskog mjerenja.

2.3.3. UV/Vis spektrofotometrija

Spektrometrija je metoda kojom se mogu dobiti informacije o kemijskom sastavu tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetske promjene što se događaju u atomskim jezgrama, atomnom elektronskom omotaču ili u molekulama kao posljedica interakcije s energijom.

Jedna od spektrometrijskih metoda je i UV/VIS spektroskopija koja se koristi za kvantitativno određivanje anorganskih i organskih tvari u otopini. Često se primjenjuje za određivanje metala u otopinama (mogu biti u otopini prisutni kao kationske vrste, anionske ili metalni kompleksi). Otopina s ionima prijelaznih metala može biti obojena (tj. apsorbirati vidljivi dio spektra) budući da elektroni iz d-orbitala mogu biti pobuđeni iz jednogeneretskog stanja u drugo. Boja otopine ovisi o prisustvu drugih vrsta kao što su određeni anioni ili ligandi. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Stoga se intenzitet elektromagnetskog zračenja, I_0 , smanjuje prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Pri tom spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak, I , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla, I_0 .

Smanjenje intenziteta ovisi i koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar, a mijenja se s valnom duljinom. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer–Lambertovog zakona :

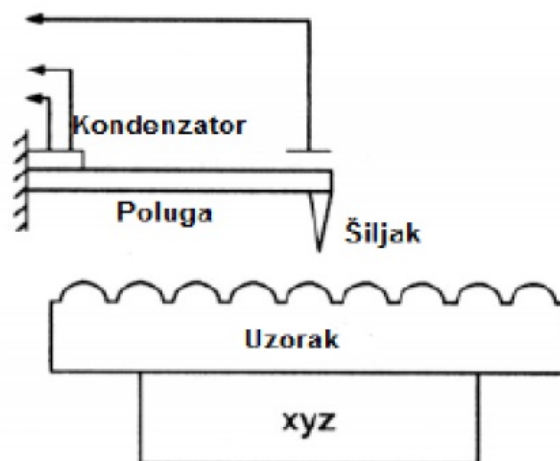
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.10.)$$

Osnovni dijelovi spektrofotometra su : izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom, I_0 , se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenata s dva snopa upadni snop se dijeli na dva dijela prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop, I_0 , a drugi prolazi kroz uzorak, I . Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti i plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je najčešće širine 1 cm i napravljena je od kvarca [14].

2.3.4. Mikroskop atomskih sila (AFM)

Mikroskop atomskih sila (engl. Atomic Force Microscope – AFM) ili skenirajući mikroskop sila je uređaj koji pripada porodici mikroskopa sa skenirajućom sondom (Scanning Probe Microscope – SPM) čiji se rad zasniva na mjerenju međumolekularnih sila koje djeluju između atoma mjerne sonde i atoma ispitivanog uzorka. Mjerenje se provodi od točke do točke, nakon čega se podatci svih ispitanih točaka prikupljaju u snimku ispitivane površine.

Mikroskop atomskih sila može registrirati interakcije atomskih sila na maloj udaljenosti (0.1 do 10 nm) između šiljaka senzora mikroskopa i površine uzorka. Senzor se sastoji od poluge sa šiljkom i opruge. Otklon opruge mjeri se optičkom detekcijom (laser i dioda).



Slika 2.13. Skica mikroskopa atomskih sila (AFM-a)

Uzorak se nalazi na nosaču kojem je omogućeno gibanje u sva tri smjera. Vodljiva poluga sa šiljkom se dovede u neposrednu blizinu uzorka i giba se preko uzorka. Iznad poluge sa šiljkom se nalazi pločica koja zajedno sa nosačem uzorka i uzorkom čini kondenzator. Ovisno o promjeni razmaka između šiljka i uzorka, mijenja se razmak između 'ploča' kondenzatora što omogućava proučavanje topografije površine uzorka.

Također, može raditi na sljedeća dva načina:

- Šiljak prati neravnine i mjeri se promjena kapaciteta koji ovisi o razmaku između šiljka i pojedinih neravnina na uzorku

- Pomoću piezoelektričnog kristala održava se šiljak na konstantnoj udaljenosti od površine. Potreban napon koji treba biti na piezoelektričnom kristalu daje kao rezultat topografiju površine. Važno je da se AFM dobro izolira od utjecaja vanjskih vibracija.

Razlikujemo dva osnovna načina rada mikroskopa: statički i dinamički. U statičkom načinu nano-konzola prelazi preko uzorka i izvodi mjerenja na način koji je prethodno opisan.

U dinamičkom načinu nano-konzoli se prijavljuju primljene harmonijske oscilacije koje je dovode u oscilatorni režim kretanja što omogućava proširenje mogućnosti mjerenja na veći broj izvedenih fizičkih veličina.

AFM metodom se mogu mjeriti inter- i intra molekularne sile, sile adhezije, elasticitet uzorka te tvrdoća površine. Pogodna je za ispitivanje makromolekula, polimera, tekućih kristala, koloida, stanica i staničnih organela te abiotskih čestica u prirodnim uvjetima.

AFM metoda je privlačna kako za fundamentalna tako i za rutinska ispitivanja materijala, budući da je lokalna, nerazarajuća i primjenjiva kod krajnje različitih uvjeta. Važno je naglasiti da nikakva prethodna priprema uzorka nije potrebna i moguća su ispitivanja u ambijentalnom ili čak tekućem okruženju, što je važno za proučavanje bioloških makromolekula [15].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i otopine

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

Popis korištenih kemikalija prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnom radu.

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ	MJESTO PROIZVODNJE
prirodni (ljuskasti) grafit	Sigma – Aldrich	SAD
grafitni štapić od prirodnog grafita	Tup d.d.	Dubrovnik
polivinildenflorid (PVDF)	Sigma – Aldrich	SAD
N-metil pirolidon (NMP)	Sigma – Aldrich	Nizozemska
Natrijev dodecilbensulfonat (SDBS)	Sigma – Aldrich	Francuska
Natrij dodecil sulfat (SDS)	Sigma – Aldrich	SAD

Priređene su otopine $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDBS i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS u redestiliranoj vodi koje su služile kao osnovni elektrolit tijekom svih elektrokemijskih eksperimenata.

Radne elektrode od prirodnog grafita nanesenog na podlogu od Pt su pripravljene na način da se pripremila pasta koja se sastojala od odgovarajuće mase usitnjenog prirodnog grafita, 10% veziva (PVDF) i male količine otapala (NMP). Pripremi paste prethodilo je usitnjavanje ljuskastog grafita. Dobivena pasta se nanosila na platinu koja se zatim sušila u vakuum sušioniku 24 h na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Osim tako pripremljenih elektroda, kao radna elektroda se koristio i grafitni štapić od prirodnog grafita.

a)



b)



Slika 3.1. Radne elektrode: a) prirodni grafit nanesen na podlogu od Pt i b) grafitni štapić od prirodnog grafita.

3.2. Elektrokemijska priprava grafena

Osnovni dijelovi aparature su:

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

Sva mjerenja su provedena u ćeliji s troelektrodnim ili dvoelektrodnim sustavom koji se sastojao od:

Troelektrodni sustav:

- radne elektrode - grafit
- protuelektrode: Pt-lim, $A = 1 \text{ cm}^2$
- referentne elektrode: zasićena kalomel elektroda (ZKE)

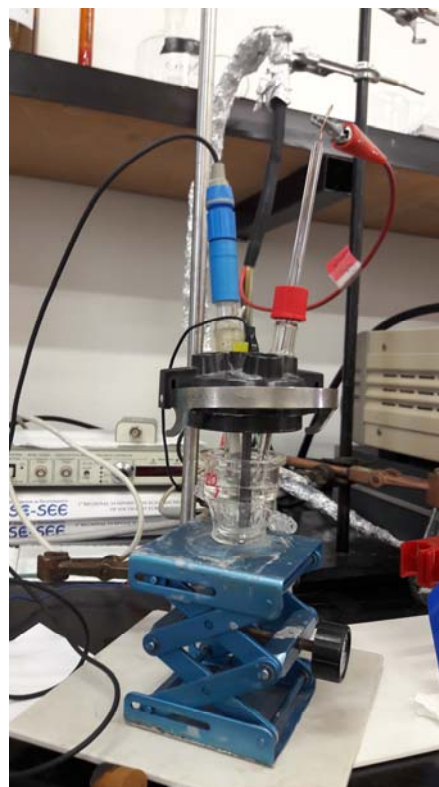
Dvoelektrodni sustav:

- radne elektrode – grafit
- protuelektrode: Pt-lim, $A = 1 \text{ cm}^2$

a)



b)



Slika 3.2. Elektrokemijska ćelija s a) dvoelektrodnim sustavom korištena za elektrokemijsko raslojavanje grafita i b) troelektrodnim sustavom korištena tijekom snimanja cikličkih voltamograma

