

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАД
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Стеван А. Андрић

Синтеза и карактеризација течно ексфолираног
графена за примену у детекцији влажности ваздуха

докторска дисертација

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Stevan A. Andrić

Synthesis and characterization of liquid-phase
exfoliated graphene for applications in air humidity
detection

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације

Чланови комисије:

др Немања Гаврилов, ванредни професор,
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор,
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

др Зоран Јовановић, научни саветник,
Универзитет у Београду-Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Ментори:

др Марко Спасеновић, научни саветник,
Универзитет у Београду-Институт за хемију, технологију и металургију

др Ана Доброта, доцент,
Универзитет Београду-Факултет за физичку хемију

Датум одбране:

Захвалница

Докторска дисертација је урађена на Институту за хемију, технологију и металургију у центру за микроелектронске технологије, Универзитета у Београду.

Захваљујем се колегиници др Милче Смиљанић, вишем научном сараднику на Институту за хемију, технологију и металургију чију помоћ сам имао при фабрикацији сензора на ригидним структурама, нарочито у процесу фотолитографије. Захваљујем се др Тијани Томашевић-Илић, научном сараднику, са Института за Физику за помоћ при фабрикацији сензора како на ригидним, тако и флексибилним подлогама. Велику захвалност дугујем др Даници Бајук-Богдановић, вишем научном сараднику Факултета за физичку хемију за помоћ при карактеризацији Раманском спектроскопијом. Захваљујем се др Данилу Кисићу, научном сараднику са Института за нуклеарне науке „Винча“ за помоћ при фабрикацији флексибилних сензора. Такође се захваљујем др Лазару Ракочевећу, научном сараднику са Института за нуклеарне науке „Винча“ за XPS карактеризацију, док се др Дани Васиљевић-Радовић, научном саветнику на Институту за хемију, технологију и металургију, захваљујем за AFM карактеризацију.

Искрену захвалност дугујем члановима комисије др Зорану Јовановићу, научном саветнику, са Института за нуклеарне науке „Винча“, др Бојани Недић Васиљевић, ванредном професору, као и др Немањи Гаврилов, ванредном професору Факултета за физичку хемију, чијим сугестијама се значајно унапредио квалитет представљене докторске дисертације.

Посебну захвалност дугујем менторки, др Ани Доброти, доценту Факултета за физичку хемију за помоћ при изради докторске дисертације, теоријским прорачунима као и свим проблемима које теза носи.

Највећу захвалност дугујем својој породици, која је уз мене на сваком мог кораку.

Списак скраћеница коришћених у тексту

2D – Two-dimensional

AFM – Atomic Force Microscopy

BF – Bright Field

CVD – Chemical Vapor Deposition

DF – Dark Field

DFT – Density Functional Theory

EDXS – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

EE – Electrochemical Exfoliation

GO – Graphene-Oxide

h – hours

HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite

IPA – Iso-Propanol

LB – Langmuir-Blodgett

LIG – Laser Induced Graphene

LPE – Liquid Phase Exfoliation

min – minutes

MOPAC – Molecular Orbital PACkage

NMP – N-Methyl-2-pyrrolidone

PVD – Physical Vapor Deposition

RH – Relative Humidity

rpm – Revolution Per Minute

s – seconds

SDBS – Sodium-Dodecylbenzenesulfonate

SEM – Scanning Electron Microscope

UILPE – Ultrasound Induced Liquid Phase Exfoliation

UV-VIS – Ultraviolet-Visible Spectroscopy

XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Г-УК – графен добијен помоћу ултразвучне кадице

Г-УС – графен добијен помоћу ултразвучне сонде

Г-ЕХ – графен добијен електрохемијским путем

ГО – графен-оксид

рГО – редуковани графен-оксид

Синтеза и карактеризација течно ексфолираног графена за примену у детекцији влажности ваздуха

Сажетак

Влажност ваздуха представља веома важан фактор за људско здравље и индустријске процесе, тако да су сензори за њено одређивање константно у фокусу научних истраживања. Главни предмети проучавања су принципи мерења влажности ваздуха, односно претварања влажности ваздуха у електрични сигнал, као и различити материјали за детекцију молекула воде у ваздуху. У овој дисертацији је описан економичан и скалабилан начин израде танких слојева графена и испитивана је њихова примена за детекцију водене паре. Материјали коришћени у оквиру ове докторске дисертације се у целокупном тексту називају графеном, уз назначене одређене специфичности у процесу њихове синтезе. Појам графена користи се у ширем смислу, односно није у питању идеални, једнослојни графен већ материјали сложеније структуре, са различитим дефектима, већим бројем слојева и кисеоничним група, као што ће бити приказано у наставку. Оваква структура материјала је и очекивана и у сагласности са одабраним начином синтезе. Графен коришћен за израду сензора је добијен из течне фазе, применом три различите методе течне ексфолијације. Коришћене су технике ултразвучног сонирања помоћу ултразвучне кадице и ултразвучне сонде, као и електрохемијско раслојавање. Добијени раствори садрже слојеве односно, љуспице графена које су дисперговане у растварачу N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Љуспице се из раствора преносе на чврсте подлоге методом Лангмир-Блоџет, која представља једноставну и ефикасну технику за добијање графенских филмова димензија $\approx 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Исти метод је примењен за све три врсте дисперзије графена. Дебљина добијених графенских филмова је у опсегу од $\approx 2 \text{ nm}$ до $\approx 10 \text{ nm}$. Микроскопском карактеризацијом, методама микроскопије атомских сила и скенирајућом електронском микроскопијом, је утврђена површинска расподела графенских љуспица на подлози. Латералне димензије љуспица се креће у опсегу од $\approx 100 \text{ nm}$ до $\approx 1500 \text{ nm}$ и зависе од примењеног поступка ексфолијације. Применом фотоелектронске спектроскопије X зрака и енергијски дисперзивне спектроскопије X зрачења утврђен је хемијски састав. Показано је да сва три коришћена филма имају удео кисеоника са најмање 17%, док је удео угљеника већи од 70% и зависи од начина добијања. Одзив графенских филмова на присуство водене паре је посматран праћењем промене електричне отпорности филмова, мерењем у конфигурацији са два или четири контакта. Испитивани графенски сензори реагују на промене влажности ваздуха у опсегу од 10% до 90% релативне влажности, при чему је одзив линеаран, а време одзива и опоравка веома кратко, у интервалу од $\approx 20 \text{ ms}$ до $\approx 400 \text{ ms}$ што их чини погодним за праћење дисања и детекција прста где је одзив у реалном времену неопходан. Резултати праћења дисања јасно указују на могућност сензора да прати динамику дисања, попут брзог, нормалног и спорог. Успешно је изведен и експеримент праћења удаљености прста, са детекцијом удаљености у реалном времену до максималних $\approx 10 \text{ mm}$ од сензора.

Кључне речи: графен, влажност ваздуха, сензори

Научна област: физичка хемија

Ужа научна област: физичка хемија материјала, наноматеријали

Synthesis and characterization of liquid-phase exfoliated graphene for applications in air humidity detection

Abstract

Air humidity is a very important factor for human health and industrial processes. Therefore, sensors for its determination are constantly in the focus of scientific research. The main subjects of study are the principles of measuring air humidity, i.e. transducing humidity into an electrical signal, as well as different materials for detecting water molecules in air. In this dissertation, an economical and scalable method of producing thin layers of graphene is described, as well as the application of those layers for water vapor detection. Materials used in this doctoral dissertation are referred throughout the text as graphene, with certain specificities that indicate the process of their synthesis. The term of graphene is used in a broader sense, it is not an ideal, single-layer graphene, but materials with a complex structure, with different defects, a great number of layers and oxygen groups, as will be shown below. The structure of this materials is expected and in compliance with the chosen method of synthesis. The graphene used to make the sensors was obtained from the liquid phase, using three different methods of liquid-phase exfoliation: ultrasound-assisted exfoliation in a bath and with a probe, as well as electrochemical exfoliation. The obtained dispersions contain layers, i.e. flakes of graphene dispersed in the solvent N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). The flakes are transferred from the dispersions to solid substrates using the Langmuir-Blodgett method, a simple and effective technique for obtaining graphene films with dimensions of $\approx 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. The same method was applied for all three types of graphene dispersions. The thickness of the obtained graphene films ranges from $\approx 2 \text{ nm}$ to $\approx 10 \text{ nm}$. The distribution of graphene flakes on the substrate was determined by microscopic characterization with atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The lateral dimensions of the flakes range from $\approx 100 \text{ nm}$ to $\approx 1500 \text{ nm}$ and depend on the exfoliation procedure. The chemical composition was determined using X-ray photoelectron spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. It was determined that all three types of films have an oxygen content of at least 17%, while the carbon content is greater than 70% and depends on the method. The response of graphene films to the presence of water vapor was observed by monitoring the change in electrical resistance of the films, measured in a configuration with two or four contacts. The graphene sensors react to changes in air humidity in the range from 10% to 90% relative humidity, with a linear response and very short response and recovery time, in the interval from $\approx 20 \text{ ms}$ to $\approx 400 \text{ ms}$, which makes them suitable for breathing monitoring and finger proximity detection, where real-time response is essential. Breathing tracking clearly indicates the ability of the sensor to track breathing dynamics, such as fast, normal and slow. Finger proximity tracking experiments were also successfully performed, with real-time proximity detection up to a maximal distance of $\approx 10 \text{ mm}$ from the sensor.

Keywords: graphene, relative humidity, sensors

Scientific field: physical chemistry

Scientific discipline: physical chemistry of materials, nanomaterials

Садржај

1. Увод	1
1.1. Предмет истраживања и циљ рада	2
2. Теоријски увод.....	3
2.1. Значај и примена сензора.....	4
2.2. Графен	6
2.2.1 Графен-оксид и редуковани графен-оксид.....	10
2.3. Графенски сензори	11
2.4. Влажност ваздуха	13
2.5. Синтеза графена - "bottom up" методе	14
2.5.1. Хемијска депозиција из парне фазе	15
2.5.2. Физичка депозиција из парне фазе	15
2.5.3. Ласерски индукован графен	16
2.6. Синтеза графена - "top down" методе.....	16
2.6.1. Механичко раслојавање	16
2.6.2. Ексфолијација из течне фазе	17
2.6.2.1. Технике течне ексфолијације	17
2.6.2.2. Методе формирања дводимензионалног филма из графенске дисперзије	24
3. Материјали и методе	29
3.1. Материјали	29
3.1.1. Ексфолијација графенске дисперзије	29
3.1.1.1. Ексфолијација ултразвучном кадицом	29
3.1.1.2. Ексфолијација ултразвучном сондом	29
3.1.2. Формирање графенских филмова	30
3.1.3. Коришћене подлоге	30
3.2. Методе	32
3.2.1. Оптичка карактеризација (оптичка микроскопија)	32
3.2.2. UV-VIS спектрометрија	32
3.2.3. Микроскопија атомских сила	33
3.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија и енергијски дисперзивна спектроскопија X зрачења	34
3.2.5. Раманска спектроскопија	35
3.2.6. Фотоелектронска спектроскопија	36
3.2.7. Електрична мерења	37
3.2.8. Теоријски прорачуни.....	38
4. Резултати и дискусија	40
4.1. Синтеза материјала.....	40

4.1.1. Припрема дисперзије	40
4.1.1.1. Ексфолијација ултразвучном кадицом	40
4.1.1.2. Ексфолијација ултразвучном сондом	40
4.1.1.3 Електрохемијска ексфолијација	43
4.1.2. Припрема филмова	43
4.2. Карактеризација	44
4.2.1. UV-VIS спектроскопија	44
4.2.2. Микроскопија атомских сила и скенирајућа електронска микроскопија	45
4.2.3. Раманска спектроскопија	50
4.2.4. Фотоелектронска спектроскопија и енергијски дисперзивна спектроскопија X зрачења	52
4.3. Сензори	56
4.3.1. Експериментална поставка	56
4.3.2. Одзив сензора	58
4.3.2.1. Релативна влажност ваздуха	59
4.3.2.2. Праћење дисања	65
4.3.2.3. Сензор удаљености прста	69
4.3.3. Површинска отпорност	71
4.4. Поређење различитих метода ексфолијације	73
4.5. Резултати теоријских прорачуна	74
4.5.1. Модели материјала на бази графена	74
4.5.2. Интеракција са водом	75
5. Закључак	78
Литература	80

1. Увод

Индустријска револуција је у великој мери заменила ручни рад појединца машинским, мењајући устаљени начин живота просечног човека. Од првог тренутка у којем су коришћене машине за масовну производњу до данашњег дана дошло је до драстичне промене изгледа, ефикасности, као и начина рада машина. Оно што је заједничко за све врсте уређаја је потреба за улазном енергијом. Масовна производња на два начина загађује околину. Први начин је стварање директног отпада, присуство индустријских отпадних гасова, као и отпадне воде. Други начин је повећана потрошња електричне енергије коришћене у индустријским погонима. Енергетски погони формиран на бази термоелектрана испуштају гасове који су такође штетни за људску околину. Индиректан начин загађења представља уништавање руралних делова (сеча шума, уништавање река), чиме се смањује капацитет за пречишћавање насталог загађења.

Прекомерна производња доводи до неконтролисаног загађења животне средине, чиме су угрожени витални делови екосистема. Кључни загађивачи су угљен диоксид, угљен-моноксид, сулфат-оксиди (SO_x), и азотни-оксиди (NO_x) уз различита нестабилна органска једињења. Поред концентрације наведених хемијских једињења, неопходно је познавати и влажност ваздуха, ради комплетног увида у атмосферске услове.

Са повећањем концентрације штетних гасова у атмосфери јављају се и здравствени проблеми становништва, а са тим и потреба да се детектује и прати присуство ових супстанци. То је условило развој различитих врста ефикасних сензора. У зависности од примене, за израду сензора користе се материјали који имају различита својства (облик, савитљивост, транспарентност), а сензори се разликују и по принципу рада. Ова област је веома широка и тема многобројних истраживања је синтеза градивних материјала за сензоре, као и њихова свеобухватна карактеризација.

Наведени разлози указују на повећану потребу за развојем и применом гасних сензора. Значајни параметри који утичу на одабир сензора су економичност фабрикации и утрошак енергије за њихов рад, ефикасност при раду, као и димензије и конструкција сензора и пратеће електронике.

Тренутак открића графена, најраније откривеног материјала из класе дводимензионалних (енгл. *two-dimensional*, 2D) материјала, је отворио ново поглавље у историји сензора. Основно својство 2D материјала је да је дебљина слоја реда нанометра, што чини ове материјале транспарентним. Механичка и топлотна стабилност омогућавају употребу у механици, док многе 2D материјале промена електричне проводљивости у присуству гасова кандидује за употребу у сензорима. У зависности од начина синтезе, добијају се различита својства материјала што омогућава њихову примену као ефикасних сензора за различите примене. Како начин синтезе омогућава разноврсне примене, тако се повећава потражња, као и обим научних истраживања у области синтезе из различитих агрегатних стања, гасовитог, течног и чврстог. Веома атрактивна област, како за научно-истраживачки рад, тако и за примене су технике течне екслолијације графена, као релативно економичан начин за добијање графена.

У овој докторској дисертацији разматраће се израда и карактеризација гасних сензора на бази графена, намењених за детекцију водене паре. Поред експерименталних резултата дата су и теоријска објашњења уочених ефеката, уз предлог могућих примена реализованих сензора.

Графен је добијен различитим поступцима течне ексфолијације, која представља један од економичнијих, али не мање ефикасних начина за синтезу 2D материјала.

1.1. Предмет истраживања и циљ рада

Предмет истраживања ове докторске дисертације је проучавање могућности синтезе графенских филмова методом течне ексфолијације, као и њихова примена у сензорима влажности ваздуха.

Истраживан је утицај различитих начина течне ексфолијације на формирање графенског филма користећи Лангмир-Блодетову (енгл. *Langmuir-Blodgett*, LB) методу. Технике течне ексфолијације које су разматране су сонирање ултразвучном кадицом, сонирање ултразвучном сондом и ексфолијација путем електрохемијског процеса. Систематична карактеризација добијених графенских филмова је извршена физичкохемијским методама, и то: ултраљубичасто-видљивом спектроскопијом (енгл. *ultraviolet-visible spectroscopy*, UV-VIS), микроскопијом атомских сила (енгл. *Atomic Force Microscopy*, AFM), скенирајућом електронском микроскопијом (енгл. *Scanning Electron Microscopy*, SEM), енергијски дисперзивном спектроскопијом X зрачења (енгл. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDXS), Раманском спектроскопијом и фотоелектронском спектроскопијом X зрака (енгл. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS).

Добијени експериментални резултати, тумачење одзива сензора, као и јасно објашњење добијених ефеката се постижу методама компјутационе хемије, и то прорачунима на бази теорије функционала густине (енгл. *Density Functional Theory*, DFT) и семиемпиријским методама.

Главни циљ тезе је испитивање поступка течне ексфолијације графена на одзив графенских сензора при мерењу промене влажности ваздуха. Функционалност сензора испитивана је електричним мерењима, односно мерењем промене електричне отпорности користећи дигитални мултиметар. Графенски филмови су депоновани на три врсте подлоге, две ригидне и једну савитљиву, како би се истражио одзив сензора на подлогама које су компатибилне са силицијумском технологијом као и на онима које су компатибилне са флексибилном електроником. Праћен је интензитет одзива, поновљивост, брзина одзива, као и селективност сензора кроз циклична мерења при различитим вредностима влажности ваздуха и при савијању подлоге. Добијени експериментални резултати, анализа одзива сензора, као и детаљно објашњење добијених ефеката су постигнути методама компјутационе хемије, прорачунима на бази теорије функционала густине (енгл. *Density Functional Theory*, DFT) и семиемпиријским методама.

2. Теоријски увод

Сензори су уређаји који одређену физичку величину или њену промену претварају у електрични сигнал ради читавања, праћења и анализе. Физичке величине које се најчешће посматрају су промена притиска, температуре и електричне проводљивости, као и присуство и количина одређених гасова уз промену влажности гаса [1].

Сензори су широко распрострањени, како у привреди тако све више и од стране појединца. Уређаји који мере температуру, притисак, присуство или одсуство додира, присуство или одсуство одређеног гаса, користе се свакодневно у кућама, канцеларијама, аутомобилима и индустријским постројењима. Такође, посебно важну улогу имају у медицинским установама, где се користе у контроли влажности ваздуха и температуре и за праћење ваздушног притиска и нивоа кисеоника у атмосфери установе. Од изузетне важности је и употреба сензора за праћење виталних параметара пацијената у реалном времену. Када су у питању индустријски погони, параметри попут притиска, температуре и концентрације отровних гасова могу бити близу горњих прихватљивих граница за људско здравље, те су сензори за квалитативну и квантитативну детекцију таквих гасова од изузетног значаја [1].

Развој технологије у последњих неколико деценија донео је велики напредак у употреби сензора, јер су створене нове могућности које омогућавају масовну употребу сензора у човековој околини. Осим све већег броја сензора који се интегришу у персоналне мобилне уређаје, приметан је развој мрежа сензора који међусобно комуницирају. Мреже сензора које прате различите параметре и који се налазе на потпуно различитим уређајима и локацијама, односно интернет ствари (енгл. *Internet of Things*, IoT), превазилазе границе између различитих грана индустрије, што додатно ствара нове могућности употребе и утиче на повећање бројности и разноврсности сензора [2].

На све већу потребу за сензорима указује и вредност укупног тржишта, које је за 2022. годину износило $\approx 204,8$ милијарди долара. За 2023. годину предвиђа се пораст на $\approx 226,9$ милијарди, док је предикција за 2032. годину $\approx 508,6$ милијарди долара, према подацима портала *Precedence Research* [3].

У овом раду приказани су сензори гаса на бази графена добијеног течном ексфолијацијом. Коришћен је графен ексфолиран на три различита начина, и то уз помоћ ултразвучне кадице, ултразвучне сонде, и електрохемијском ексфолијацијом. Планарни сензори су израђени депоновањем графена из раствора на чврсту подлогу методом Лангмир-Блоцет депозиције. Коришћене су ригидне и савитљиве подлоге, како непрозирне тако и транспарентне, за потребе карактеризације слојева графена и анализу перформанси сензора. Филмови графена су карактерисани различитим физикохемијским методама. Перформансе сензора од графена добијеног различитим методама ексфолијације, на различитим подлогама, директно су поређене у условима детекције присуства водене паре. Такође, приказан је рад сензора у реалном времену, који омогућава детекцију дисања и присуства близине прста. Анализиране су и описане предности и недостаци сваког од описаних начина ексфолијације, а експериментални резултати су поткрепљени теоријским прорачунима. Сензори гаса, конкретно у овој тези сензори водене паре, на бази течно ексфолираног графена, су танки, осетљиви, ултрабрзи и компатибилни са савитљивим и провидним подлогама, што их чини погодним за потенцијалну употребу у носивим сензорима.

2.1. Значај и примена сензора

Сензори се могу класификовати на различите начине. У овој тези су класификовани по две различите основе које су значајне из перспективе приказаних графенских сензора, а то су класификација по основу начина напајања и класификација по основу принципа рада, односно физичке величине чију промену сензор претвара у електрични сигнал.

По основу начина напајања, сензори могу бити пасивни или активни. Пасивни сензори дају излазни сигнал, а да при томе не користе ни једну врсту спољног напајања. Пример пасивних сензора су детектори метала, топлотни сензори (живин термометар), сензори електричног поља и идентификатори на бази радио фреквенци (енгл. *Radio Frequency ID*, RFID). Активни сензори су они сензори којима је потребан екстерни извор напајања како би се промена физичке величине могла претворити у електрични сигнал. Пример активних сензора су радар и глобални позициони систем (енгл. *Global Positioning System*, GPS) [1].

По основу принципа рада, односно према физичкој величини коју дати сензор трансформише у електрични сигнал, сензори се деле на физичке, биолошке и хемијске. Принцип рада физичких сензора заснива се на термоелектричним, фотоелектричним и електромагнетним ефектима, односно на ефектима који потпадају у област физике. Код биолошких сензора принцип рада се заснива на биохемијским процесима и на спектроскопским ефектима [4]. Принцип рада хемијских сензора се заснива на хемијским и електрохемијским процесима. Међународна унија за чисту и примењену хемију (енгл. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) дефинише хемијски сензор као уређај који претвара хемијске информације, како квалитативне тако и квантитативне, у користан аналитички сигнал [5]. Хемијски сензори су кључни елемент сложенијих система који се називају анализатори. Анализатор служи не само да измери неки сигнал, већ и да изврши обраду и омогући његов приказ.

Две основне компоненте сваког хемијског сензора су пријемник (енгл. *receptor*) и претварач (енгл. *transducer*). Пријемник преводи хемијску информацију у физичку величину која је погодна за даље мерење, док претварач трансформише дату физичку величину у аналитички сигнал. Пријемник најчешће функционише по принципима хемијских реакција, биохемијских и физичких процеса [6]. Хемијски сензори се користе за детекцију гасова, течних и чврстих супстанција [7].

Најчешћа примена хемијских сензора у области гасова је детекција токсичних гасова, као што су CO, CO₂, CH₄, NO_x, NH₃ [7, 8], SO₂, H₂S, и Cl, [9]. Хемијски сензори гасова се такође често примењују за детекцију релативне влажности ваздуха, односно молекула воде [10]. У медицини, гасни сензори се могу применити за праћење дисања у реалном времену, што даје увид у здравствено стање респираторног система пацијента [11–13]. У домаћинству се сензори влажности ваздуха користе као део аутоматизованих овлаживача ваздуха [14].

Различити индустријски процеси користе гасове, који могу бити токсични. Приликом употребе гасова у индустрији увек постоји ризик од цурења, што представља опасност по запослене, друга жива бића и животну средину. У описаним системима важну улогу имају гасни сензори, који су често програмирани за детекцију ниже концентрације од дозвољене како би се радници благовремено заштитили [9]. Увођењем IoT у индустријске погоне постиже се аутоматизација процеса и повећана безбедност радника и опреме [2, 15, 16].

Иако су гасни сензори разноврсни и многобројни, постоје основне карактеристике свих сензора по којима се они могу груписати. Испод су пописане основне карактеристике свих гасних сензора по којима се они могу класификовати и рангирати за потребе конкретне употребе [12, 17].

Основне карактеристике:

- Селективност је могућност сензора да детектује одређени молекули у гасној мешавини, елиминишући ефекте других молекула и физичких параметара.
- Осетљивост је најмања могућа вредност коју сензор може детектовати. У хемијским сензорима то је најчешће најмања могућа концентрација гаса, изражена у јединици делова у милион (енгл. *parts per million*, ppm).
- Временски одзив и време опоравка представљају време за које сензор одреагује на промену концентрације гаса и након ког се враћа на почетни положај, односно на базну линију. За праћење концентрације неког гаса у реалном времену овај параметар је важан и потребно је да буде што мањи.
- Радни опсег сензора је опсег између најмање и највеће концентрације гаса коју сензор може детектовати.
- Поновљивост сензора је могућност да се са сензора очита иста вредност при истим концентрацијама гаса, уз што мању хистерезу сигнала приликом поновљених мерења.
- Економичност сензора у неким гранама индустрије представља кључни фактор у одабиру сензора. Поред саме комплексности израде и целокупне цене, битан фактор представља енергетска потрошња сензора.
- Начин напајања сензора утиче на могућност његове употребе у датој ситуацији. Постоје различити начини напајања, као што су директан приступ на електричну мрежу, замењиве или пуњиве батерије, и самонапајајуће батерије.

Материјали који се користе за израду гасних сензора

Композитни материјали, који су на бази метал-оксида као и керамичних материјала [18], се дуго користе за потребе израде гасних сензора, нарочито за сензоре влажности ваздуха [12, 15]. Материјали попут титанијум-диоксида (TiO_2) [19], цинк-оксида (ZnO) и калај-диоксида (SnO_2) појединачно, као и у композитима дају минијатурне, флексибилне сензоре влажности ваздуха, уз релативно економичну производњу [20, 21]. Недостатак ових сензора представља време одзива и опоравка сигнала, које је изражено у десетинама секунди, а у већини случајева достиже и вредност једног минута. За мерење промена концентрације гаса у реалном времену потребно је да сензори имају време одзива и време опоравка које је највише стотину милисекунди. Додатни недостатак наведених материјала који се користе у сензорима је висока температура синтезе, која је обично ≈ 500 °C [22], а у неким случајевима и до ≈ 1000 °C [23]. Овако високе температуре синтезе изискују коришћење специфичне опреме.

Међу материјалима који се користе за израду гасних сензора налазе се и дводимензионални материјали попут графена [24, 25], платине-диселенида (PtSe_2) [26], волфрам-дисулфида (WS_2)

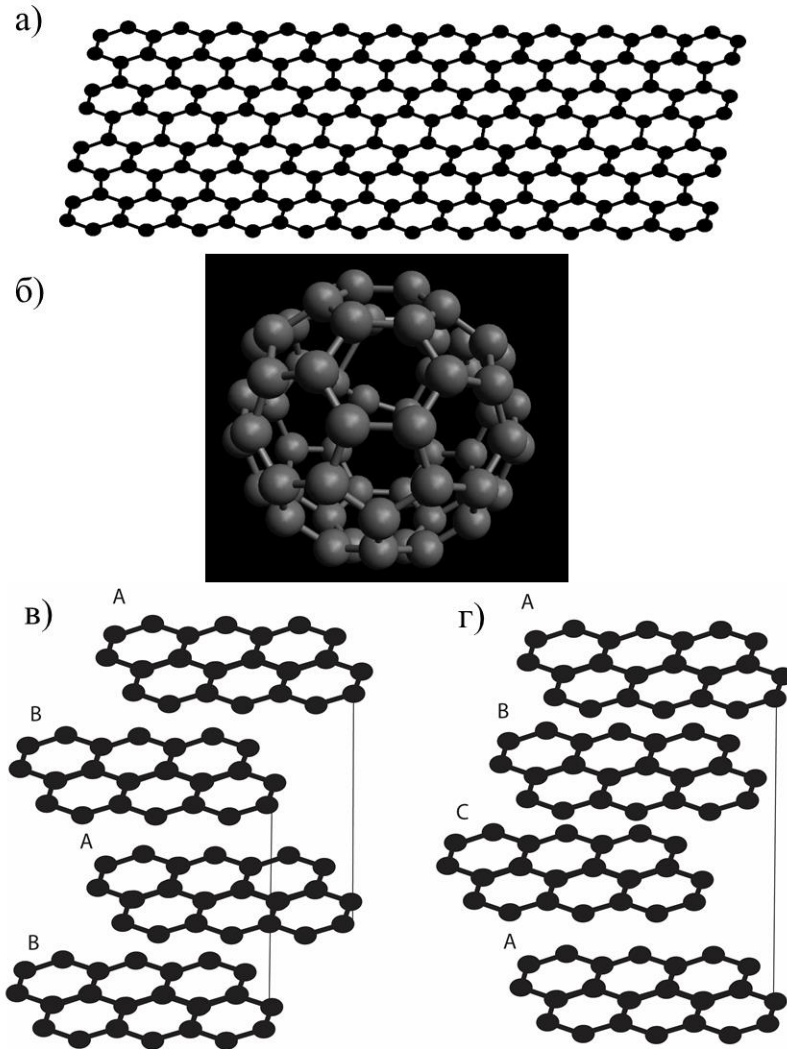
[27], и молибден-дисулфида (MoS_2) [28]. Предност ових материјала над тродимензионалним (енгл. *three-dimensional*, 3D) материјалима је управо у њиховој малој дебљини, која је погодна за употребу у транспарентним и савитљивим сензорима. Поменути материјали се могу користити за детекцију како отровних гасова, тако и релативне влажности ваздуха, односно молекула воде.

2.2. Графен

Угљеник (лат. *Carboneum*, C) је елемент IVa групе периодног система, чији је атомски број 6, а електронска конфигурација $1s^2 2s^2 2p^2$. Угљеник се у природи налази у две алотропске модификације: графит и дијамант. Крајем прошлог века, почиње откриће других алотропа угљеника, откриће фулерена 1985. године, затим угљеничних нанотуба 1991. и графена 2004. године, [слика 1](#) [29].

Основну градивну јединицу графита, угљеничних танотуба и фулерена, представља графен, [слика 1\(a\)](#). монослој угљеникових атома који су међусобно везани неполярним ковалентним везама формирајући хексагоналну структуру у облику саћа (енгл. *honeycomb*). Растојање између суседних угљеникових атома износи $\approx 0,142$ nm, [слика 1\(a\)](#). Графен представља основу за друге алотропске модификације угљеника, као на пример једнослојне и вишеслојне нанотубе и графит, код којег је растојање између равни $\approx 0,335$ nm, [слика 1](#), [30, 31]. Структура фулерена приказана је на [слици 1\(б\)](#). Графенски слојеви који формирају графитну структуру могу се организовати у две основне структурне форме - хексагоналну (АВАВ слагање) и ромбоидну (АВС АВС слагање), [слика 1\(в\), \(г\)](#). Угљеникови атоми су у свим поменути модификацијама sp^2 хибридовани, што резултује у делокализованим π -електронима који доприносе високој електричној проводљивости материјала [30].

Графен су први пут експериментално издвојили 2004. године професор *Andre Geim* и професор *Konstantin Novoselov* на Универзитету у Манчестеру, у потрази за стабилним дводимензионалним кристалима [32]. Они су 2010. године за поменути проналазак награђени Нобеловом наградом.



Слика 1. Приказ угљеничних структура: а) основна структура графена, б) структура фулерена, в) хексагонална структура графита, г) ромбоидна структура графита.