Kronoamperometrija se provodila pri sljedećim uvjetima:

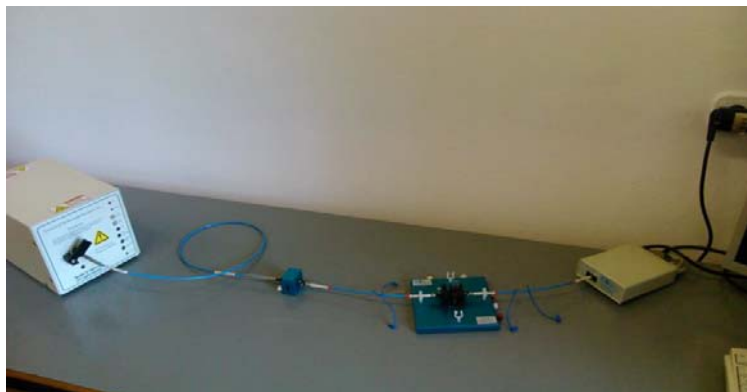
- anodna polarizacija u dvoelektrodnom sustavu uz primjenu napona od 2,5 V i 2,8 V, tijekom 360 minuta pri čemu je grafit spojen kao anoda.
- katodna polarizacija u dvoelektrodnom sustavu uz primjenu napona od -2,8 V tijekom 120 minuta pri čemu je grafit spojen kao katoda (u daljnjem tekstu označeno kao -2,8 V).

Izmjena polarizacije kod pozitivnih i negativnih potencijala tijekom 30 minuta se provodila tijekom 6 ciklusa pri uvjetima:

- anodna polarizacija u dvoelektrodnom sustavu uz primjenu napona od 2,5 V, 2,8 V, 3,0 V i 3,2 V tijekom 30 minuta pri čemu je grafit spojen kao anoda.
- katodna polarizacija u dvoelektrodnom sustavu uz primjenu napona od -2,8 V tijekom 30 minuta pri čemu je grafit spojen kao katoda (u daljnjem tekstu označeno kao -2,8 V).

3.3. Karakterizacija uzorka UV / Vis spektroskopijom

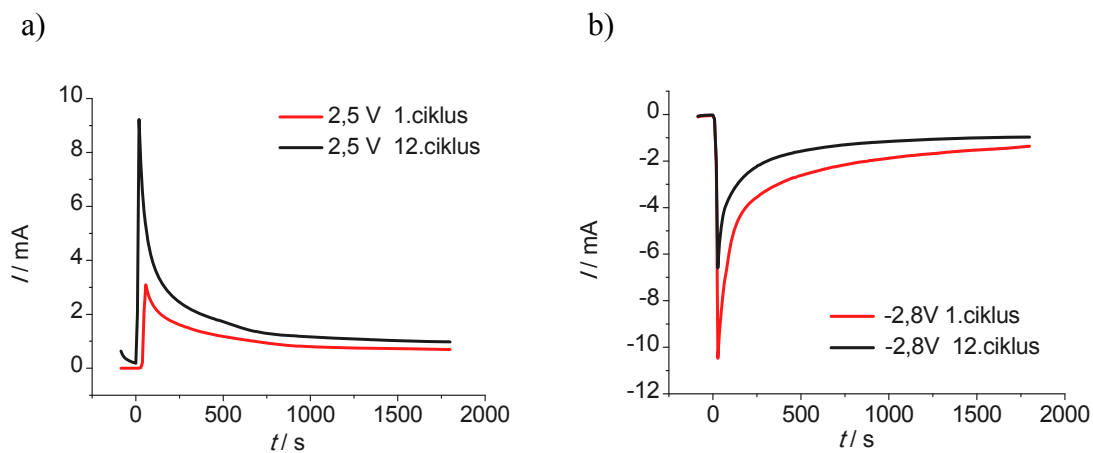
Otopina dobivena nakon anodne i katodne polarizacije elektroda u SDS razrijeđena je s vodom te je mjerena apsorbancija na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D 1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc. Prikazanom na slici 3.3.



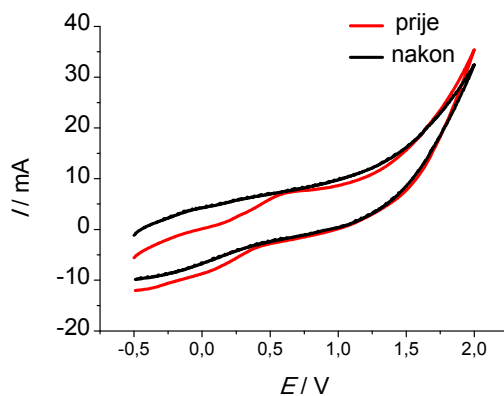
Slika 3.3. UV / Vis spektrofotometar.

4. REZULTATI

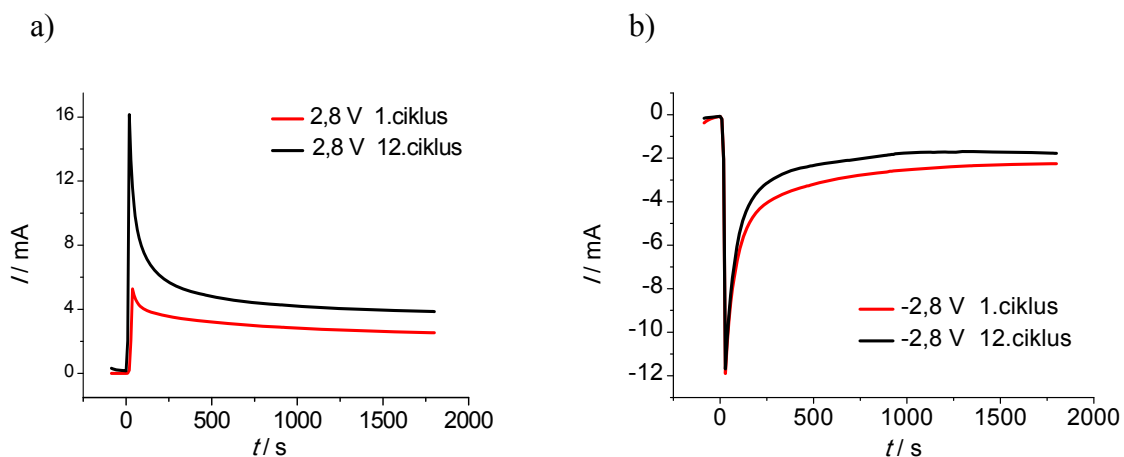
4.1. Rezultati zabilježeni metodom kronoamperometrije i cikličke voltametrije



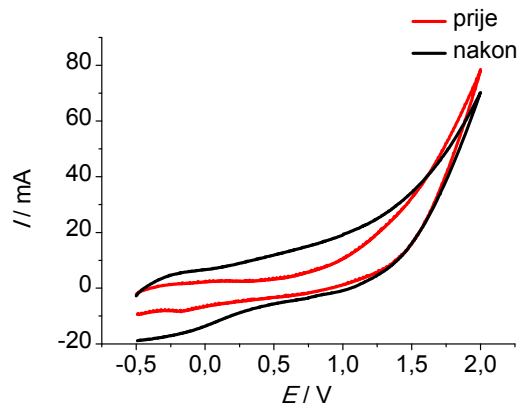
Slika 4.1. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri a) 2,5 V i b) -2,8 V u SDBS.



Slika 4.2. Ciklički voltamogram grafitnog štapića prije i nakon anodne polarizacije kod 2,5 V i katodne polarizacije kod -2,8 V u SDBS.



Slika 4.3. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri a) 2,8 V i b) -2,8 V u SDBS.

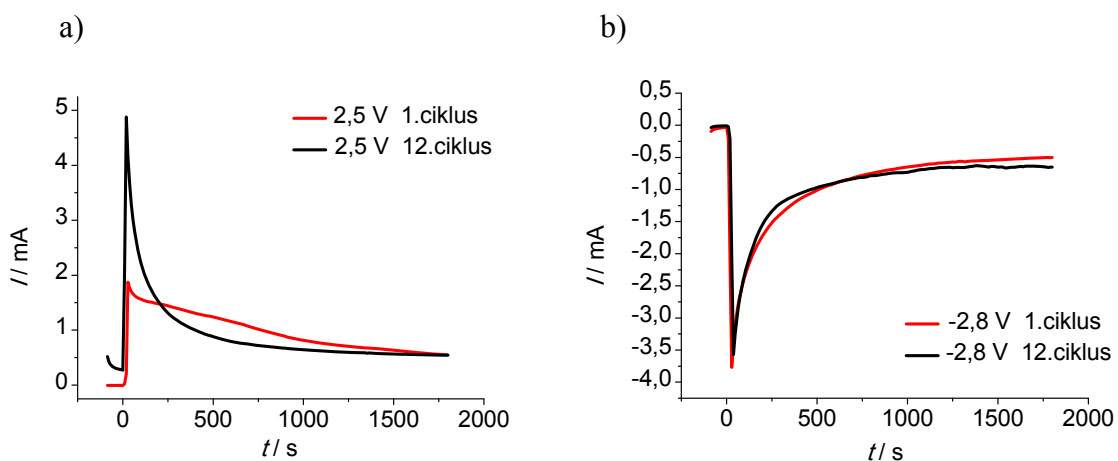


Slika 4.4. Ciklički voltamogram grafitnog štapića prije i nakon anodne polarizacije kod 2,8 V i katodne polarizacije kod -2,8 V u SDBS.