Графен услед своје дводимензионалне структуре представља један од најчвршћих материјала, с обзиром да унутрашња чврстоћа разбијања једнослојног графена без дефеката износи 42 N/m , што је еквивалентно граници напрезања од 130 GPa [33, 34]. У присуству дефеката долази до деградације механичких својстава материјала. У случају вишеслојног графена, дебљине до 8 nm , чврстоћа износи до 5 N/m , те се графен често посматра као користан материјал за примене које захтевају добра механичка својства [35].

Код идеалног графена (без дефеката) сваки угљеников атом је повезан са по три друга атома угљеника. Посредством sp^2 хибридизованих орбитала (s , p_x и p_y) са најближим атомима угљеника формирају се σ везе у равни графена. Електрони који припадају орбитали p_z су делокализовани, односно слободно се крећу, те су заслужни за електричну проводљивост кроз π електронски облак. Сигма веза доприноси стабилности и чврстоћи графенске равни, док π веза доприноси Ван дер Валсовим силама које везују слојеве графена један за други [36].

Међу алотропским модификацијама угљеника, графен се одликује најбољом термалном проводљивошћу са вредношћу $\approx 5000 \text{ W/mK}$ [36, 37] за идеалан графен. Термална проводљивост графита се креће у опсегу од 100 до 2000 W/mK , за дијамант је $\approx 2000 \text{ W/mK}$, док је за угљеничне нанотубе $\approx 3000 \text{ W/mK}$ [38–40]. Тачна вредност термалне проводљивости зависи од дебљине графенског филма, присуства дефеката као и температуре.

Једнослојни графен показује високу оптичку транспарентност, са апсорпцијом од само 2,3% у читавом видљивом делу спектра [41]. Апсорпција електромагнетног зрачења је адитивна, тако да се са повећањем броја слојева (дебљине) графена линеарно повећава и апсорпција. Линеарна зависност оптичке апсорпције од дебљине графена може се искористити за неструктивно и прецизно утврђивање дебљине графена [42].

Једно од кључних својстава графена је његова висока електрична проводљивост. Максимум покретљивости носилаца наелектрисања по теоријским прорачунима износи $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s V}$. Висока вредност покретљивости носилаца наелектрисања је последица понашања електрона у графену, који се кроз раван крећу као честице без масе, односно крећу се релативистички [36]. Графен је полупроводник код којег се валентна (π) и проводна (π^*) зона додирују у једној тачки, односно енергетски процеп је једнак нули. У зависности од начина синтезе као и даљег третмана, Фермијев ниво се може померати испод или изнад тачке у којој се зоне додирују (тзв. Диракова тачка), тако да графен може бити n или p типа. Ако је материјал n типа, електрони су доминантни носиоци наелектрисања, а уколико је p типа онда су то шупљине.

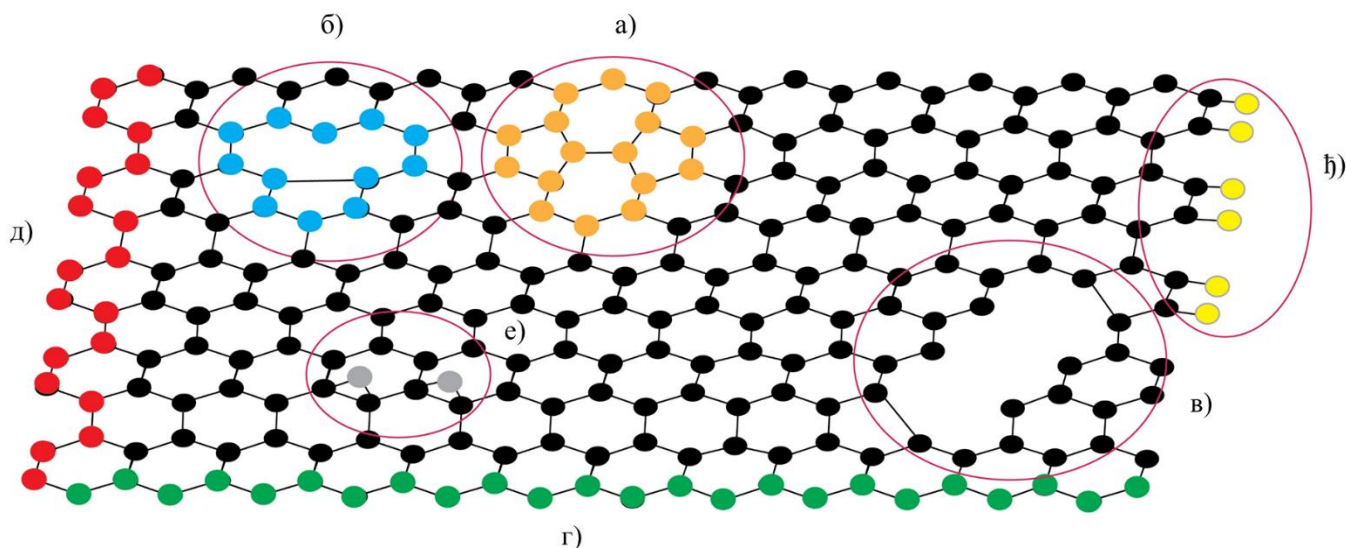
Постоји неколико облика структурних дефеката графенске базалне равни. У ревијалном раду представљеном од стране *M.D. Bhatt-a и сарадника* [43] приказана је подела дефеката у две групе.

У прву групу спадају такозвани унутрашњи дефекти, којих има три типа. Први тип унутрашњег дефекта је трансформација $C-C$ везе. Долази до промене угла σ везе, при чему се губи шесточлани угљеников прстен, те као последица настају нови петочлани и седмочлани угљенични прстенови. Описани ефекат се назива Стоун-Валесов дефект (енгл. *Stone-Wales, SW*), [слика 2\(а\)](#). Други тип дефекта се односи на једно или више упражњених места угљениковог атома. Дефекти са једним упражњеним местом названи Јан-Телер (енгл. *Jan-Teller, JT*) дисторзија представљају структурну промену, код које такође долази до промене угљениковог прстена и настајања нових прстенова, са девет и пет угљеникових атома, [слика 2\(б\)](#). При уклањању два или више атома угљеника, долази до појаве вишеатомских дефеката, коју су често распоређени дуж једног правца, формирајући линијски дефект ([слика 2\(в\)](#)). Трећи тип унутрашњих дефеката се појављује при адсорпцији атома угљеника на базалној равни. Представљена структура је нестабилна, самим тим адсорбовани атом мигрира у стабилну конфигурацију.

Другу групу дефеката чине спољни дефекти. Карактерише их утицај друге врсте атома (неугљеничних, хетероатома) на графенску структуру. Супституцијом хетероатома у структури графена настају супституциони дефекти (допанти), услед чега долази до промене електричне проводљивости, до померања Фермијевог нивоа, а може доћи и до промена механичких и термичких својстава материјала. Тип везе зависи од природе допанта. Пошто креирање нових ковалентних веза захтева релативно велику енергију везивања супституената, супституција захтева додавање енергије у систем, што се најчешће врши уз помоћ високих температура.

Ивице базалне равни графена могу попримити два карактеристична облика: цик-цак (енгл. *Zigzag*) и столица (енгл. *Armchair*). Облик ивица утиче на механичку стабилност и електричну проводљивост графена, [слика 2\(д\), \(г\)](#).

У реалним условима графен не садржи само идеалне цик-цак/столица облике ивица. Ефекат ивица је нарочито изражен у течно ексфолираном графену, где се графен налази у облику љуспица које се насумично преклапају. Свака љуспица, просечних латералних димензија између 100 nm и неколико μm , је са свих страна оивичена дефектима. Услед слободних, недовршених веза на угљеничном прстену, долази до везивања кисеоника и водоника, како на базалној равни, тако и на ивицама [слика 2\(ђ\), \(е\)](#) [44–46].

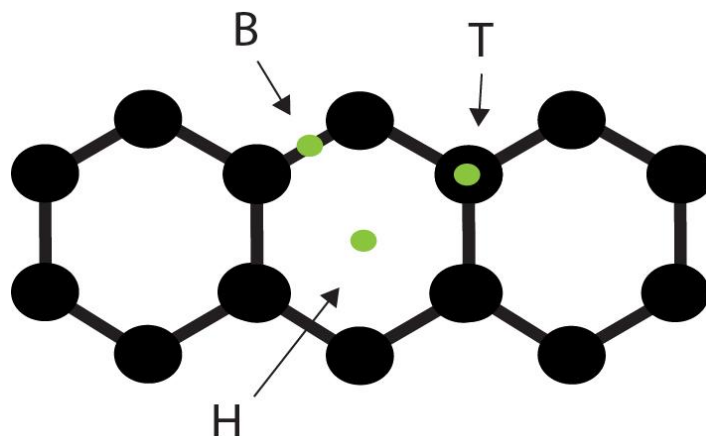


Слика 2. Шематски приказ базалне равни графена са дефектима: а) ротирање С–С везе, SW дефект, б) дефект са једним упражњеним местом, Јан-Телер дисторзија, в) линијски дефект, г) структура ивице у цик-цак облику, д) структура ивице у облику столице, ђ) везани водоник на ивицама у столица формату [47], е) везани кисеоник у базалној равни.

Значајна карактеристика графена је и његова специфична површина, чија вредност у случају монослоја достиже максимум од $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, чинећи га интересантним материјалом за гасне адсорпционе процесе. Двослојни графен, добијен методом хемијског напаравања (енгл. *Chemical Vapor Deposition*, CVD), има специфичну површину у вредности од $\approx 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [48], док та вредност за графен-оксид и редуковани графен-оксид износи $\approx 700 \text{ m}^2/\text{g}$ [49].

Идеална графенска структура, која нема дефекте, поседује три нееквивалентна, висококоординисана адсорпциона места, приказана на [слици 3](#), на која се могу везивати различити атомски адсорбати. То су следећа адсорпциона места: (i) шупљина, изнад центра C_6 прстена (енгл. *hollow (hexagonal) site*, Н), (ii) мост, изнад центра једне С–С везе (енгл. *bridge site*, В) и (iii) врх, изнад једног угљениковог атома (енгл. *top site*, Т) [50]. У случају вишеатомских адсорбата, ова места могу бити нешто другачије геометрије.

У зависности од испитиваног гаса, фаворизују се одређена адсорпциона места, односно молекули различитих гасова могу имати различите енергетски најповољније позиције на графену. На енергију адсорпције утиче и оријентација молекула гаса. Енергетска разлика између различитих оријентација молекула често је већа од енергетске разлике између Н, В и Т положаја [51].



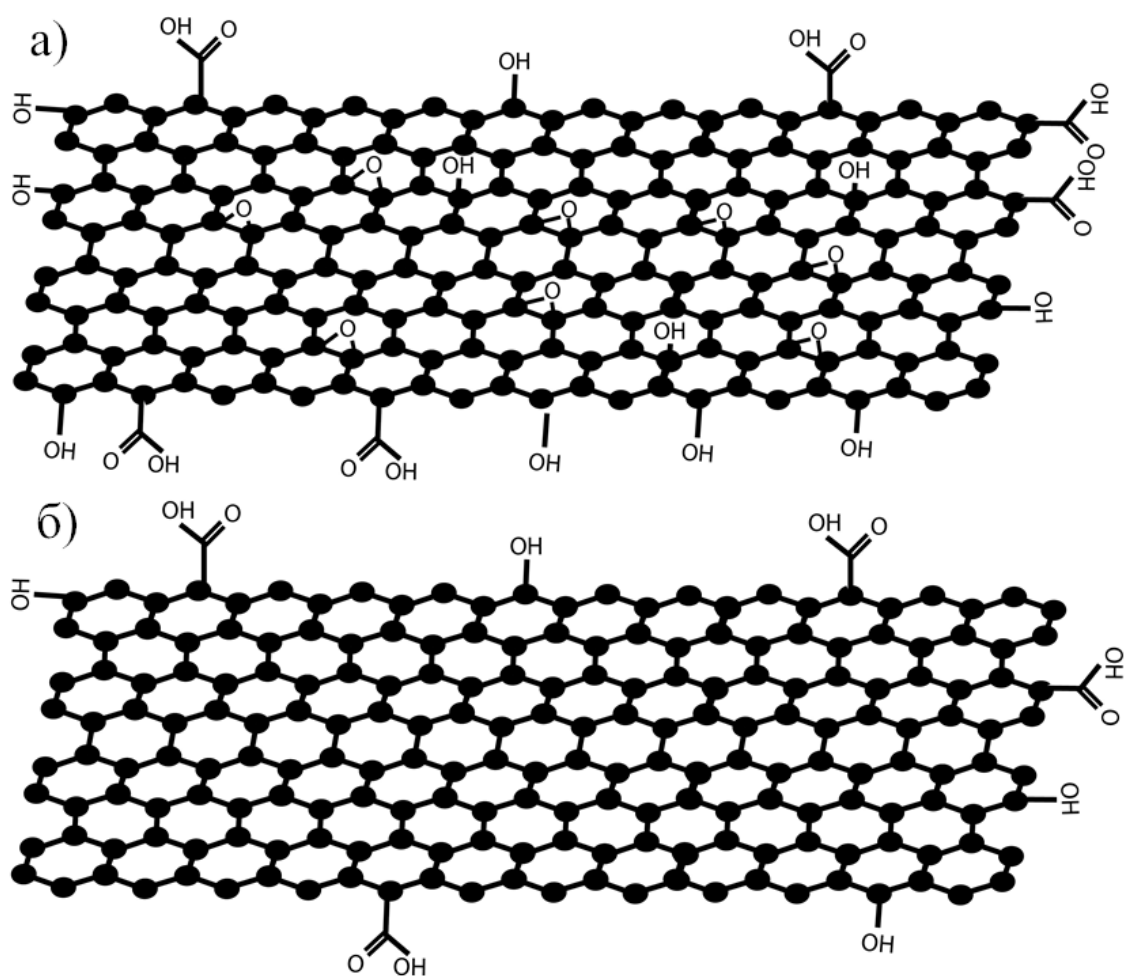
Слика 3. Могућа адсорпциона места на базалној равни графена. Зелени круг означава адсорпционо место.

2.2.1 Графен-оксид и редуковани графен-оксид

Графен-оксид (ГО) је дериват графена који на базалној равни или ивицама садржи кисеоничне групе. Процентуални удео кисеоника варира, и може износити од $\approx 25\%$ [52] па све до $\approx 60\%$ [53].

Адсорпцијом или везивањем кисеоника или евентуално водоника могу настати различите групе једињења, као што су C–O–C (епоксидне), C=O (карбонилне), OH (хидроксилне) и COOH (карбоксилне), [слика 4\(а\)](#) [54, 55]. Споменуте групе су за графен везане ковалентним везама [56]. Степен оксидације графен-оксида зависи од начина његове синтезе. Дебљина једнослојног, чистог графена износи 0,335 nm, док је дебљина графен-оксида већа, услед присуства кисеоничних група. Дебљина једнослојног ГО теоријски износи $\approx 0,8$ nm, док је у раду који су представили *C.G. Navarro и сарадници* [57] експериментално измерена дебљина $(1,1 \pm 0,2)$ nm. Кисеоничне групе повећавају растојање између хексагоналних равни, при чему долази до промене хидрофобног карактера графена у хидрофилни. Графен оксид се може добити на неколико начина, као што су Хамерсова (*Hummers*), Бродијева (*Brodie*), и Штауденмајерова (*Staudenmaier*) метода [54].

Други важан дериват графена је редуковани графен-оксид (pГО), који се добија поступком редукције графен оксида, те садржи мање кисеоничних група и има већу електричну проводљивост у односу на ГО. По структури базалне равни, али и по електричној проводљивости и механичкој стабилности је сличнији чистом графену него графен-оксиду, [слика 4\(б\)](#). Овакав тип графена одликује економична производња. Редуковани графен-оксид задржава својства ГО која омогућавају коришћење материјала у сврхе производње сензора, складиштења енергије и катализе [56]. Методе редукције су засноване на хемијским, електрохемијским и термалним процесима [58]. Врсте и концентрације кисеоничних група на графенској равни варирају, те није могуће прецизно дефинисати структуру ГО и pГО. На [слици 4](#) су приказане неке могуће структуре ГО и pГО равни, преузете из литературе [59, 60].



Слика 4. Неки од могућих идеализованих модела структуре за: а) графен-оксид, б) редуковани графен-оксид. Преузето из референци [59, 60].

2.3. Графенски сензори

Карактеристике графена и његових деривата указују на могућност њихове примене у различитим гранама индустрије [61, 62]. У основној (идеалној) форми графен нема слободних високо реактивних места, што га чини хемијски инертним, мада су пријављени радови у којима реагује на присуство гасова услед физисорпције [63–65]. Други облици графена садрже различите врсте дефеката, попут ивица, супституционих нечистоћа, ваканција и других ([поглавље 2.2](#)), који могу бити погодна места за везивање гаса, односно за процесе хемисорпције.

Сензори на бази графена могу наћи примену у индустријским погонима, медицинским установама, домаћинству, у ватрогасној, војној и полицијској служби.

Преглед литературе

Сензори у којима се графен користи за детекцију одређеног гаса одликује промена електричних својстава у присуству молекула тог гаса. Та промена се може регистровати на различите начине, као што су директно мерење промене отпорности, мерење импедансе или мерење

капацитивности. Директно мерење промене отпорности се врши помоћу два или четири контакта у реалном времену. При мерењу импедансе, наизменична струја се пропушта кроз сензор и мери се фаза и интензитет напона на различитим фреквенцијама, чиме се могу добити додатне информације о врсти хемикалије и њеној интеракцији са површином сензора. Капацитивна мерења се претежно користе са ГО сензорима. ГО је изолатор који показује проводљивост када се вода адсорбује на површини сензора, што доводи до промене капацитивности [66].

Код гасних сензора адсорпционо-десорпциони процеси су доминантни, при чему дводимензионална структура графена игра значајну улогу у перформансама сензора. Код материјала са тродимензионалном структуром, само површински део реагује са испитиваним молекулима. Струјни сигнал пролази кроз целокупан материјал, кроз унутрашњу запремину пролази струја која се не мења, с обзиром да молекули анализата не доспевају у контакт са средишњим делом материјала. Код 2D материјала је услед њихове танке структуре целокупна запремина изложена испитиваним молекулима, чиме се повећава сигнал, односно осетљивост сензора. Све веће интересовање за гасне сензоре на бази графена показује и број објављених радова, који је у 2019. години достигао 378, док је у 2011. години тај број био 54 [67]. Када је у питању детекција молекула у гасовитом стању, молекул који се најчешће детектује и којег је најједноставније детектовати је вода, у облику водене паре. Поларност молекула воде, као и висок процентуални удео у атмосфери ($\approx 60\%$) у односу на одређивање концентрације других гасова који се изражавају у милионитим деловима (ppm), омогућава ефикасну детекцију.

Пре открића графена, вршена су истраживања са фулереном као интересантном алотропском модификацијом угљеника за потребе мерења влажности ваздуха. *E. Radeva и сарадници* [68] су објавили рад у којем фулерен показује кратко време одзива уз стабилан сигнал и високу осетљивост.

Даљи рад када су у питању угљенични материјали и гасни сензори базира се на употреби графена као главног материјала за израду сензора. Добијање чистог, нефункционализованог графена остварује се методом CVD, уз помоћ које се може добити графен максималне чистоће и различитих дебљина [69]. У наставку су описани графенски сензори који имају могућност квалитативно/квантитативне детекције неких од гасова штетних по животну средину (NO_2 , CO_2 , NH_3), као и за детекцију релативне влажности ваздуха.

F. Ricciardella и сарадници у раду [70] описују детекцију NO_2 гаса у опсегу концентрације од 0,12 до 1,32 ppm, користећи вишеслојни CVD графен дебљине ≈ 10 nm. Примена CVD графена дебљине 4 слоја за детекцију CO_2 гаса приказана је од стране *Y. Seekaew и сарадника* у раду [71], док су *A.D. Smith и сарадници* представили једнослојни CVD графен за детекцију CO_2 , са одзивом од ≈ 3 s [64].

Поред CVD графена, који је често једнослојан, приказана је и детекција CO_2 са дебљим графеном добијеним течном експлозијацијом [72]. 3D порозна структура ласерски индукованог графена обезбеђује површинска места за интеракцију са гасовима, на флексибилним подлогама, самим тим је за детекцију CO_2 , као и других гасова (O_2 , He) коришћен и ласерски индуковани графен [73]. Недостатак оваквог система, односно сензора, јесте мала транспарентност услед 3D структуре графена.

A.D. Smith и сарадници су показали могућност примене једнослојног CVD графенског сензора за испитивање релативне влажности ваздуха у различитим условима [63], као и двослојног CVD

графенског сензора за квалитативно и квантитативно испитивање релативне влажности ваздуха и угљен диоксида [74]. Анализа одзива вишеслојног CVD графена на промене влажности ваздуха урађена је од стране групе у Делфту, чији графен од 10 nm показује одзив на влажност ваздуха од 0,005% за јединичну промену релативне влажности ваздуха [75]. *V.I. Porov и сарадници* синтетисали су вишеслојни графен, који је коришћен за праћење промене влажности ваздуха. Средња дебљина графена се кретала између 3 - 5 и 10 - 12 nm, са променом од 7 - 27% за јединичну промену релативне влажности ваздуха [25]. *A.P. Taylor и сарадници* представили су сензор за влажност ваздуха добијен уз помоћ наменски направљеног електроспреја са којим се добијају графенски филмови, користећи графен-оксид као полазну дисперзију. Предност оваквог типа сензора се огледа у величини одзива, који се креће и до 20% уз нехомогени, дисконтинуирани графенски филм преко златних контаката и релативно високу отпорност ($\approx 200 \text{ k}\Omega$) као највећи недостатак [76].

V.H. Wee и сарадници [77] као и *S. Borini и сарадници* [78] приказују сензор влажности ваздуха који је направљен од графен-оксида. Филм је у првом случају добијен једноставним накапавањем на подлогу [77], док су у другом случају [78] коришћене техника једноставног накапавања и наношења спрејем. Одлика сензора представљеног у раду [77] је велика осетљивост која износи $\approx 4000\%$ за филм чије су димензије љуспица $\approx 40 \mu\text{m}$ (дебљина филма $\approx 600 \text{ nm}$) и $\approx 2000\%$ са димензијама љуспица од $\approx 0,8 \mu\text{m}$ (дебљина филма $\approx 700 \text{ nm}$). У раду [78] су представљени тањи филмови, дебљине $\approx 20 \text{ nm}$, добијени спрејним наношењем, док се једноставним накапавањем добијају дебљи филмови (изнад $1 \mu\text{m}$), слично раду [77]. Описани филмови графен-оксида се одликују брзином одзива на влажност ваздуха, као и брзином опоравка сигнала. Одзив сензора износи $\approx 30 \text{ ms}$, док је опоравак сигнала мало дужи и износи $\approx 100 \text{ ms}$.

За потребе одређивања релативне влажности ваздуха, графен-оксид се може фабриковати и на другачији начин од поменутих. У раду [79] графенски сензор је направљен депоновањем графен оксида на решетку од оптичког влакна и као такав се користио у медицинске сврхе, односно за мониторинг дисања услед релативно брзог одзива од $\approx 40 \text{ ms}$ и уз опоравак сигнала од $\approx 115 \text{ ms}$.

D. Zhang и сарадници у раду [80] користе графен-оксид као полазну дисперзију за процес хемијске редуције. Добијени редуковани графен-оксид у комбинацији са Полидиалилдиметиламонијум-хлоридом (енгл. *PolyDiallylDimethylAmmonium-chloride*, PDDA), се одликује стабилним цикличним одзивом на промену влажности ваздуха [80]. Комбинација редукованог графен-оксида и полимера за детекцију промене влажности ваздуха је дата и у раду [81], у којем су приказани задовољавајући резултати када је у питању поновљивост, као и осетљивост до $\approx 300\%$. Приказани сензори имају флексибилну конструкцију, што омогућава ношење на руци. Недостатак наведеног сензора је дебљина графенског филма, који износи и до $\approx 10 \mu\text{m}$.

2.4. Влажност ваздуха

Вода је најзаступљеније једињење у природи, како у течном, тако и у гасовитом стању. Влажност ваздуха је важан параметар како у домаћинству, као и у многим гранама индустрије (индустријским погонима), пољопривреде и медицине [15].

Влажност ваздуха се дефинише као количина водене паре, односно молекула воде у посматраној запремини атмосфере. У даљем тексту су приказана три начина изражавања количине водене паре у ваздуху [82].

Апсолутна влажност ваздуха (енгл. *Absolute Humidity, AB*) се дефинише као маса водене паре у посматраној запремини ваздуха:

$$AB = \frac{m_w}{v} \quad (2.1)$$

где је m_w маса водене паре, а v је запремина ваздуха. Апсолутна влажност ваздуха се изражава у g/m^3 .

Засићена влажност ваздуха (енгл. *Saturation Humidity, SH*) се дефинише као однос масе водене паре и запремине посматраног ваздуха при засићењу (сатурацији):

$$SH = \frac{m_{ws}}{v} \quad (2.2)$$

где је m_{ws} маса водене паре при засићењу.

Релативна влажност ваздуха (енгл. *Relative Humidity, RH*) представља однос парцијалног притиска водене паре (p_{H_2O}) и притисака чисте водене паре ($p_{H_2O}^*$), при датој температури у посматраној смеши, добијена вредност се изражава у процентима:

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

Експериментални резултати, [одељак 4.3.2](#), су приказани на основу мерења релативне влажности ваздуха.

Вредност релативне влажности ваздуха се може добити на индиректан начин, из односа апсолутне влажности ваздуха и засићености влажности:

$$RH = \frac{AB}{SH} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

2.5. Синтеза графена - "bottom up" методе

A. Gutierrez-Cruz и сарадници у раду [83] приказују растући број научних радова из године у годину у области графена и графен-оксида, достижући број од 24.000 радова у 2022. години. Евидентна је потреба за ефикасним и економичним методама добијања графенских филмова.

У наставку су описане методе добијања графенских филмова, код којих се свака издваја одређеним карактеристикама које их фаворизују у зависности од крајње употребе. Економичност се често издваја као примарни фактор, али се не сме занемарити ни укупна ефикасност синтезе. Поступак синтезе се модификује према циљаној примени.

Примарни начин добијања графена представља модел одоздо према горе (енгл. *bottom up*), чији се правац синтезе заснива на слагању појединачних угљеникових атома, при чему се добија филм жељених димензија. Најчешће употребљавана *bottom up* метода је хемијска депозиција из парне фазе [83], мада су заступљене и методе физичке депозиције и ласерске индукције графена.

2.5.1. Хемијска депозиција из парне фазе

Добијање графена помоћу технике хемијске депозиције из парне фазе се заснива на напаривању угљеничних слојева на одређеној површини. CVD метода представља прецизан приступ код ког се графенски слојеви формирају тако што се атом по атом угљеника депонује на површину подлоге, при чему се могу прецизно контролисати димензије, како дужина и ширина, тако и дебљина самог филма.

Као полазна супстанција се користи угљоводонични гас, најчешће метан (CH_4), који је подложен декомпозицији при високим температурама. Температура подлоге приликом овог процеса достиже и преко $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [84], при чему температурска разлика од $\approx 40\text{ }^\circ\text{C}$ значајно утиче на дебљину и карактеристике крајњег графенског филма, због чега температура подлоге мора бити строго и униформно контролисана [85]. Како би се постигла адекватна адхезија, односно формирање графенског филма, користе се енергетски најповољније подлоге. Прелазни метали, услед делимично попуњене d орбитале, су се показали као најефикаснији па се најчешће користе подлоге попут Cu , Ni , Mo , Pt , Rh и Co . Поред температуре и врсте подлоге, на својства добијеног филма утиче и време напаривања, које се креће у опсегу од 20 min до 10 h [85, 86].

Методом хемијске депозиције се могу добити филмови различитих дебљина, са циљем постизања што хомогенијих слојева уз минималне дефекте у базалној равни. Недостатак овакве методе се првобитно огледа у цени експерименталне поставке, као и у неопходности постизања високог вакуума у комори, у високој температури процеса и цени подлоге на бази метала. Секундарни проблем се јавља при трансферу добијеног графенског филма на одговарајућу подлогу за потребе карактеризације. Одлепљивање добијеног графена, и пренос, односно депоновање на нову подлогу често се постиже уз помоћ одређених хемикалија (специфичних у односу на подлогу) које у одређеној мери оштећују филм, а неретко долази и до механичких оштећења током поступка преноса на нову подлогу.

2.5.2. Физичка депозиција из парне фазе

Метод физичке депозиције из парне фазе (енгл. *Physical Vapor Deposition*, PVD) се заснива на директној депозицији атома угљеника на одабрану подлогу. Основни принцип физичке депозиције се заснива на превођењу угљеника из чврсте фазе у гасовито стање и опет у чврсто. Полазни материјал може бити графит, фулерен или угљенична нанотуба, односно графитна електрода, са које се у вакууму и под високом температуром ослобађају атоми угљеника и депонују на подлогу. Ако депоновани угљеник формира уређену 2D структуру графена, говори се о директној физичкој депозицији. Код индиректне физичке депозиције добијени филм поседује аморфну структуру коју је неопходно уредити. За додатни процес уређења потребан је висок притисак као и висока температура, преко $3000\text{ }^\circ\text{C}$. Најефикасније подлоге за депоновање атома угљеника су углавном прелазни метали (Cu , Co , Ni) чија употреба зависи од употребе енергетског извора за ослобађање атома угљеника [87]. Недостаци физичке депозиције из парне фазе налик су недостацима хемијске депозиције: цена експерименталне поставке, високи вакуум који је неопходан приликом депоновања (спатеровања), високе температуре процеса и цена подлога на бази прелазних метала.

2.5.3. Ласерски индукован графен

Добијање графена помоћу хемијске и физичке депозиције изискује инертне услове, уз високе температуре. Метод који има потенцијал да превазиђе поменута ограничења је откривен 2014. године, када је први пут реализован ласерски индуковани графен (енгл. *Laser Induced Graphene*, LIG). Полазни материјал за синтезу графена представља Каптон трака од полимера полиимида, са уделом угљеника од $\approx 70\%$ [88]. За потребе експеримента нису потребни инертни услови, као ни високе температуре. Каптон трака се поставља у комору са CO_2 ласером. Уобичајена снага ласера се креће у опсегу од $\approx 1 \text{ W}$ до $\approx 10 \text{ W}$ [88, 89]. Ласерска интеракција са Каптон траком мења структуру полимера, чиме настаје сунђераста, порозна 3D структура графена. Удео угљеника се са почетних $\approx 70\%$ повећава на $\approx 90\%$. Поменута структура графена има велику специфичну површину ($\approx 342 \text{ m}^2/\text{g}$), што може резултовати у ефикасном складиштењу енергије, чинећи га интересантним за примену у суперкондензаторима [88].

Сам процес синтезе се одиграва на траци, самим тим добијени графен остаје на поменутој савитљивој подлози, и као такав се може користити у флексибилним сензорима. Недостатак ласерски индукованог графена се огледа у цени самог ласера, као и лабораторијске опреме за издувавање угљен диоксида, али и у ограниченем избору подлога на којима се може вршити индукција. Секундарни проблем се огледа у самој 3D структури графена, због које се смањује транспарентност, односно графенски филм је у потпуности црн [90].