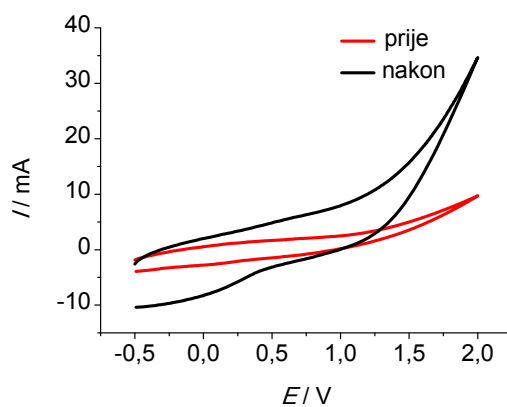
Kronoamperometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji grafitnog štapića u SDBS prikazani su na slici 4.1. a) kod napona od 2,5 V i slici 4.3. a) kod napona od 2,8 V. Vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje zbog nabijanja dvosloja na površini grafitnog štapića direktno izloženog elektrolitu. Nakon početnog nabijanja dvosloja struja eksponencijalno opada u vremenu. Dobivena struja može biti rezultat kontinuiranog nabijanja dvosloja uslijed interkalacije SDBS u strukturu grafita ili rezultat procesa razvijanja kisika ili oksidacije ugljika. Vrijednosti struje u dvanaestom ciklusu provođenja polarizacije grafita su znatno veće nego u prvom ciklusu. Isto tako, zabilježena je veća struja u slučaju kad je polarizirana grafitna elektroda pri naponu od 2,8 V u odnosu na onu kad smo polarizirali elektrodu kod 2,5 V.

Kronoamperometrijski odzivi pri katodnoj polarizaciji grafitnog štapića u SDBS prikazani su na slici 4.1. b) i slici 4.3. b) kod napona od -2,8 V. Katodna struja isprva naglo raste zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, te nakon toga kontinuirano pada. Dobivena struja može biti rezultat kontinuiranog nabijanja elektrokemijskog dvosloja uslijed interkalacije kationa ili rezultat razvijanja vodika. Vrijednosti struje u dvanaestom ciklusu su veće nego u prvom ciklusu provođenja polarizacije grafitne elektrode.

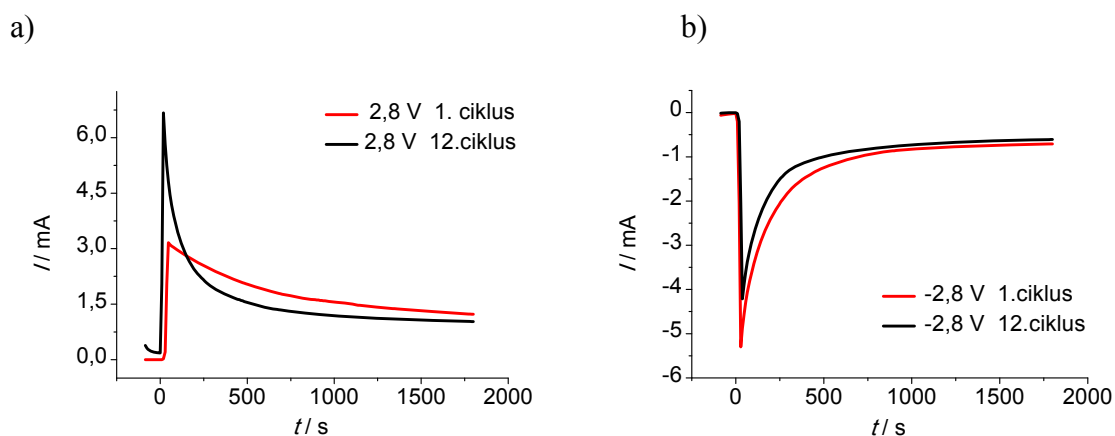
Na slikama 4.2. i 4.4. su prikazani ciklički voltamogrami prije i nakon anodnih i katodnih polarizacija u SDBS. Vidimo da struja lagano raste od -0,5 V do 1,2 V, nakon čega slijedi nagli porast struje. Visoke struje iznad 1,5 V se mogu pripisati razvijanju kisika ili pak oksidaciji ugljika. Struje zabilježene u području potencijala od -0,5 V do 1,2 V odgovaraju nabijanju i izbijanju elektrokemijskog dvosloja. Nakon procesa interkalacije površinski aktivne tvari u cikličkom voltamogramu su dobivene nešto veće struje u odnosu na struje zabilježene prije procesa interkalacije.



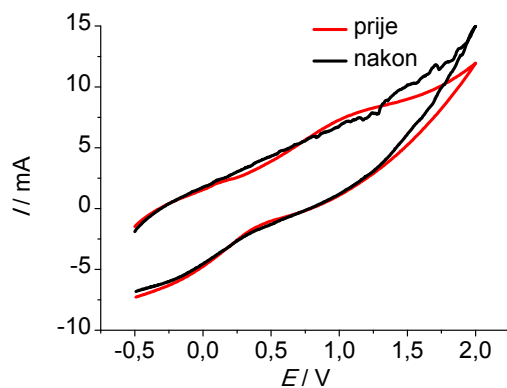
Slika 4.5. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri a) 2,5 V i b) -2,8V u SDS.



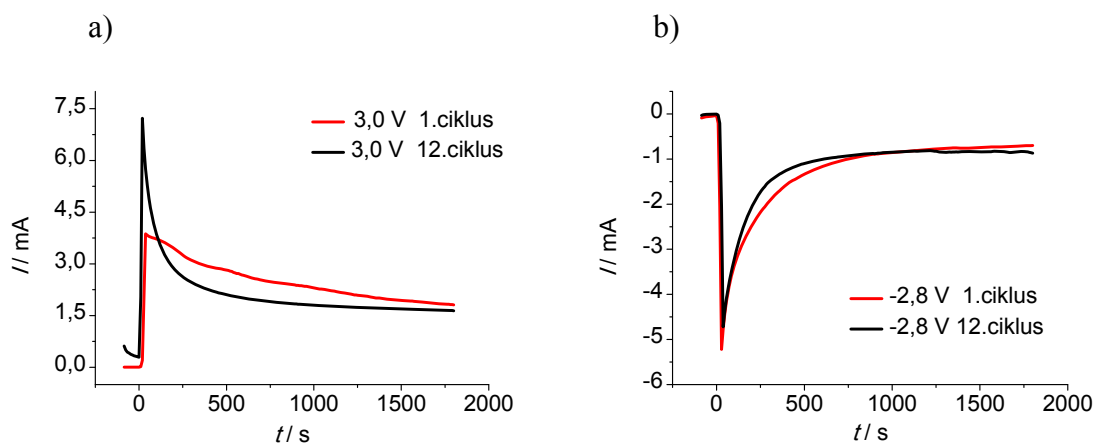
Slika 4.6. Ciklički voltamogram grafitnog štapića prije i nakon anodne polarizacije kod 2,5 V i katodne polarizacije kod -2,8 V u SDS.



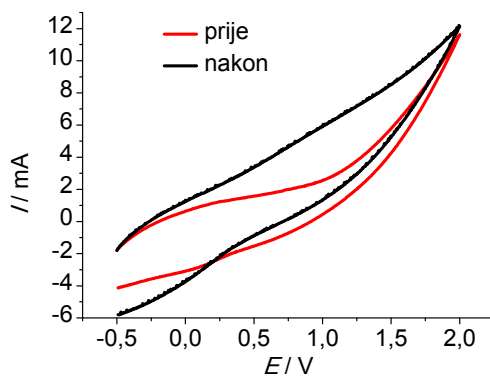
Slika 4.7. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri a) 2,8 V i b) -2,8 V u SDS.



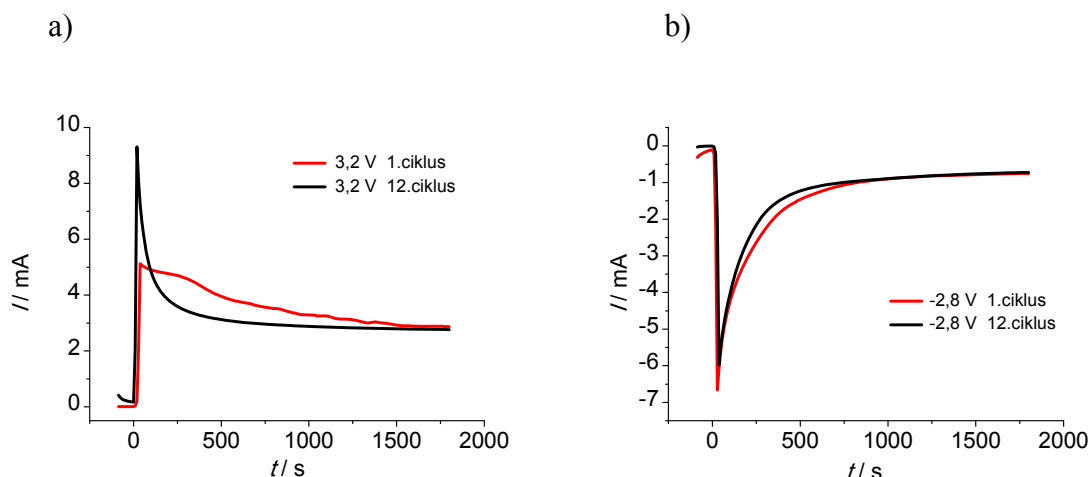
Slika 4.8. Ciklički voltamogram grafitnog štapića prije i nakon anodne polarizacije kod 2,8 V i katodne polarizacije kod -2,8 V u SDS.



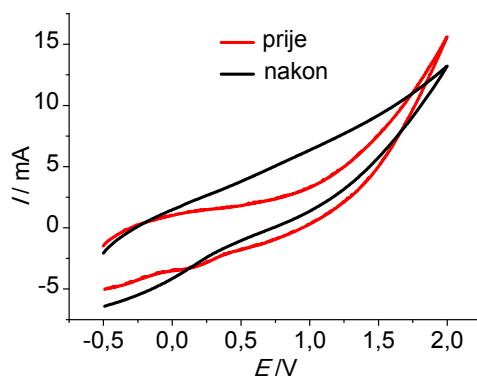
Slika 4.9. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri a) 3,0 V i b) -2,8 V u SDS.



Slika 4.10. Ciklički voltamogram grafitnog štapića prije i nakon anodne polarizacije kod 3,0 V i katodne polarizacije kod -2,8 V u SDS.



Slika 4.11. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri a) 3,2 V i b) -2,8 V u SDS.



Slika 4.12. Ciklički voltamogram grafitnog štapića prije i nakon anodne polarizacije kod 3,2 V i katodne polarizacije kod -2,8 V u SDS.

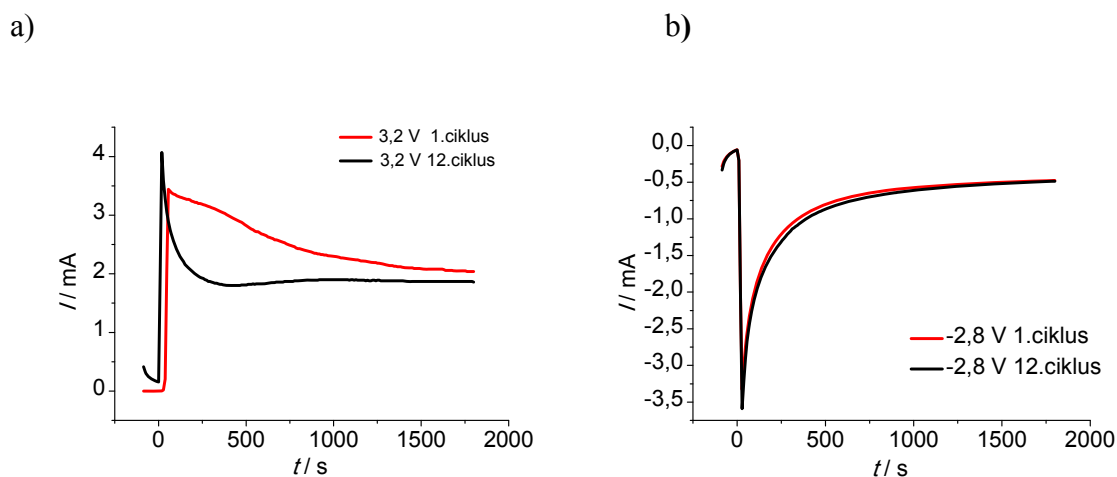
Kronoamperometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji grafitnog štapića u SDS prikazani su na slici 4.5. a) kod napona od 2,5 V, na slici 4.7. a) kod napona od 2,8 V, na slici 4.9. a) kod napona od 3,0 V i na slici 4.11.a) kod napona od 3,2 V. Na svim grafovima je vidljivo da najprije dolazi do naglog skoka struje zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na površini grafitnog štapića direktno izloženog elektrolitu, a nakon toga struja eksponencijalno opada u vremenu.

Nagli skok struje na samom početku procesa je znatno izraženiji u dvanaestom ciklusu u odnosu na prvi ciklus, međutim u dvanaestom ciklusu je izraženiji pad struje tako da nakon nekog vremena struje postaju manje u dvanaestom ciklusu u odnosu na prvi ciklus.

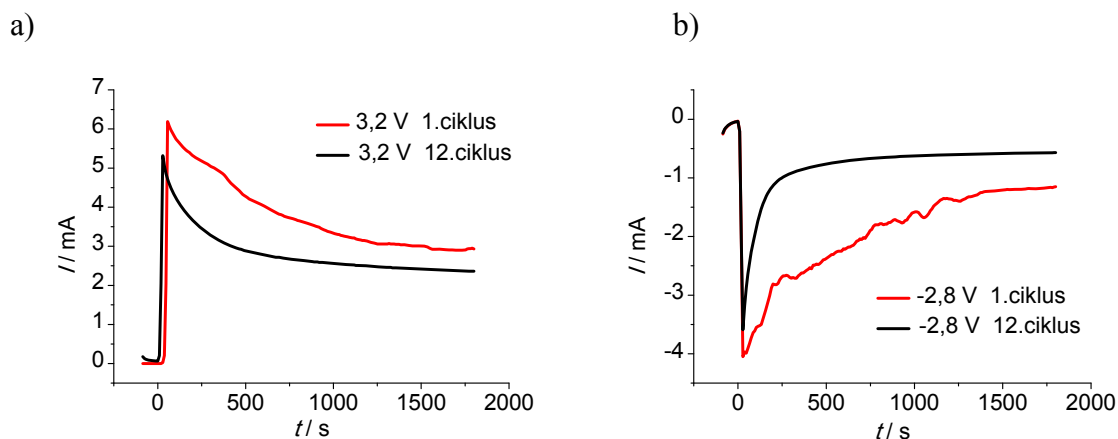
Kako se povećava napon pri kojem je polarizirana elektroda, raste i struja, tj. najveća vrijednost struje je dobivena pri naponu od 3,2 V.

Kronoamperometrijski odzivi pri katodnoj polarizaciji grafitnog štapića u SDS prikazani su na slikama 4.5 b), 4.7. b), 4.9.b) i 4.11.b) pri naponu od -2,8 V. Katodna struja isprva naglo raste zbog izbijanja elektrokemijskog dvosloja, te nakon toga kontinuirano opada u vremenu. Pri naponu od 2,5 V i 3,0 V vrijednost struje u dvanaestom ciklusu polarizacije grafitne elektrode je nešto manja nego vrijednost struje u prvom ciklusu polarizacije. Dok je pri naponima od 2,8 V i 3,2 V vrijednost struje u dvanaestom ciklusu veća od one u prvom ciklusu provođenja katodne polarizacije grafitne elektrode.

Na slikama 4.6., 4.8., 4.10. i 4.12. su prikazani ciklički voltamogrami prije i nakon anodnih i katodnih polarizacija u SDS. Vidimo da struja lagano raste od -1,0 V do 2,0 V, a nakon toga je dobiven nagli porast struje. Nakon procesa interkalacije površinski aktivne tvari u cikličkom voltamogramu su dobivene nešto veće struje u odnosu na struje zabilježene prije procesa interkalacije. Kod 3,2 V (slika 4.12.) je zabilježen i veći stupanj ireverzibilnosti nakon interkalacije površinski aktivne tvari.



Slika 4.13. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji pripremljene elektrode pri a) 3,2 V i b) -2,8 V u SDS.



Slika 4.14. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji pripremljene elektrode pri a) 3,2 V i b) -2,8 V u SDS koju smo zalužili sa 1M NaOH, pH= 12,8.