2.6. Синтеза графена - "top down" методе

Други начин синтезе графена је по моделу одозго према доле (енгл. *top down*). Начелно је у супротности са претходно описаним начином и представља синтезу код које постоји почетни материјал у грубом стању (графит или други) и који се током синтезе раслојава. У зависности од технике раслојавања добија се графен различитих својстава.

2.6.1. Механичко раслојавање

Најстарији метод за добијање графена је техника микромеханичног раслојавања графита уз помоћ селотејп траке. Микромеханичка ексфолијација је коришћена за добијање првог графена [32]. Поступак се састоји у примени селотејп траке на графит који је у облику високо оријентисаног пиролизичког графита (енгл. *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, НОРГ). Лепљењем и одлепљивањем траке са графита, добија се одређена дебљина графена, а даљим понављањем ексфолијације добија се једнослојни графен [91].

Упркос високом квалитету добијеног графена, представљени начин ексфолијације се не може користити за производњу великих количина, јер је поступак производње експериментално захтеван а добијене површине су мале, реда величине неколико десетина микрометара у пречнику. Друга техника механичке ексфолијације, утврђена од стране *B. Jayasen*-а и *S. Subbiah*-а се заснива на раслојавању НОРГ коришћењем оштрице монокристалног дијаманта повезаног са ултразвучним осцилатором. Добија се већи принос у односу на првобитно раслојавање траком, али отежани механизам преноса добијеног графена на жељену површину као и недовољно висок принос за потребе индустријске примене условљава фаворизовање алтернативних начина ексфолијације [92].

2.6.2. Ексфолијација из течне фазе

Методе попут хемијске и физичке депозиције, као и ласерска индукција графена су методе са захтевним лабораторијским поставкама, те је неопходна капитална опрема. Алтернативан начин за синтезу графена се проналази у формирању филма добијеног из графенске дисперзије. За добијање графенске дисперзије користи се графит као почетна супстанција. Уз одговарајући растварач, као и одговарајућу технику (силу) долази до раслојавања графита, те се добија графен у облику љуспица. Најефикасније методе које се помињу у литератури су: смицање слојева уз помоћ миксера, ексфолијација уз помоћ млина, ексфолијација путем микрофлуидизације, електрохемијска ексфолијација и ултразвучна ексфолијација.

Свака од наведених техника користи другачији метод за раслојавање, чији се принцип заснива на интеркалацији молекула растварача између слојева графита. Молекули растварача раздвајају слојеве графита на удаљеност од 0,55 nm, при чему се Ван дер Валсова сила значајно смањује [93]. Употребом одговарајуће силе, која зависи од коришћене технике, долази до раслојавања, те се као крајњи производ добија графен диспергован у коришћеном растварачу. Заједничко за све технике течне ексфолијације је процес центрифугирања примарно добијене дисперзије како би се раздвојио преостали неексфолирани графит од добијеног графена. Графен добијен методама течне ексфолијације у највећем броју случајева није монослојан и садржи значајан број дефеката, о чему ће бити речи у наставку.

Из описаних разлога, ексфолијација из течне фазе (енгл. *Liquid Phase Exfoliation*, LPE) зависи од одабира технике раслојавања, чиме се утиче и на одабир растварача. Ексфолијацијом из течне фазе добијају се различити 2D материјали, као што су графен (који представља најистраживанији 2D материјал), платина-диселенид (PtSe₂), хексагонални-борнитрид (hBN), молибден-дисулфид (MoS₂) и други [26, 94].

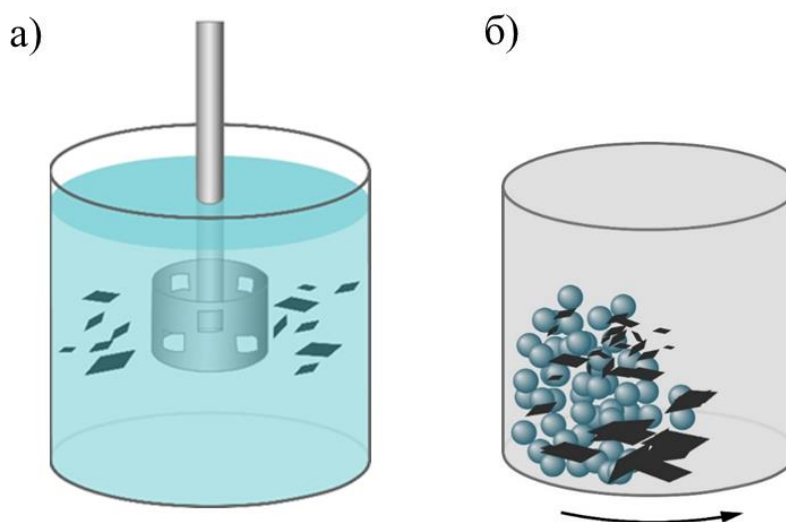
2.6.2.1. Технике течне ексфолијације

Ексфолијација уз помоћ миксера

За потребе ексфолијације помоћу миксера неопходно је користи ротор великих брзина. Главни делови миксера који се користи за процес ексфолијације су ротор и статор, између којих дисперзија достиже највећу брзину, самим тим и највећи степен ефикасности ексфолијације. Процес ексфолијације се заснива на сили смицања коју производи ротор, [слика 5\(а\)](#). Додатни ефекат који настаје услед ротације је кавитација, током које се у судару са ротором и мехурићима у раствору раслојавају графенске љуспице. Ово је једноставна метода, у којој се раслојавање може вршити у растварачу *N*-метил-2-пирролидон (енгл. *N-Methyl-2-pyrrolidone*, NMP), при чему је добијена запремина графенске дисперзије задовољавајућа. Недостатак ове методе је принос ексфолијације (концентрација графенских љуспица у добијеној запремини), односно ефикасност самог процеса смицања. Инхерентан ефекат при овом процесу је латерално ломљење графитних слојева и графенских љуспица, што постаје доминантан ефекат у односу на ексфолијацију. Латерална величина добијених љуспица се креће у интервалу од 200 до 800 nm, док је дебљина реда величине 10 слојева [95].

Ексфолијација уз помоћ млина

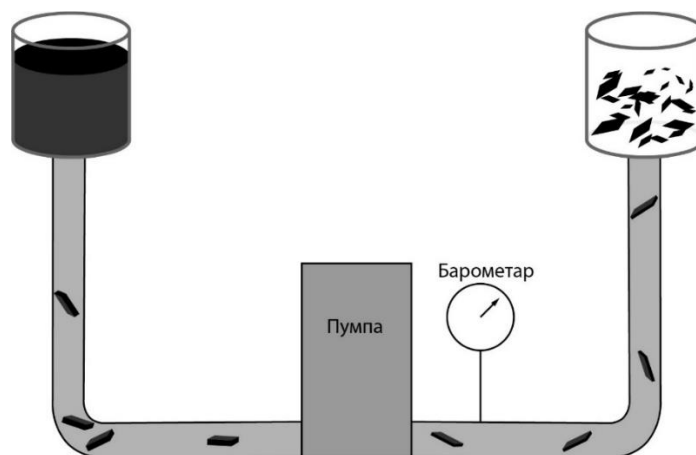
Раслојавање графена млевењем представља учесталу технику за индустријске потребе. Млин се састоји од цилиндра са куглицама различитих димензија, зависно од потребе синтезе, [слика 5\(б\)](#). Основни принцип раслојавања се заснива на узајамном дејству компресије и смицања које се постиже кретањем куглица унутар цилиндра. Најефикаснији процеси су временски дуги, при спором кретању куглица, чиме се постиже раслојавање графитних слојева уз минималну фрагментацију. У зависности од начина на који се куглице унутар цилиндра као и сам цилиндар крећу, постоји неколико типова млинова [96]. Ексфолијација графита је успешно потврђена код два типа: млин са мешаним медијумом и планетарни куглични млин. Недостатак наведеног начина производње је релативно ниска концентрација графитних честица у растварачима попут NMP-а, као и неопходност детаљне контроле свих параметара како би се смањила фрагментација љуспица услед компресије куглица [95].



Слика 5. Процес ексфолијације графена: а) помоћу миксера, б) помоћу млина са куглицама.

Ексфолијација путем микрофлуидизације

Микрофлуидизација представља процес раслојавања графита под високим притиском, до ≈ 207 МРа, кроз микроканале чији је пречник мањи од $100 \mu\text{m}$. Висок притисак и усмерено кретање дисперзије индукују градијент притиска, при чему долази до кавитације и смицања, основних процеса који резултују раслојавањем графита, [слика 6](#) [97]. Процес раслојавања се одиграва у циклусима, а највећи принос се добија у распону од 70 до 100 циклуса. Предност описане технике је ексфолијација целокупне запремине (генерална ексфолијација), док се код осталих техника, услед саме конструкције инструмената, јавља локално раслојавање, чиме се ефикасност процеса условљава динамиком флуида. Недостатак оваквог процеса представља потреба за припремом првобитне графитне дисперзије, чији слојеви (блокови) морају бити мање од ширине канала, у општем случају испод $100 \mu\text{m}$. У супротном долази до зачепљења микроканала [97].



Слика 6. Процес ексфолијације графена путем микрофлуидизације.

Електрохемијска ексфолијација

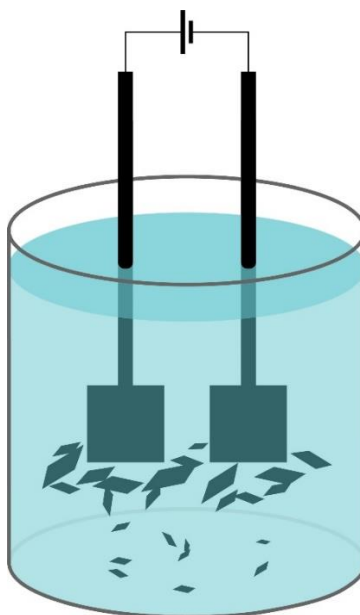
Раслојавање графита до графена путем електрохемијске ексфолијације (енгл. *Electrochemical Exfoliation*, ЕЕ) постаје све учесталија метода. Предности овог начина ексфолијације су могућност коришћења различитих почетних графитних материјала (графитне фолије, НОРГ, графитне плоче, штапови), мали број коришћених хемикалија, време ексфолијације (реда минута, ретко сата), једноставна поставка апаратуре и ниска цена инструмената. Поступак се може радити на три начина, користећи позитивну (анода) или негативну (катода) електроду, односно путем анодне или катодне реакције или наизменичном комбинацијом обе реакције у једном процесу, [слика 7](#).

Анодна реакција пружа висок принос, уз танке слојеве графена (свега неколико слојева, често и једнослојне структуре). Као водени раствор користе се неорганске киселине попут оксалне ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), фосфорне (H_3PO_4) и сумпорне (H_2SO_4), са радним напонем од 6 до 8 V [95, 98]. За примену у овом процесу као посебно погодна истиче се сумпорна киселина, која због димензија SO_4^{2-} јона од 0,46 nm показује најефикаснију интеркалацију међу слојеве графена чији размак износи 0,34 nm [98, 99]. Анодни процес се фаворизује за потребе синтезе графен-оксида, јер је потенцијал анодног процеса ексфолијације већи од потенцијала потребног за почетак оксидације. Потенцијал оксидације зависи од врсте материјала, односно од почетне врсте графита и креће се у интервалу од $\approx 0,5$ V до $\approx 1,5$ V [100–102]. Графитне фолије, као почетни материјал за синтезу, поседују најмањи степен оксидације [95]. Недостатак анодног процеса је висок степен оксидације насталих графенских љуспица, тако да је потребан додатни третман редукције настале дисперзије. Љуспице добијене анодном електрохемијском ексфолијацијом имају дебљину од неколико слојева, ≈ 2 nm, са латералном величином од 1 до 40 μm , зависно од концентрације медијума и опсега потенцијала [95, 98–102].

При катодном поступку не долази до оксидације, како је смер реакције окренут ка негативном потенцијалу - у смеру редукције, чиме је избегнут основни недостатак анодног процеса, те није потребан додатни третман редукције. Електролити који се користе за потребе катодног раслојавања су претежно органски молекули, попут терц-бутанол алкохола (енгл. *Tert-Butyl Alcohol*, ТВА) и тиоацетамида (енгл. *Thioacetamid*, ТАА), са димензијама молекула већим од $\approx 0,5$ nm, чиме интеркалација молекула међу слојеве графена није ефикасна као код мањих,

неорганичних молекула. Недостатак катодне реакције представља низак принос који се приписује величини молекула који се користе за процес раслојавања графита. Код анодне реакције се фаворизује SO_4^{2-} јон, који се за катодни процес замењује ТАА јонима [95].

S. Yang и сарадници [93] приказују систем у којем су електроде графитне фолије, уз јединствену технику промене анодне и катодне електроде/реакције, односно примењује се наизменична струја са опсегом фреквенције од 0,05 Hz до 0,25 Hz и стабилним напоном од 10 V. Оваква метода дозвољава комбиновану интеркалацију различитих јона. У обе графитне фолије се интеркалишу позитивни и негативни јони, при чему се постиже наизменична промена врсте јона, чиме се уклањају негативни ефекти чисто анодног, односно чисто катодног процеса, [слика 7](#).



Слика 7. Шема процеса електрохемијске ексфолијације графена.

Ексфолијација помоћу ултразвука

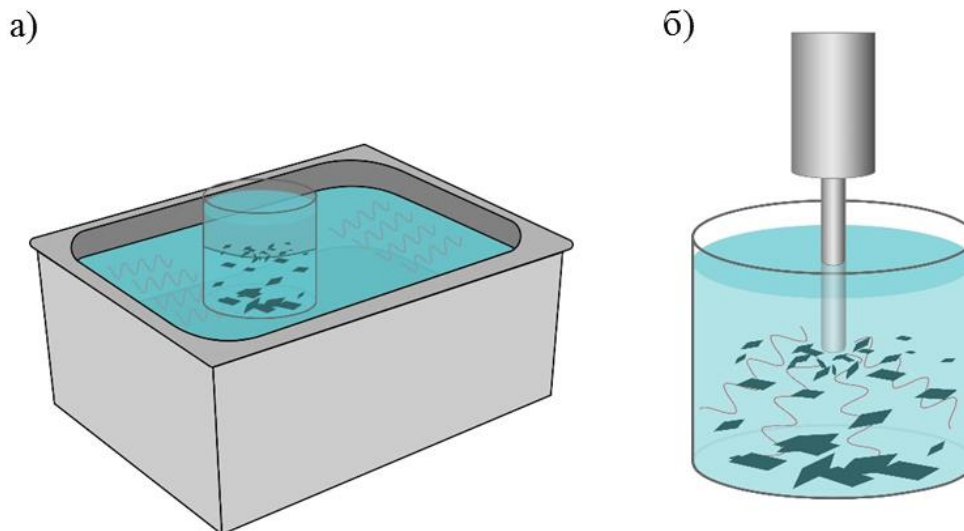
Ултразвучно индукована ексфолијација из течне фазе (енгл. *Ultrasound Induced Liquid Phase Exfoliation*, UILPE) пружа могућност рада са два инструмента, ултразвучном кадицом и ултразвучном сондом, [слика 8](#). Свака од ових техника поседује одређене предности у односу на другу, као и предности у односу на друге методе ексфолијације 2D материјала [103, 104].

Када је у питању ултразвучна кадица, користи се мала радна снага кадице, ≈ 30 W, [слика 8\(а\)](#). Мала снага ултразвучне кадице показује одређене предности у односу на много веће снаге сондирања сондом, које иду и до ≈ 1000 W, а које могу оштетити структуру графена [95]. Ултразвучна кадица представља релативно јефтин инструмент за ексфолијацију. Релативно мала радна снага кадице омогућава употребу широког дијапазона растварача, као и једноставну поставку експеримента, те нису потребни комплексни механизми хлађења раствора током ексфолијације. У случају загревања, довољно је додавати одређену количину леда [105]. Време ексфолијације се креће од ≈ 30 min до ≈ 14 h [46, 106]. Недостатак ексфолијације коришћењем ултразвучне кадице је одсуство поновљивости, због конструкције апаратуре. Ултразвук пролази кроз одређени медијум (најчешће вода), те је неопходно контролисати ниво течности у кадици и

положај посуде у којој се врши ексфолијација, који потом утичу на формирање кавитационих мехурића који на јединствен, непоновљив начин утичу на ексфолијацију. Представљени параметри утичу на непоузданост самог процеса, а самим тим и немогућност индустријске производње као и недовољну поновљивост експеримената.

Други начин ултразвучног сонирања је помоћу ултразвучне сонде, [слика 8\(б\)](#). Снага ултразвука на врху сонде је знатно већа од снаге у кадици, са учесталом енергијом сонирања од ≈ 500 W и временским интервалом од 5 h до 7 h [107]. Предност коришћења сонде је директан контакт извора ултразвука са дисперзијом (врх сонде се урања у жељену дисперзију), чиме се губи ефекат медијума, тако да се постиже поновљивост синтезе. Поновљивост синтезе зависи и од саме истрошености сонде. *C. Backes и сарадници* [107] су показали да је рок трајања врха сонде од 3 до 5 месеци, после које се врх сонде мора променити јер долази до хабања инструмента услед интензивног рада са високим енергијама. Велика снага сонде раслојава графит по дебљини али га такође ломи по ширини, чиме се добијају танки филмови са љуспицама од ≈ 100 nm латералне величине. Употреба ултразвучне сонде резултује већим степеном поновљивости ексфолијације од кадице. Недостатак коришћења ултразвука велике снаге представља загревање сонираних дисперзија, при чему долази до латералне фрагментације графена, односно графита, а може доћи и до термалне деградације растварача. Како би се спречила температурска деградација растварача, користе се различити системи за хлађење, од кофе са ледом у којој се налази суд за ексфолијацију до наменских расхладних ћелија. Повећана радна температура сонде у односу на кадице условљава и другачији одабир растварача. Користе се углавном површински активне супстанције, односно сурфактанти (услед високе термичке стабилности), као што су натријум-додecilбензенсулфонат (енгл. *Sodium-Dodecylbenzenesulfonate*, SDBS), натријум-холат (енгл. *Sodium-Cholate*, SC), и натријум-додecilсулфат (енгл. *Sodium-DodecylSulfate*, SDS) [107].

Главна разлика ултразвучног раслојавања у односу на електрохемијску ексфолијацију представљају латералне димензије графенских љуспица. Електрохемијски поступак производи графенске љуспице латералних величина и до ≈ 100 μ m, са дебљином филма од неколико nm, док се код ултразвучног раслојавања латерална величина мења пропорционално са дебљином филма. За дебљину филма од неколико нанометара могу се очекивати латералне димензије испод једног микрометра. Спајањем љуспица, у континуални слој чије димензије превазилазе 0,1 cm \times 0,1 cm, који се даље наноси на одређену подлогу, у наставку дисертације представља филм.



Слика 8. Шема процеса ексфолијације графена: а) ултразвучном кадицом, б) ултразвучном сондом.

Услови успешне ексфолијације

Погодан растварач за потребе ексфолијације утврђује се једначином Гибсове слободне енергије мешања, $\Delta G_{me\check{s}}$ (једначина 2.5). Гибсова слободна енергија мора имати што негативнију вредност, чиме се добија спонтаност (фаворизовање) реакције. $\Delta S_{me\check{s}}$ представља ентропију мешања система, која је позитивна услед неуређености самог система, T представља температуру при којој се одвија процес. Енталпија мешања ($\Delta H_{me\check{s}}$) која у највећој мери утиче на слободну енергију мешања, односно ексфолијацију, представља карактеристику система која је подложна контроли у циљу најефикасније могуће ексфолијације.

$$\Delta G_{me\check{s}} = \Delta H_{me\check{s}} - T\Delta S_{me\check{s}} \quad (2.5)$$

Одабир погодног растварача захтева познавање енталпије мешања и основних карактеристика растварача. Површински напон је позната карактеристика растварача, те се употребом те табеларне вредности може проценити успешност ексфолијације. Веза између површинске енергије растварача (E_{PE}^{rast}) и површинског напона (γ) представљена је изразом 2.6, при чему је T радна температура система а S_{PE}^{rast} ентропија растварача, која је својство саме течности.

$$\gamma = E_{PE}^{rast} - TS_{PE}^{rast} \quad (2.6)$$

Како би се пронашла веза између енталпије мешања и површинске енергије растварача, користи се израз 2.7, помоћу ког се добија број слојева графита (N_1), који се добија познавајући масу графита (M_1), густину графита (ρ_1), дебљину графита (T_1) и површину графита (A_1).

$$N_1 = \frac{M_1}{\rho_1 T_1 A_1} \quad (2.7)$$

Вредност енталпије мешања се добија посматрајући енергију потребну да се целокупна запремина раствора, молекули коришћеног растварача и графитни слојеви, одвоје бесконачно и енергију

потребну да их врати у почетни облик графитне дисперзије. Неопходна енергија за раздвајање графитних слојева је представљена изразом 2.8. Добија се користећи број графитних слојева, дебљину (T_1) и површину графитних слојева (A_1), дебљину (T) и површину (A) појединачних графенских љуспица, као и површинску енергију графита E_{PE}^{grafit} . Енергија која је потребна да се молекули растварача одвоје представљена је изразом E_1^{rast} и добија се из запремине растварача V_{rast} , кохезивне енергије растварача E_{kohez}^{rast} , површинске енергије растварача E_{PE}^{rast} и спољне површине растварача A_1^{ras} .

$$E_1^{grafit} = N_1 \left[\left(\frac{T_1 A_1}{TA} \right) 2A - 2A_1 \right] E_{PE}^{grafit} \quad (2.8)$$

$$E_1^{rast} = V_{rast} E_{kohez}^{rast} - A_1^{ras} E_{PE}^{rast} \quad (2.9)$$

Коришћена енергија за зближавање графенских љуспица представљена је изразом 2.10, где N_2 представља број графенских љуспица, T_2 дебљину и A_2 површину љуспица. Енергија потребна за зближавање молекула коришћеног растварача представљена је изразом 2.11, у којем A_2^{ras} представља нову спољну површину растварача, а A_I^{g-rast} је површина формираних празнина.

$$E_2^{grafen} = N_2 \left[\left(\frac{T_2 A_2}{TA} \right) 2A - 2A_2 \right] E_{PE}^{grafit} \quad (2.10)$$

$$E_2^{rast} = V_{ras} E_{kohez}^{rast} - A_2^{ras} E_{PE}^{rast} - A_I^{g-rast} E_{PE}^{rast} \quad (2.11)$$

Последња енергија коју је потребно дефинисати је енергија међуфазне интеркалације графенских љуспица у поменуте формиране празнине растварача, E_2^{g-rast} . E_I^{g-rast} представља енергију везе између растварача и графена. Узимајући у обзир две површине које се покривају, површина растварача и површина графена, неопходно је увести 2 као множилац.

$$E_2^{g-rast} = 2A_I^{g-rast} E_I^{g-rast} = 2N_2 2A_2 E_I^{g-rast} \quad (2.12)$$

Стога је енталпија мешања као разлика енергије потребна за растављање и састављање система дата изразом 2.13. За решавање датог израза уводи се апроксимација по којој је спољашња количина растварача иста пре и након раздвајања ($A_1^{ras} \approx A_2^{ras}$), и апроксимација да су графитни слојеви већи од графенских љуспица ($T_1 \gg T_2$) и добија се израз 2.14.

$$\Delta H_{Meš} = E_1^{grafit} + E_1^{rast} - (E_2^{grafen} + E_2^{rast} + E_2^{g-rast}) \quad (2.13)$$

$$\frac{\Delta H_{Meš}}{V_{Meš}} \approx 2 \frac{\phi}{T_2} [E_{PE}^{grafit} + E_{PE}^{rast} - 2E_I^{g-rast}]; \quad \phi = \frac{M_g}{\rho_g V_{Meš}} \quad (2.14)$$

Енергија између растварача и графита (E_I^{g-rast}) може бити представљена као:

$$E_I^{g-rast} \approx [E_{PE}^{grafit} E_{PE}^{rast}]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Однос енталпије и запремине добија следећи израз:

$$\frac{\Delta H_{Meš}}{V_{Meš}} \approx 2 \frac{\phi}{T_2} (\delta_g - \delta_{rast})^2 ; \delta_i = \sqrt{E_{PE}^i} \quad (2.16)$$

Једначина 2.5 указује на зависност Гибсове слободне енергије од енталпије мешања. Једначина 2.16 указује на зависност енталпије мешања од разлике површинских енергија за графен и растварач, при константним другим параметрима. Дата једначина је позната из литературе, а детаљно извођење је приказано у додатку рада [106]. Вредност површинске енергије графена δ_g је константа док се површинска енергија растварача δ_{rast} може контролисати одабиром растварача, што утиче на енталпију, односно Гибсову слободну енергију мешања. Мања разлика између δ_g и δ_{rast} доводи до мање вредности Гибсове слободне енергије самог процеса, при чему је интеркалација молекула растварача спонтанија и ефикаснија, што резултира у ефикаснијој ексфолијацији [106]. Након процеса ексфолијације у дисперзији се налазе графенске љуспице, али и неексфолирани слојеви графита, те је неопходна сепарација центрифугирањем. Дисперзија се првобитно центрифугира на ≈ 1500 rpm, а важан фактор за висок принос графена у дисперзији је маса графита која се издваја, односно задржава после центрифуге. *Y. Hernandez и сарадници* у додатку рада [106] приказују процентуалне вредности неексфолиране масе графита за најчешће коришћене раствараче, односно приказане су вредности заостале нечистоће након првог степена центрифуге [106, 108]. Поред површинског напона растварача и издвојене масе графита, топлотна стабилност раствора има важну улогу. Сонде код који се радна снага налази у опсегу од ≈ 200 W до ≈ 600 W, загревају раствор, мењајући хемијску структуру, те је неопходно да коришћени раствори показују топлотну стабилност.

Познавајући параметре попут површинског напона, топлотну стабилности, димензије самог молекула растварача и заостале нечистоће, издвајају се најефикасније течности за потребе ексфолијације, попут: NMP-а, диметилформамида (енгл. *Dimethylformamide*, DMF), изо-пропил алкохола (енгл. *Iso-Propanol*, IPA), SDBS-а, SC-а, и SDS-а [106, 107].

2.6.2.2. Методе формирања дводимензионалног филма из графенске дисперзије

Како би се течно ексфолирани графен могао користити у уређајима попут сензора, потребно је од графенских љуспица у раствору формирати танак слој на чврстој подлози. Пожељно је да слој целокупном површином буде униформан када су у питању дебљина, електрична проводљивост, механичка и топлотна стабилност. Графенски филм формиран из течне фазе је састављен из графенских љуспица чија својства и склапање утичу на карактеристике крајње формираног дводимензионалног филма. Помињу се различите методе формирања филма, међу којима су: накапавање (енгл. *Drop casting*), наношење на ротирајући диск (енгл. *Spin coating*), штампање (енгл. *Inkjet printing*), депозиција електроспрејем (енгл. *Spray coating*), вакуумска филтрација (енгл. *Vacuum filtration*), и Лангмир-Блоцетова метода [81, 95]. Свака од поменутих техника се издваја одређеним предностима у односу на друге.

У даљем раду су описане различите технике депозиције танких слојева од графена из раствора.

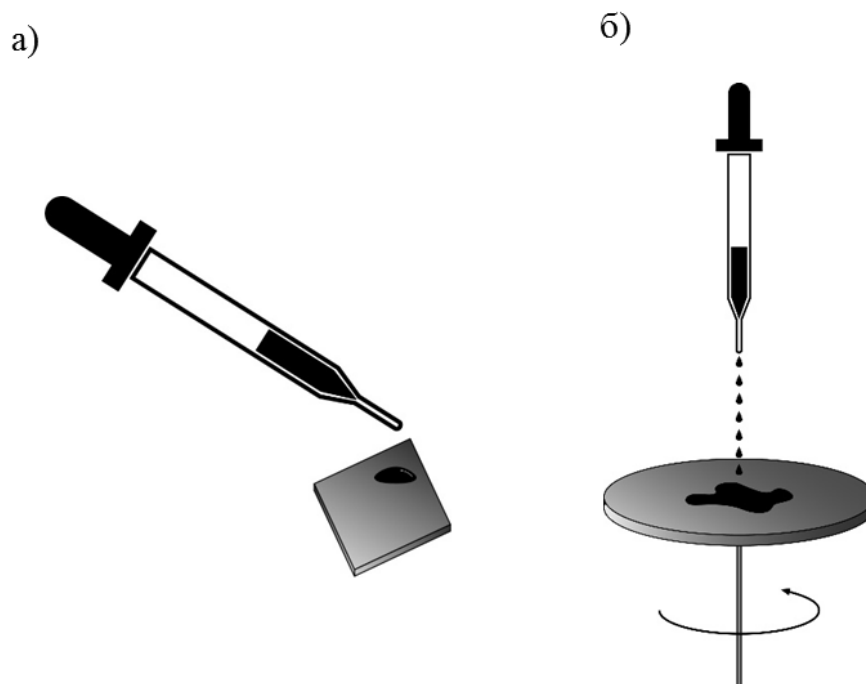
Накапавање дисперзије

Најједноставнија техника формирања филма графена је наношење добијене дисперзије у облику капи, помоћу пипете. Приликом накапавања кап дисперзије се наноси директно на адекватну, жељену подлогу, уз минимално утрошену количину дисперзије, [слика 9\(а\)](#). Формирана кап се

суши (на ваздуху, при лабораторијским условима) док на подлози остаје графенски филм чије димензије се не могу контролисати. Дебљина је условљена преклапањем графенских љуспица, а дужина, односно ширина филма зависи од разливања капљице. Овакав метод наношења графенских филмова се користи за општу карактеризацију графенских љуспица, док је за конкретну примену графена потребно контролисати димензије филма, чиме се ствара потреба за софистициранијом техником наношења [109].

Наношење на ротирајући диск

Недостаци претходно описане технике се ублажавају накапавањем дисперзије на ротирајући диск. Метода накапавања на ротирајући диск се заснива на депозицији графенске дисперзије у облику капљице на центар диска, [слика 9\(б\)](#). Услед ротације диска долази до утицаја центрифугалне силе на графенску дисперзију, те до њеног разливања и формирања филма [110, 111]. У зависности од жељене димензије филма, подешавају се параметри попут брзине ротора и временског интервала ротације. Ротор се окреће брзином од 500 до 10 000 обртаја по минути (енгл. *revolution per minute*, грм) док се укупно време окретања мери у десетинама секунди. Успешност методе се заснива на проналажењу оптималне комбинације брзине ротирајућег диска и трајања ротације [95, 112].



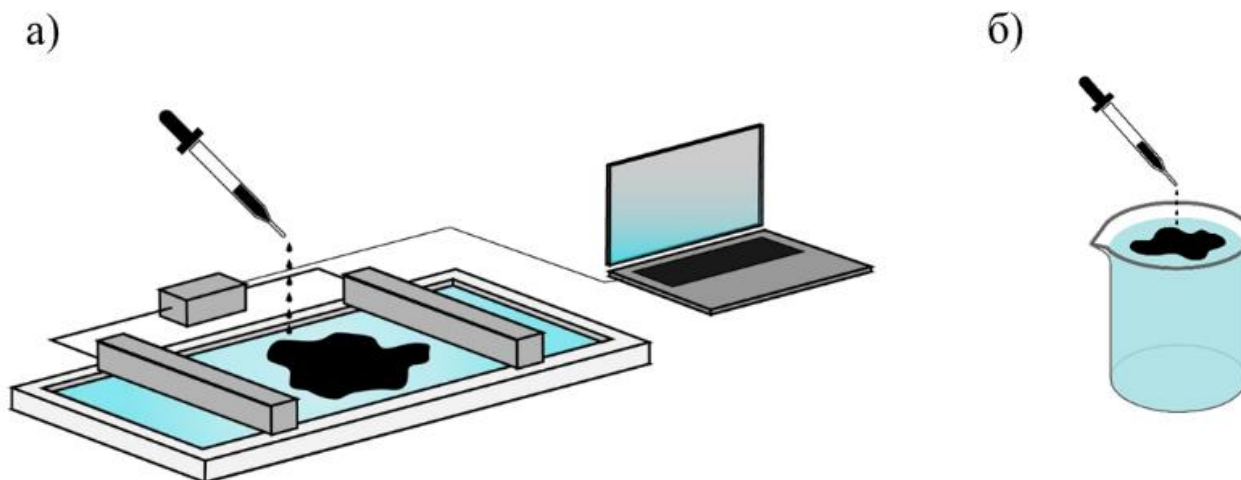
Слика 9. Шематски приказ: а) накапавања дисперзије, б) накапавања графенске дисперзије на ротирајући диск. Црно мастило представља графенски филм, односно дисперзију.