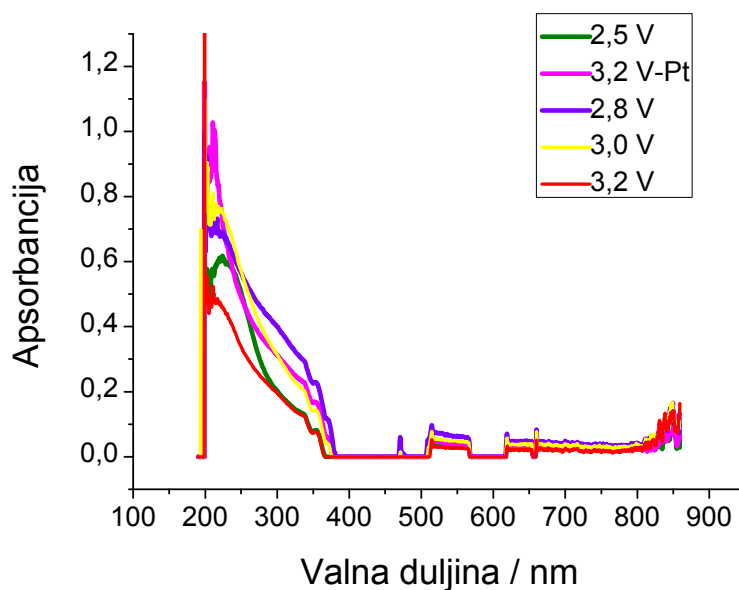
Na slici 4.13.a) je prikazan kronoamperometrijski odziv pri anodnoj polarizaciji pripremljene elektrode pri 3,2 V u SDS, a na slici 4.14.a) kronoamperometrijski odziv pri anodnoj polarizaciji pripremljene elektrode pri 3,2 V u SDS koju smo zalužili sa 1M NaOH. Struja prvo naglo raste zbog nabijanja dvosloja na površini grafita direktno izloženog elektrolitu, a nakon toga eksponencijalno opada u vremenu. U slučaju kad smo SDS zalužili sa 1M NaOH, vrijednost struje u prvom ciklusu je bila veća nego u dvanaestom ciklusu, a u slučaju kad SDS nije bio zalužen vrijednost struje u dvanaestom ciklusu je bila veća od one u prvom ciklusu.

Na slici 4.13.b) je prikazan kronoamperometrijski odziv pri katodnoj polarizaciji pripremljene elektrode pri -2,8 V, a na slici 4.14. b) kronoamperometrijski odziv pri katodnoj polarizaciji pripremljene elektrode pri -2,8 V u SDS koju smo zalužili. Katodna struja isprva naglo raste zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a nakon toga opada u vremenu. U slučaju kad smo SDS zalužili sa 1M NaOH, vrijednost struje u dvanaestom ciklusu je bila znatno veća nego u prvom ciklusu, a u slučaju kad SDS nije bio zalužen vrijednost struje u prvom ciklusu je bila nešto veća od one u dvanaestom ciklusu.

4.2. Ispitivanje priređenih otopina metodom UV/Vis spektrofotometrije

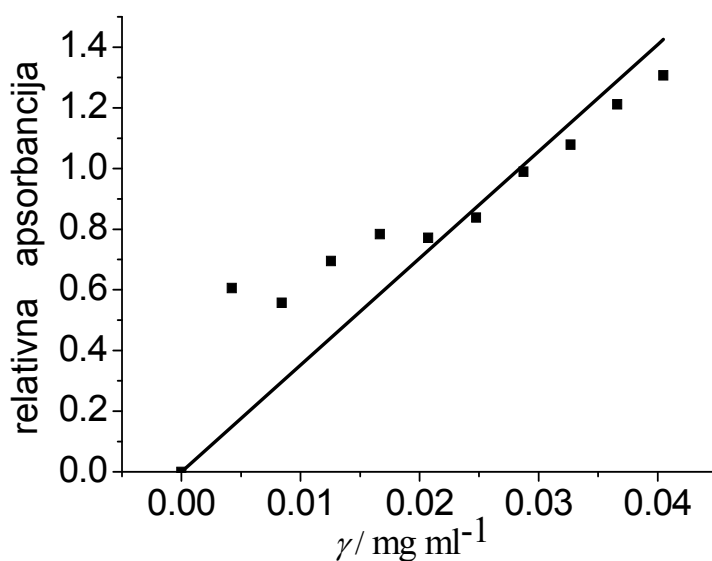
S obzirom da SDBS u svojoj strukturi sadrži benzenu jezgru, uzorak grafena dobiven interkalacijom SDBS nije bilo moguće ispitati metodom UV/Vis spektrofotometrije jer SDBS apsorbira zračenje u sličnom području kao i grafenska struktura.

Stoga je provedena samo karakterizacija grafena dobivenog interkalacijom SDS.

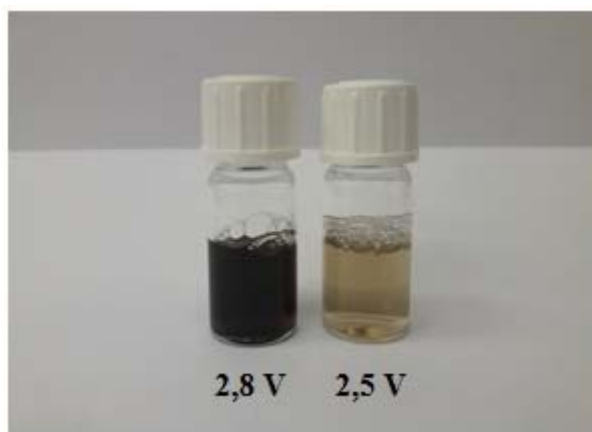


Slika 4.15. UV/Vis spektri zabilježeni za otopinu grafenova oksida priređenu kemijskim putem

Na slici 4.15. možemo uočiti apsorpcijski vrh pri 220 – 240 nm, te apsorbanciju u širokom području od 280 do 350 nm. Glavni apsorpcijski vrh pri 250 nm je vezan uz $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz aromatske C=C veze dok je slabo vidljiv vrh pri 300 nm pripisan $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu kod kisikovih funkcionalnih skupina.

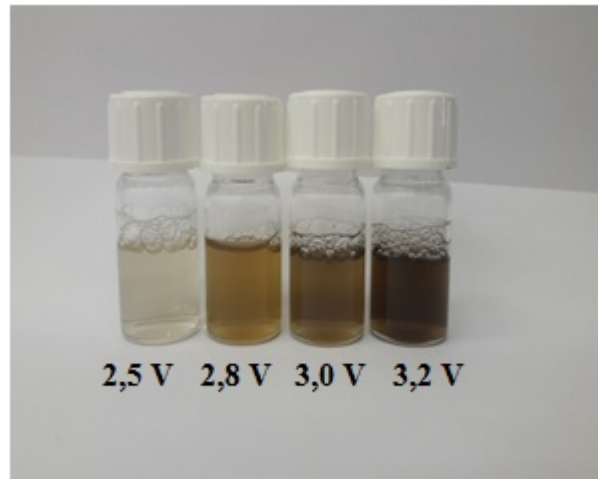


Slika 4.16. Baždarna krivulja

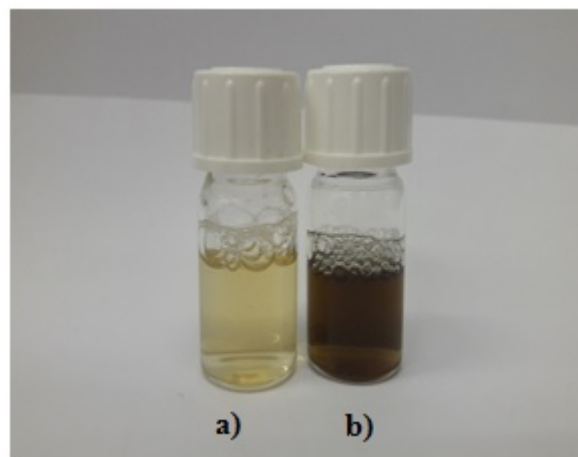


Slika 4.17. Otopine dobivene nakon polarizacije grafitnog štapića u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDBS pri $2,8 \text{ V}$ i $2,5 \text{ V}$.

Usporedbom otopina dobivenih nakon polarizacije grafitnog štapića u $0,1 \text{ M}$ SDBS pri $2,8 \text{ V}$ i $2,5 \text{ V}$ možemo vidjeti da je intenzivnije obojena otopina dobivena polarizacijom pri $2,8 \text{ V}$ (slika 4.17.). Na slici 4.18., koja prikazuje otopine dobivene nakon polarizacije grafitnog štapića u $0,1 \text{ M}$ SDS pri naponima od $2,5 \text{ V}$ do $3,2 \text{ V}$, možemo vidjeti da se intenzitet obojenosti otopine povećava kako se povećava i primijenjeni napon pri polarizaciji grafitnog štapića.