Лангмир-Блоцет метода

Лангмир-Блоцет метода представља технику формирања дводимензионих, вишеслојних, хомогених филмова, чији су параметри попут транспарентности и површинске отпорности упоредиви у односу на графен добијен CVD методом нарастања [26, 46]. LB метода склапања

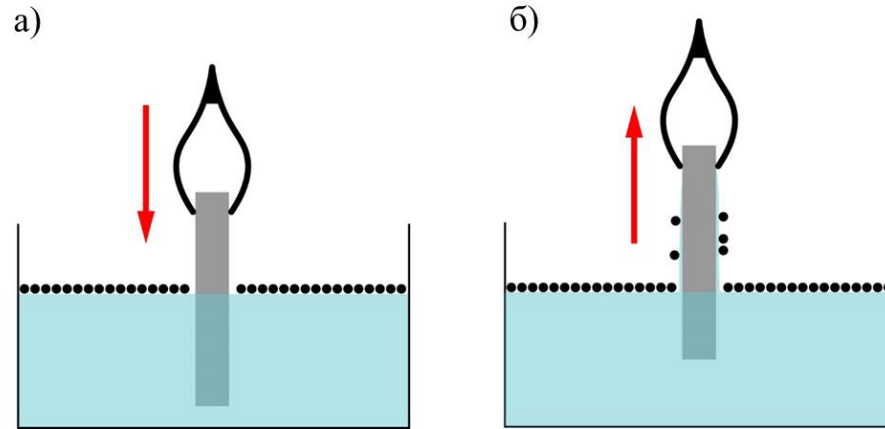
љуспица се одвија на фазном прелазу вода-ваздух, чиме се добија компактан филм, [слика 10](#). LB метода се може изводити на два начина.

Први начин захтева LB машину ([слика 10\(а\)](#)) која се састоји од кадице у којој се налази доња фаза (подфаза), течност из које се вади филм. Са стране се налазе тефлонске баријере помоћу којих се накапавани материјал сабија како би се добио филм одређеног распореда љуспица [113]. Депозиција филма се врши на жељену подлогу независно од њеног материјала. Могућа је депозиција на два начина, зависно од хемијских својстава материјала. Први начин је Лангмир-Блоџет начин депозиције, који се одвија по вертикали ([слика 11](#)), док се други Лангмир-Шеферов начин одвија по хоризонтали, [слика 12](#) [114].

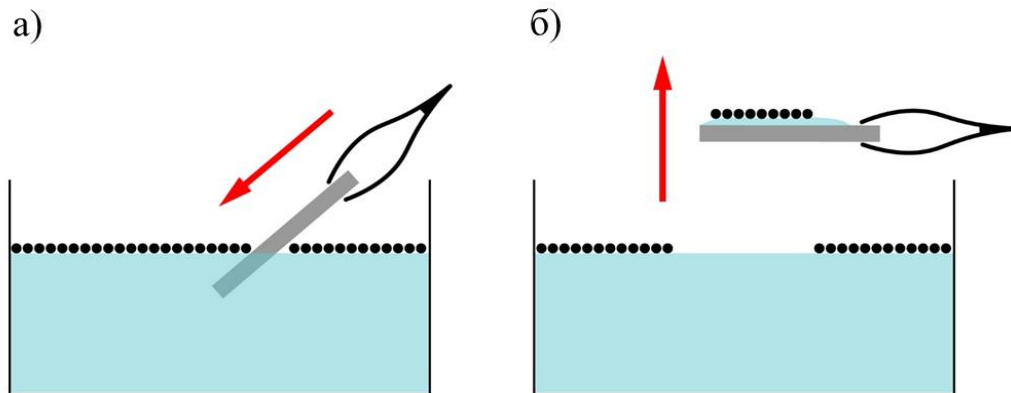


Слика 10. Шема Лангмир-Блоџет методе користећи: а) машину, б) чашу. Црно мастило представља графенску дисперзију.

Други начин LB технике не захтева употребу машине, већ се филмови графена извлаче са површине подфазе, без употребе покретних баријера. Посуда у којој се налази подфаза (најчешће вода) је најчешће стаклена лабораторијска чаша (≈ 10 ml). Зидови чаше представљају еквивалент тефлонским баријерама [115]. Предност коришћења машине се огледа у контроли формирања 2D материјала, померајући тефлонске баријере при чему се подешавају димензије крајњег филма, сабијањем графенских љуспица. Предност формирања LB филма у стакленој чаши, поред економских разлога у вези са ценом машине, је и уштеда графенске дисперзије. Коришћење чаше од 10 ml захтева од $\approx 0,5$ ml до ≈ 2 ml дисперзије (у зависности од врсте дисперзије), док је за потребе машине количина значајно већа. Генерално, уколико се емпиријски утврди да се континуалан филм формира и без употребе машине, процес депозиције се наставља у чашици. Најчешће је за депозицију графена довољна чаша, док депоновање других 2D материјала често изискује употребу машине.



Слика 11. а) Лангмир-Блодет вертикална метода извлачења филма, а) урањање подлоге, б) извлачење филма. Црне тачкице представљају графенске љуспице.



Слика 12. а) Лангмир Шеферова хоризонтална метода извлачења филма, а) урањање подлоге, б) извлачење филма. Црне тачкице представљају графенске љуспице.

LB метода захтева велику чистоћу компоненти и подлога, јер услед присуства нечистоћа може доћи до некомплетног формирања слоја на површини подфазе или контаминације филма. LB метода се због скалабилности латералне величине филма у највећој мери користи за потребе лабораторијских истраживања [95].

Спонтано самоуређење графенских љуспица доводи до формирања филма. Како би дошло до формирања компактног филма, важни су параметри површинског притиска и површинског напона. Релација између њих дата је следећим изразом:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.18)$$

где π представља површински притисак, γ_0 представља површински напон подфазе а γ је површински напон графена. Површински притисак представља притисак на површини подфазе коју ствара 2D филм [116]. Формирање 2D филма на површини подфазе условљено је његовим површинским напонам. Дејонизована вода се најчешће користи као подфаза за потребе синтезе

графенског филма. Површински притисак на дејонизованој води је близу ≈ 70 mN/m, зависно од температуре [117, 118].

У литератури су приказане вредности површинског притиска које су погодне за формирање униформног филма, чије љуспице су на идеалној удаљености уз минимално преклапање. Опсег површинског притиска се креће у интервалу од ≈ 25 mN/m до ≈ 40 mN/m. Добијене вредности се односе на први начин формирања филма, за рад са машиницом [119, 120].

Код другог начина формирања графенских филмова, у којој се користи стаклена чаша константних димензија, зидови суда су непроменљиво удаљени, [слика 10\(б\)](#). Тиме се фактор површинског притиска не може на директан начин контролисати. Површински притисак је разлика површинског напона воде и графена, те се на индиректан начин манипулише параметрима, променом површинског напона воде и променом, односно дозирањем запремине графенске дисперзије која се уводи у систем, односно количином љуспица које су у систему.

Површински напон подфазе, односно воде која се најчешће користи, може варирати у погледу температуре и хемијског састава супстанце која се накапава. Са порастом температуре долази до пораста кинетичке енергије, до бржег кретања молекула, а самим тим и до смањења кохезивне силе између њих [117]. Други начин промене површинског напона воде је мешање са раствором који у себи садржи површински активне супстанце, односно сурфактанте. *B. Vafakish* и *L. D. Wilson* [121] указују на ефекат смањења површинског напона при повећању концентрације сурфактанта, услед адсорпције амфипатичних (амфифили) молекула на међуфазу вода-ваздух, чиме се нарушава кохезија молекула воде. Површински напон се смањује до одређене границе, када амфипатични молекули теже ка формирању мицеле (критична мицеларна концентрација), а не ка међуфазу вода-ваздух. За веће концентрације сурфактанта површински напон се не смањује, већ остаје на константној, ниској вредности. Због смањења површинског напона при увођењу сурфактаната, 2Д материјали који су ексфолирани у сурфактантима се најчешће преносе у други растварач пре LB депозиције.

Код сваке од наведених метода депозиције филма из течне фазе неопходан је корак у коме се формирани филм суши. Коришћење грејача за сушење депонованог филма доводи до појаве црних кругова у близини графенског филма (енгл. *coffee ring*). Тај ефекат се јавља као последица гушће распоређених љуспица на одређеним деловима капљице, где љуспице остају сконцентрисане и где долази до локалног задебљања филма. Приликом спонтаног хлађења долази до постепеног испаравања растварача и до униформне расподеле дебљине 2D филма. Недостатак спонтаног хлађења је потребно време, односно временски интервал, који може трајати и до неколико сати, зависно од димензија депонованог филма и количине дисперзије.

3. Материјали и методе

Одељак 3 описује коришћене материјале, начин њихове синтезе као и методе за карактеризацију представљених материјала и сензора формираних у оквиру ове докторске дисертације. Припрема графенских филмова се састоји из две фазе. Прва фаза је добијање графенске дисперзије, док је друга фаза формирање чврстог, графенског филма из одговарајуће течне фазе. Добијени филмови су карактерисани физичкохемијским методама, док је карактеризација формираних сензора вршена електричним мерењима. Све коришћене методе су у наставку текста укратко објашњене.

3.1. Материјали

Дати одељак пружа увид у синтетисане и даље испитиване материјале на бази графена, опрему и процедуре за њихово добијање, као и коришћене подлоге на којима су депоновани слојеви.

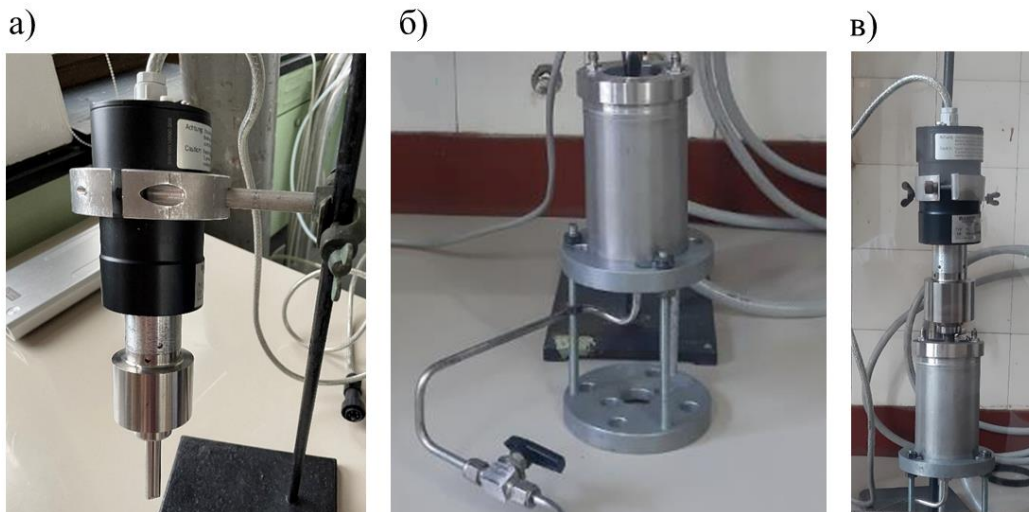
3.1.1. Ексфолијација графенске дисперзије

3.1.1.1. Ексфолијација ултразвучном кадицом

Ексфолијација графена се врши у ултразвучној кадици релативно ниске снаге, ≈ 50 W, са радном фреквенцијом од 50 kHz, марке Branson. Временски интервал сонирања је 14 h са интервалима од по 7 h. Добијена графенска дисперзија се центрифугира 60 min на 3000 rpm, користећи центрифугу Force 1418 Microcentrifuge.

3.1.1.2. Ексфолијација ултразвучном сондом

Ексфолијација графена ултразвучном сондом се врши коришћењем сонде Bandelin Sonopuls 2530 излазне снаге ≈ 200 W са радном фреквенцијом од 20 kHz и титанијумским наставком пречника 13 mm (ТТ13), [слика 13](#). Процес сонирања са ултразвучном сондом траје 6 h, у посуди приказаној на [слици 13\(в\)](#). Након сонирања дисперзија се центрифугира 120 min на 1500 rpm, користећи Solo LACE16 центрифугу са ротором R30403.



Слика 13: а) Ултразвучна сонда коришћена за процес ексфолијације, б) расхладна ћелија у којој се врши ексфолијација, в) целокупна конструкција за потребе ексфолијације.

3.1.2. Формирање графенских филмова

Други део синтезе графенских филмова се односи на процес трансфера графена из течне у чврсту фазу. У овом раду примењивана је Лангмир-Блоџет техника. LV метода је коришћена на најједноставнији начин при чему се графенске љуспице спонтано организују, тражећи глобални минимум потенцијалне енергије без утицаја спољашњих сила, као што су мобилне баријере које се наменски померају. Накапавањем графенске дисперзије низ зидове стаклене чаше, запремине 10 ml и пречника ≈ 3 cm у којој се налази подфаза (дејонизована вода, 18 M Ω /cm), на површини подфазе се формира филм графена, док се NMP као средство у којем је графен диспергован раствара у подфазу.

Самоорганизација графенских љуспица се одвија под ограничењем константних димензија суда и атмосферским условима у лабораторији. Коришћена запремина графенске дисперзије за потребе LV методе зависи од начина ексфолијације и за сваки тип добијене дисперзије се користи другачија.

3.1.3. Коришћене подлоге

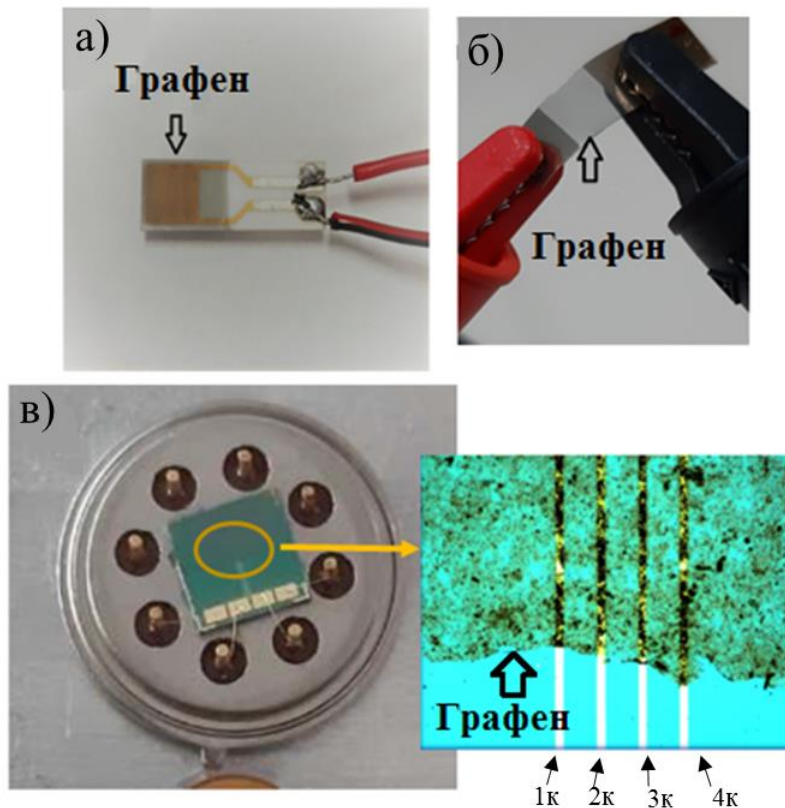
Када је у питању циклично мерење релативне влажности ваздуха, даха и удаљености прста, као најстабилнија се показала комерцијална подлога, који се састоји од керамике, односно од алумине (Al₂O₃) на којој се налазе интердигитални златни контакти, на чијим изводима је сребро. Повезивање са дигиталним мултиметром се остварује преко сребрних извода, [слика 14\(а\)](#).