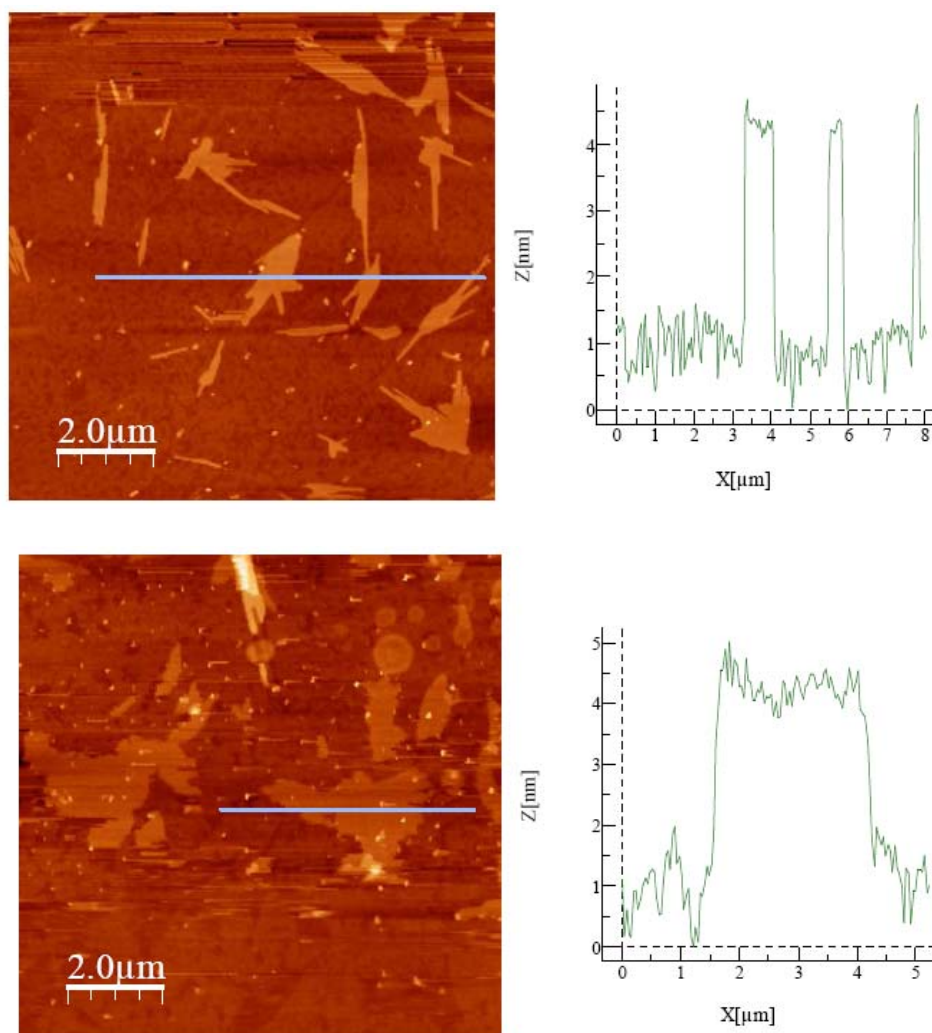
Slika 4.18. Otopine dobivene nakon polarizacije grafitnog štapića u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS pri naponima od 2,5 V do 3,2 V.



Slika 4.19. Otopine dobivene nakon polarizacije a) priređene elektrode i b) grafitnog štapića u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS pri 3,2 V

Uspoređujući otopine na slici 4.19., vidimo da nakon polarizacije pri istom naponu od 3,2 V u $0,1 \text{ M}$ SDS, je intezivnije obojena otopina dobivena raslojavanjem grafitnog štapića nego otopina dobivena raslojavanjem priređene elektrode.

4.3. Ispitivanje izoliranog uzorka mikroskopom atomskih sila



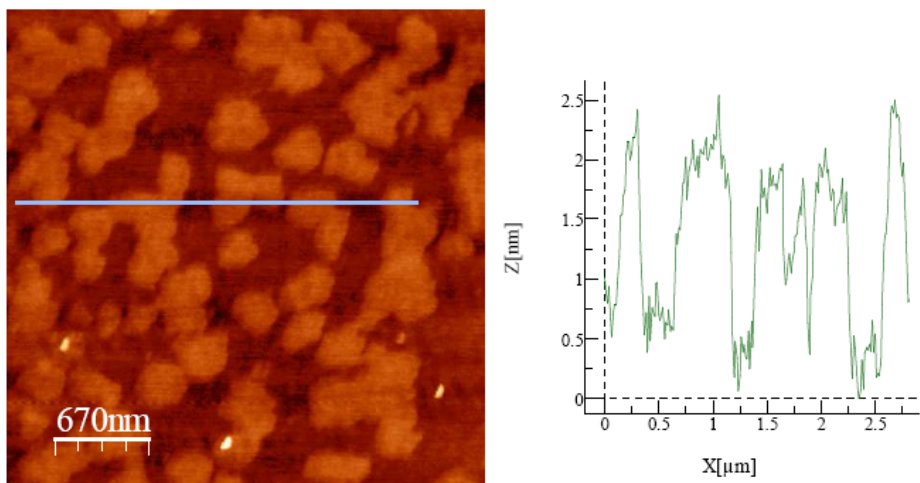
Slika 4.20. AFM snimka uzorka izoliranih iz otopine u kojoj je provedena polarizacija priređene elektrode u otopini SDS pri 3,2 V

Na slici 4.20. je prikazana snimka dobivena korištenjem AFM metode za uzorak izoliran iz otopine u kojoj je provedena polarizacija priređene elektrode u 0,1 M otopini SDS pri 3,2 V.

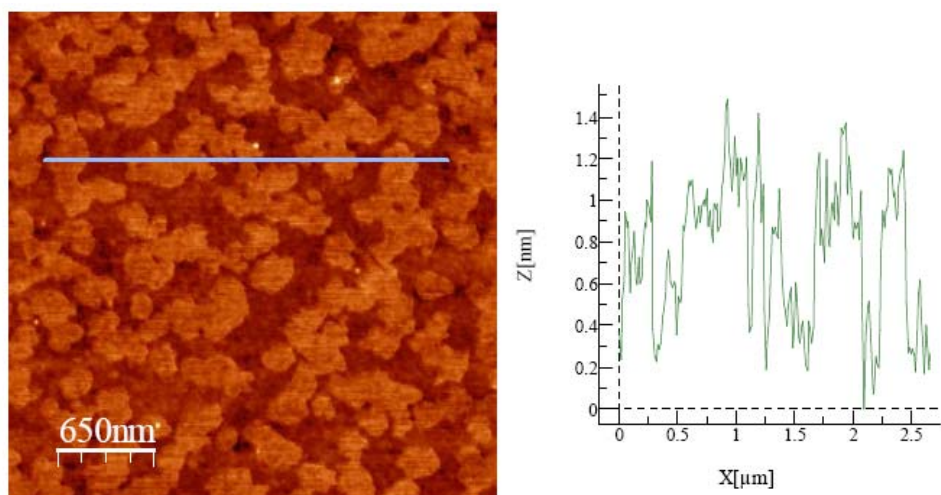
Na prvoj slici su okarakterizirana tri lista grafena. Zabilježene dimenzije prvog lista su otprilike 1 μm , drugog lista otprilike 0,5 μm te trećeg lista otprilike 0,2 μm uz odgovarajuću debljinu od otprilike 3 nm.

Na drugoj slici je okarakteriziran jedan list čije su dimenzije 3,1 μm, a debljina otprilike 3 nm.

Na slici 4.21. je prikazana AFM snimka uzorka izoliranog iz otopine u kojoj je provedena polarizacija priređene elektrode u 0,1 M SDS uz dodatak NaOH pri 3,2 V. Na slici je okarakterizirano 5 listova grafena. Zabilježene dimenzije su otprilike 0,25 μm- 0,5 μm uz odgovarajuću debljinu od 1,5 nm.



Slika 4.21. AFM snimka uzorka izoliranih iz otopine u kojoj je provedena polarizacija priređene elektrode u otopini SDS uz dodatak NaOH pri 3,2 V.



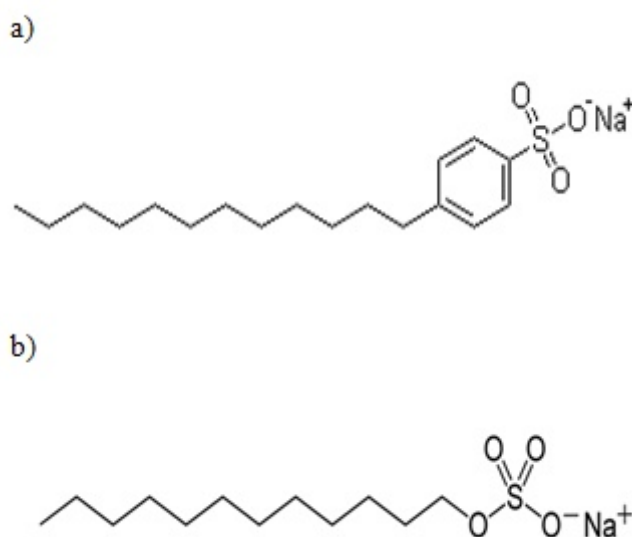
Slika 4.22. AFM snimka uzorka izoliranih iz otopine u kojoj je provedena polarizacija grafitnog štapića u otopini SDS pri 3,2 V.

Na slici 4.22. je prikazana AFM snimka uzorka izoliranih iz otopine u kojoj je provedena polarizacija grafitnog štapića u otopini SDS pri 3,2 V. Na slici su okarakterizirana 4 lista. Zabilježene dimenzije prvog lista su otprilike 0,25 μm - 0,9 μm uz odgovarajuću debljinu od 1 nm.

5. RASPRAVA

Elektrokemijsko raslojavanje grafita u ovom radu je provedeno uz upotrebu dvije različite površinski aktivne tvari natrijevog dodecil benzen sulfonata (SDBS) i natrijevog dodecil sulfata (SDS). Tijekom procesa raslojavanja radna elektroda se najprije polarizira kod pozitivnih potencijala, a nakon toga kod negativnih potencijala. U slučaju kad se polarizacija provodi na ovaj način očekuje se bolja djelotvornost procesa nego kad se provodi samo pozitivna ili samo negativna polarizacija. Isto tako u dosadašnjim istraživanjima pokazano je da će proces biti znatno djelotvorniji u slučaju ako se elektroda naizmjenice polarizira kod pozitivnih i negativnih potencijala nego ako se tijekom duljeg perioda izloži pozitivnim potencijalima, a nakon toga negativnim potencijalima [10].

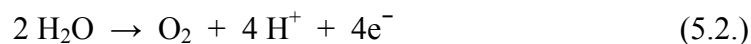
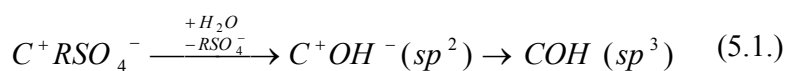
Prilikom polarizacije kod pozitivnih potencijala dolazi do interkalacije površinski aktivnih tvari prisutnih u otopini. Površinski aktivne tvari sadrže negativan naboj na sulfonskoj skupini (slika 5.1.) koji neutralizira pozitivan naboj generiran na grafitnoj elektrodi primjenom pozitivnih potencijala.



Slika 5.1. Struktura površinski aktivne tvari a) SDBS i b) SDS

U početku procesa sulfonska skupina neutralizira naboj na površini izloženoj direktnom kontaktu s elektrolitom. Nakon toga površinski aktivna tvar ulazi u strukturu samog grafita gdje dodatno neutralizira pozitivan naboj. Na taj način u unutrašnjost grafita prodire i voda.

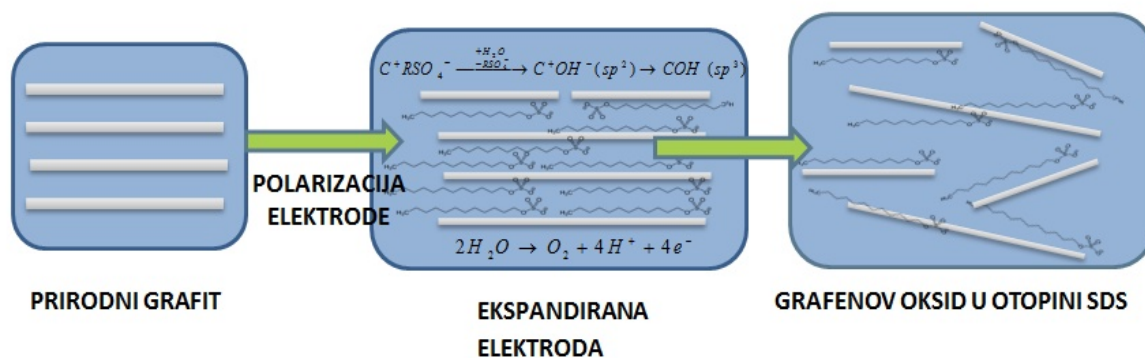
Kod pozitivnih potencijala osim nabijanja dvosloja može se odvijati reakcija oksidacije ugljika te reakcija razvijanja kisika prema sljedećim jednadžbama:



Tijekom polarizacije kod negativnih potencijala u strukturu grafita se interkaliraju pozitivni ioni koji neutraliziraju negativni naboj pri čemu se formira elektrokemijski dvosloj. Osim procesa nabijanja elektrokemijskog dvosloja pri negativnim potencijalima dolazi do razvijanja vodika (jednadžba 5.3.).



Kao posljedica interkalacije površinski aktivne tvari u strukturu grafita i razvijanja plinova tijekom polarizacije dolazi do ekspanzije elektrode, porasta njene površine te do raslojavanja grafita (slika 5.2.).



Slika 5.2. Shema interkalacije i razgradnje grafita

Usporedbom intenziteta obojenja otopine nakon interkalacije SDBS i SDS (slika 4.17 i 4.18.) može se zaključiti da je proces raslojavanja znatno djelotvorniji u prisustvu SDBS. Pretpostavlja se da je veća djelotvornost postignuta u otopini SDBS jer je u njegovoj strukturi prisutna benzenska jezgra koja olakšava interkalaciju zbog π - π interakcija benzenske jezgre i delokaliziranih π elektrona u grafitu. Kod površinski aktivnih tvari poput SDS na djelotvornost procesa utječe hidrofobni dio molekule koji se uvlači u strukturu grafita pa će u

njihovu prisustvu djelotvornost biti puno veća nego u slučaju anorganskih elektrolita ili organskih elektrolita s manjim molekulama [16].

Proces raslojavanja grafita moguće je pratiti na način da se tijekom polarizacije elektrode na određenom potencijalu zabilježi ovisnost struje u vremenu odnosno strujni tranzijent. Najprije su ispitane komercijalne elektrode od prirodnog grafita (slika 3.1. b). Iz svih strujnih tranzijenata je vidljivo da struja na samom početku naglo skače uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja nakon čega dolazi do eksponencijalnog pada struje (slika 4.1. i 4.3.). Elektrokemijski dvosloj se nabija u jako kratkom vremenu te se struja koja je zabilježena tijekom duljih vremenskih perioda može pripisati elektrolizi vode te nabijanju dvosloja površine koja se naknadno formira uslijed ekspanzije. Kod pozitivnih potencijala struja može biti i posljedica oksidacije ugljika. Kod strujnih tranzijenata zabilježenih pri pozitivnim potencijalima struje su veće u dvanaestom ciklusu nego u prvom pa se može zaključiti da je došlo do ekspanzije elektrode iako to nije moguće uočiti golim okom (slika 5.3.)

Ciklički voltamogrami (slika 4.2. i slika 4.4.) na kojima su registrirane struje prije i nakon raslojavanja grafita u SDBS ukazuju da su dobivene veće struje nakon polarizacije elektrode što ukazuje da je došlo do porasta površine elektrode odnosno do ekspanzije elektrode



Slika 5.3. Grafitni štapić prije i nakon raslojavanja

Kod strujnih tranzijenata zabilježenih u otopini SDS u prvom ciklusu su dobivene niže struje slično kao i kod SDBS međutim pad struje u prvom ciklusu je znatno sporiji što može ukazati na otežanu interkalaciju SDS u odnosu na SDBS. S porastom napona koji se primjenjuje rastu dobivene struje što ukazuje na veću aktivnost elektrode. Dobiveno ponašanje je u skladu s promjenom intenziteta boje otopine kod raznih napona (slika 4.18.).

Kao posljedica ekspanzije elektrode u SDS, ciklički voltamogrami (slika 4.6., slika 4.8., slika 4.10. i slika 4.12.) na kojima su registrirane struje prije i nakon raslojavanja grafita, ukazuju da je došlo do porasta struje nakon polarizacije elektrode. Uz to ciklički voltamogram kod anodne polarizacije pri 3,0 V i 3,2 V ukazuje da je nakon polarizacije dobiven veći stupanj ireverzibilnosti. Veći stupanj ireverzibilnosti se očituje kao veći nagib krivulje ovisnosti struje o potencijalu. Naime idealno polarizibilna elektroda pokazuje konstantnu struju s promjenom potencijala, a svako odstupanje od toga je posljedica otpora prisutnih u sustavu koji dovode do ireverzibilnog odziva.

Provedeno je i ispitivanje elektroda koje su napravljene od usitnjenog prirodnog grafita povezanog s vezivom koji je nanesen na površinu platine (slika 3.1. a).

Iz strujnih tranzijenata je vidljivo da struja na samom početku naglo skače uslijed nabijanja dvosloja nakon čega dolazi do eksponencijalnog pada struje. Struja zabilježena tijekom duljih vremenskih perioda može se pripisati istim reakcijama koje odvijaju na ostalim elektrodama. Kod strujnih tranzijenata zabilježenih pri pozitivnim potencijalima, u slučaju kad je SDS zaluzen s NaOH, struja je u dvanaestom ciklusu manja nego u prvom ciklusu i to najvjerojatnije jer se elektroda djelomično raspala. Iznos struje za razne elektrode nije moguće usporediti jer kod pripremljenih elektroda nije kontrolirana površina elektrode. Usporedbom otopina dobivenih nakon raslojavanja grafitnog štapića i priređene elektrode (slika 4.19.) možemo zaključiti da je lošije raslojavanje postignuto kod priređene elektrode.

Otopine dobivene nakon polarizacije okarakterizirane su UV/Vis spektrofotometrijom (slika 4.15.). S obzirom da SDBS u svojoj strukturi sadrži benzenu jezgru, grafensku strukturu dobivenu interkalacijom SDBS nije bilo moguće ispitati metodom UV/Vis spektrofotometrije jer i sam SDBS apsorbira zračenje u sličnom području kao i grafenska struktura.

Stoga je provedena karakterizacija produkta dobivenog interkalacijom SDS.

Na UV/Vis spektru može se uočiti izraženi apsorpcijski maksimum pri 220 nm do 240 nm i apsorpcija u širokom području od 280 do 350 nm. Apsorpcijski maksimum pri 220 nm do 240 nm je vezan uz $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz aromatske C=C veze dok je apsorpcija pri većim valnim duljinama pripisana $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu kod kisikovih funkcionalnih skupina, što je dokaz da je ugljik oksidiran.

Stoga možemo zaključiti da je raslojavanjem grafita dobiven grafenov oksid (GO), a ne grafen.

Također možemo zaključiti da je kod nižih vrijednosti primijenjenih napona tijekom anodne polarizacije veća valna duljina apsorpcijskog maksimuma, tj. manja je energija $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza što ukazuje na manji stupanj oksidacije ugljika. Iz baždarne krivulje (slika 4.16.) dobivene korištenjem otopine kemijski priređenog GO poznate koncentracije, određena je koncentracija otopina GO dobivenih elektrokemijskim putem, čiji spektri za određena razrjeđenja su prikazani na slici 4.15. Dobivene masene koncentracije se podudaraju s intenzitetom obojenja (tablica 5.1., slika 4.17.–4.19.) te potvrđuju da je djelotvornost raslojavanja veća kod grafitnog štapića u odnosu na priređenu elektrodu te raste s porastom primijenjenog napona.

Tablica 5.1. Koncentracija GO u otopini elektrolita dobivena nakon raslojavanja grafitnog štapića i pripravljene elektrode pri različitim naponima

	Napon / V	Koncentracija / mg ml ⁻¹
Grafitni štapić	2.5	0.089
	2.8	0.186
	3.0	0.275
	3.2	0.460
Pripravljena elektroda	3.2	0.134

Na temelju AFM snimki uzoraka izoliranih iz otopine SDS u kojoj je raslojavana priređena elektroda možemo zaključiti da su izolirani listovi debljine 3 nm što ukazuje da je raslojavanje provedeno uspješno, te da se dobiveni listovi sastoje od dva do tri monosloja s obzirom da je debljina jednog lista GO malo veća od 1 nm. Dimenzije listova se kreću od 0,5 do 3 μm . S istom elektrodom kod povišenog pH te sa komercijalnom elektrodom izolirani su monoslojevi manjih dimenzija u odnosu na prethodni slučaj, koje se kreću oko 0,5 μm .

6. ZAKLJUČAK

- Elektrokemijskim raslojavanjem grafita, polarizacijom grafita kod pozitivnih i negativnih potencijala, u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ vodenim otopinama natrijevog dodecil benzen sulfonata (SDBS) i natrijevog dodecil sulfata (SDS) dobiven je grafenov oksid (GO). Karakterizacija dobivenog uzorka provedena je metodama UV/Vis spektrofotometrije i mikroskopije atomskih sila (AFM).
- Polarizacijom grafita kod pozitivnih potencijala dolazi do interkalacije površinski aktivne tvari u strukturu grafita, te do oksidacije ugljika ili razvijanja kisika.
- Polarizacijom grafita kod negativnih potencijala dolazi do interkalacije kationa u strukturu grafita te do razvijanja vodika. Posljedica toga je ekspanzija elektrode i raslojavanje grafita.
- Proces raslojavanja grafita je znatno djelotvorniji u otopini SDBS jer je u njegovoj strukturi prisutna benzenska jezgra koja olakšava ugradnju zbog π - π interakcija benzenske jezgre i delokaliziranih π elektrona u grafitu.
- Bolja raslojenost grafita je dobivena kod većih napona.
- Priređena elektroda slabije se raslojava od grafitnog štapića pri istom primijenjenom naponu.
- Na temelju UV/Vis spektra je dokazano da je dobiveni produkt grafenov oksid, a ne grafen na što je ukazala apsorbanacija oko 300 nm koja odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu kod kisikovih funkcionalnih skupina.
- Mikroskopom atomskih sila je dokazano da je raslojavanje priređene elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS uspješno provedeno, jer se izolirani listovi sastoje od dva do tri grafenska sloja dimenzija od $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ do $3 \text{ }\mu\text{m}$. Raslojavanjem priređene elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ vodenoj otopini SDS kod povišenog pH te raslojavanjem komercijalne elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ vodenoj otopini SDS izolirani su monoslojevi dimenzija oko $0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

7. LITERATURA

- [1] I. Filipović , S. Lipanović, Opća i anorganska kemija II.dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995, 816-818.
- [2] T. Enoki, Electronic Structures of graphite and Related Materials, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems, Urednik: François Béguin, Elzbieta Frackowiak , Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2010, 222-223.
- [3] Bianco, A., All in the graphene family – A recommended nomenclature for two – dimensional carbon materials, Carbon 65 (2013) 1-6.
- [4] Low, C.T.J., Walsh, F.C., Chakrabarti, M.H., Hashim, M.A., Hussain, M.A., - Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, Carbon 54 (2013) 1-21.
- [5] Kumar, P., Nidhi, M., Srivastava, C., Electrochemical exfoliation of graphite for producing graphene using tetrasodium pyrophosphate, RSC Advances, 5 (2015) 24846-24852.
- [6] Wang, J., Hu, H., Wang, X., Xu, C., Zhang, M., Shang, X., Preparation and mechanical and electrical properties of graphene nanosheets – Poly (methyl methacrylate) nanocomposites via in situ suspension polymerization, Journal of Applied Polymer Science 122 (2011) 1457–2165.
- [7] Korištenje interneta: <https://arxiv.org/abs/1310.7371> (pristup 13. rujna 2016.)
- [8] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets, Nature Nanotechnology 3 (2008) 101-105.
- [9] D. Li, R. Kanel, Graphene – Based Materials, Science, 320 (2008) 1170.
- [10] A. Cvijanović, Elektrokemijsko raslojavanje ljuskastog grafita s ciljem dobivanja grafena, Vježbe iz inženjerstva materijala, 2016., Zagreb, 10-11.
- [11] Mirna Akrapović, Ugradnja grafenov oksida i grafena unutar sloja vodljivog polimera, diplomski rad, Diplomski rad, FKIT, 2014, Zagreb, 24-27.
- [12] Kissinger, Peter; William R. Heineman (1996-01-23). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded (2 ed.)
- [13] Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000-12-18). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2 ed.). Wiley
- [14] M.Bjelobradić, P.Vukić, Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripremu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora, Zagreb, 2015, 26.

[15] Magerl M., Šerbec M., Gamoš P., Bićanić B., Guja D., Mikroskopija 3 – AFM i primjeri, seminar, 2015., 1-5.

[16] Pezzini S., Treossi E., Giambastiani G. et al., The Exfoliation of Graphene in Liquids by Electrochemical, Chemical and Sonication-Assisted Techniques: A Nanoscale Study, *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 4684–4693.

8. ŽIVOTOPIS

Kristina Ivić rođena je 24. rujna 1992. godine u Šibeniku. Završava osnovnu školu u Drinovcima u lipnju 2007. godine i iste godine u rujnu upisuje Medicinsku i kemijsku školu u Šibeniku, smjer farmaceutski tehničar. Godine 2011. je maturirala i upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu je odradila u lipnju 2015. godine u Laboratoriju za ispitivanje kvalitete vode, 'Vodovod i odvodnja d.o.o.', Šibenik.