За потребе експеримената који укључују мерење на флексибилним подлогама, коришћен је полиетилен терефталат (ПЕТ) на чијој средини је депонован испитивани графен, док су на крајевима напарени златни контакти који се даље повезују за дигиталним мултиметром, [слика 14\(б\)](#). Како подлога повољно подноси механички притисак, могуће је мерење у два режима рада, на равној или савијеној подлози.

За потребе мерења површинске отпорности коришћена је Si/SiO₂ подлога са четири контакта, [слика 14\(в\)](#). Коришћена подлога се састоји од Si/SiO₂ плочице на којој су спатеровањем (Perkin Elmer 2400 sputter system) нанешени златни контакти. Геометрија контаката је претходно дефинисана стандардним фотолитографским поступком уз технику директног цртања ласером (LW405 GAN). Овако направљен узорак је постављен на кућиште ТО8, како би се омогућило мерење [122]. На спољне контакте (1к и 4к) доводи се једносмерна струја, јачине 10 μ А, са извора једносмерне струје, док се на унутрашњим контактима (2к и 3к) мери напонски одзив, [слика 14\(в\)](#). Уз познат размак између златних контаката и дужину графенског филма, рачуна се површинска отпорност филмова уз помоћ једначине:

$$R_S = R \cdot \frac{w}{l} \quad (3.1)$$

где је: R_S - површински отпор, R - измерени отпор, w - дужина нормална на ток струје, l - дужина тока електричне струје између контаката [123].



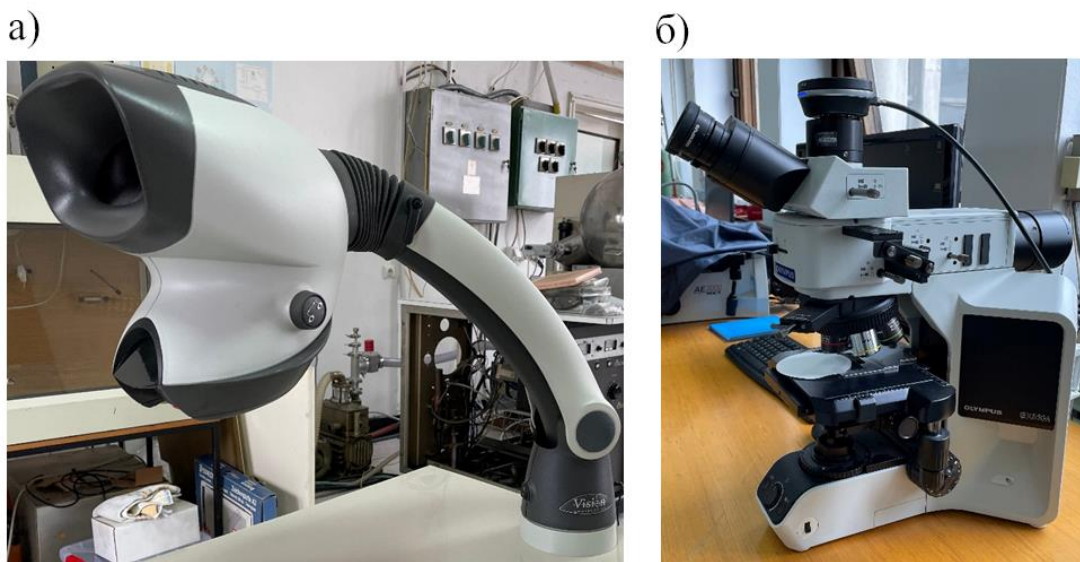
Слика 14: а) Фотографија графена на комерцијалној керамичкој подлози са интердигиталним златним контактима, б) фотографија графена на савитљивој ПЕТ подлози, в) фотографија сензора са четири златна контакта преко којих је нанет танак слој графена; прилог: микрофотографија графенског филма на златним контактима, увећање 10 \times . Ознакама 1к, 2к, 3к и 4к су обележени златни контакти преко којих се доводи струја (1к и 4к), односно читава напонска вредност (2к и 3к).

3.2. Методе

Одељак 3.2. укратко описује методе које су коришћене за карактеризацију претходно добијених материјала, уз одговарајуће шеме, односно фотографије које илуструју принцип рада инструмената.

3.2.1. Оптичка карактеризација (оптичка микроскопија)

За потребе оптичке карактеризације односно фотографисања узорака коришћено је неколико инструмената. Увећање од $4\times$ и $8\times$ је постигнуто са 3D микроскопом (Vision Engineering Mantis Compact), који је коришћен за карактеризацију поступка формирања филма на течnoj фази, [слика 15\(a\)](#). Оптички микроскоп Olympus BX53M је коришћен за потребе фотографисања формираног LB филма на контактима подлоге са увећањем од 10 пута, [слика 15\(б\)](#). Olympus BX53M микроскоп има могућност светлог (енгл. *bright-field*, BF) као и тамног поља (енгл. *dark-field*, DF), односно режима осветљења. BF техника је најчешће коришћена техника код оптичке микроскопије. Користи се светлосни сноп који директно пада на узорак, без икакве препреке. Код технике тамног поља користи се препрека између упадног снопа и испитаног узорка, те светлост пада под оштрим углом на узорак. На тај начин се прикупља само светлост која је расејана, а не и она која се директно рефлектује са узорка, што омогућава јасније уочавање микроструктуре и евентуалних нечистоћа на узорку.

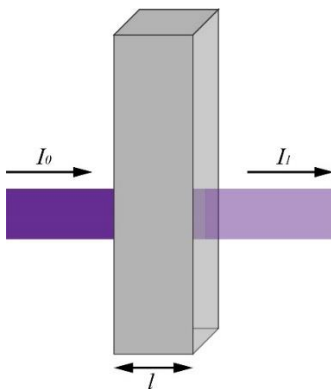


Слика 15: а) 3D оптички микроскоп, б) Olympus оптички микроскоп.

3.2.2. UV-VIS спектрометрија

Основни принцип ултраљубичасто - видљиве спектроскопије се заснива на пропуштању снопа електромагнетног зрачења кроз узорак и мерењем пада интензитета упадног снопа услед апсорбоване или рефлектоване количине светлости. Сноп пропуштеног електромагнетног зрачења је из ултраљубичастиог или видљивог дела спектра, док испитивани узорак може бити у течном или чврстом стању.

UV-VIS спектрометрија је у овом раду коришћена као ефикасна метода за одређивање дебљине графенских слојева, једноставним мерењем пропуштеног интензитета светлости. Коришћен је једнозрачни Thermo Scientific, Evolution 60S UV-VIS спектрометар у интервалу од 300 до 700 nm при режиму рада који мери пропустљивост, односно трансмисију упадног зрака кроз узорак, [слика 16](#). Спектри се снимају на чврстој, транспарентној подлози која служи као подлога за филм. Базна линија се снима на истој подлози.

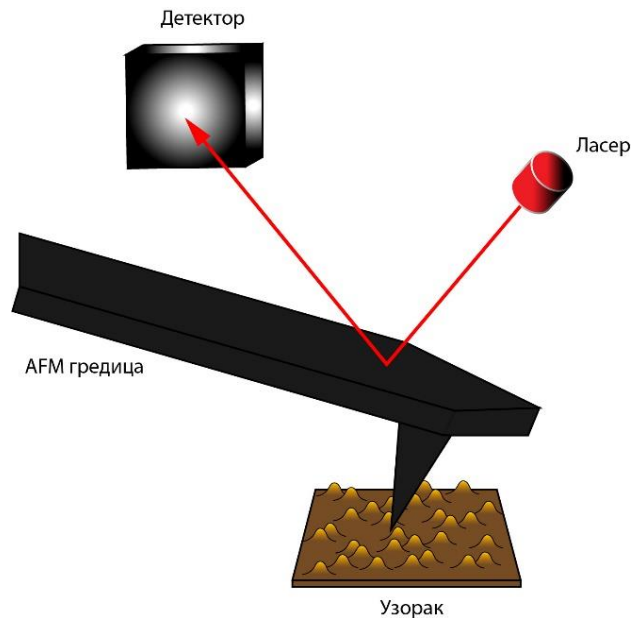


Слика 16. Сноп светлости пре и после проласка кроз узорак.

3.2.3. Микроскопија атомских сила

За потребе анализе топографије наноматеријала погодна метода је микроскопија атомских сила, која пружа како дводимензионалну тако и тродимензионалну слику испитиваног узорка. Основни принцип микроскопије атомских сила се заснива на мерењу силе између мерне сонде и површине испитиваног узорка, [слика 17](#). У зависности од раздаљине и саме топографије, јављају се привлачне, односно одбојне силе између врха сонде и испитиваног материјала. Приказивањем мапа измерених сила добија се топографија испитиваног узорка.

У овом раду коришћен је Thermomicroscopes AutoProbe CP уређај у контактном режиму рада. Врх гредице прелази преко узорка при чему је сила константна. С обзиром на димензије графенских љуспица снимане су површине $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Обрада података, као и детаљна анализа вршена је у Gwyddion програму. Мерења су вршена на графенским филмовима који су нанети на Si/SiO₂ подлоге, које су пре nanoшења графена опране дестилованом водом и изо-пропилом.

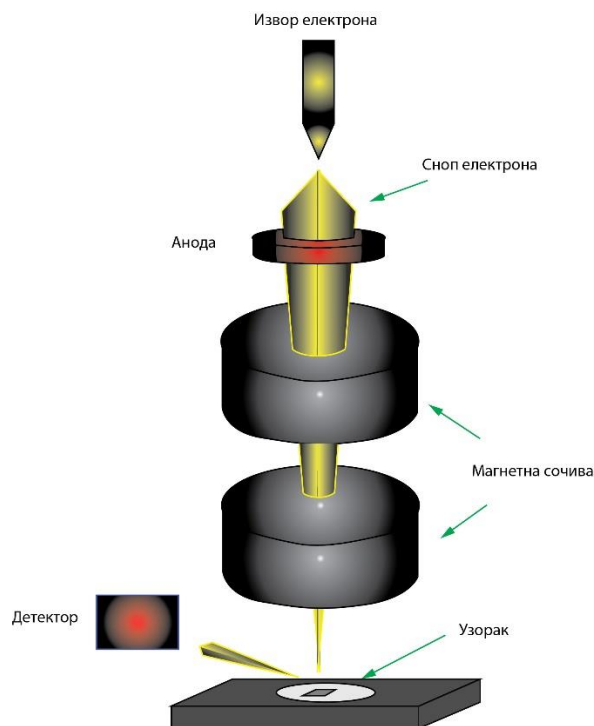


Слика 17. Принцип рада микроскопије атомских сила.

3.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија и енергијски дисперзивна спектроскопија X зрачења

Резолуција оптичких микроскопа је ограничена таласном дужином видљиве светлости, те постоји ограничење када је у питању наноструктура коју на тај начин није могуће видети. Микроскопи који формирају (креирају) слику користећи електроне, а не видљиву светлост, спадају у групу електронских микроскопа. Ови уређаји омогућавају значајно бољу резолуцију од оптичких микроскопа, са резолуцијом и испод 1 nm. Помоћу скенирајуће електронске микроскопије добија се приказ, у облику дводимензионалне слике, топографије испитиваног материјала, са увећањем и до 10^6 пута, помоћу којег се добија увид у наноструктуре, као што су нанотубе, нановлакна, као и планарни дводимензионални материјали попут графена.

Принцип рада скенирајућег електронског микроскопа се заснива на интеракцији снопа високо енергетских електрона дијаметра до 5 nm и енергије од 0,2 до 40 keV са атомима испитиваног узорка, при чему долази до неколико различитих појава, [слика 18](#). Најпре долази до еластичног судара упадног снопа електрона са узорком, електрони се рефлектују и добија се слика на основу које се утврђује дубина узорка, која зависи од интензитета рефлектованог снопа. Други тип електрона, који формирају реалну слику узорка, представљају секундарни електрони који се добијају нееластичном интеракцијом електронског снопа са узорком, и избацивањем електрона из валентних зона и чија је енергија мања од 50 eV. Мала енергија секундарних електрона указује да потичу из слојева који се налазе неколико nm испод површине. Пропратна карактеризација уз електронску микроскопију представља енергијски дисперзивна спектроскопија X зрачења. Услед интеракције електрона и узорка настају карактеристични X зраци, за које је потребно имати додатни детектор. Употребом EDXS карактеризације добијају се квалитативне и квантитативне информације о присутним елементима у испитиваном узорку. Испитивани графенски филмови су нанети на Si/SiO₂ плочице које су пре наношења графена опране дестилованом водом и изо-пропилом.

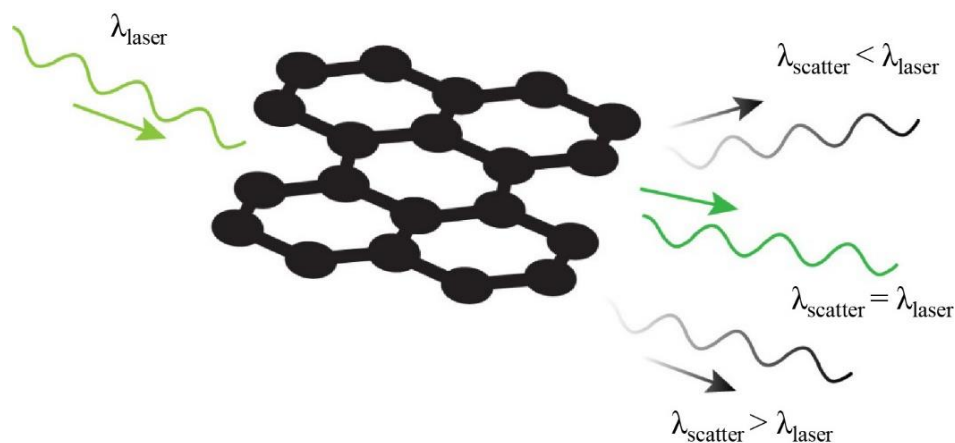


Слика 18. Принцип рада скенирајућег електронског микроскопа.

3.2.5. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија је аналитичка метода помоћу које се може добити увид у хемијску структуру узорка. Карактеризација Раманском спектроскопијом се заснива на усмеравању снопа монохроматског зрачења из UV-VIS области на испитивани узорак. При интеракцији улазног снопа са молекулама долази до расејања светлости, које се дели на еластично (*Rayleigh* ефекат, не долази до промене таласне дужине упадног снопа) и нееластично расејање (*Raman* ефекат, долази до промене таласне дужине упадног снопа). Услед нееластичног расејања упадног снопа од молекула узорка, долази до промене таласне дужине расејаног снопа светлости. Промена таласне дужине не зависи од енергије упадног снопа, већ искључиво од врсте молекула који се налази у узорку, и представља својеврстан отисак прста молекула, [слика 19](#).

За потребе представљеног рада коришћен је DXR Микро-Раман, таласне дужина ласера 532 nm, радне снаге 2 mW, при времену експозиције од 10 s. Узорци су припремљени формирањем графенских филмова на Si/SiO₂ подлози, која је пре наношења графена опрана дестилованом водом и изо-пропилом.



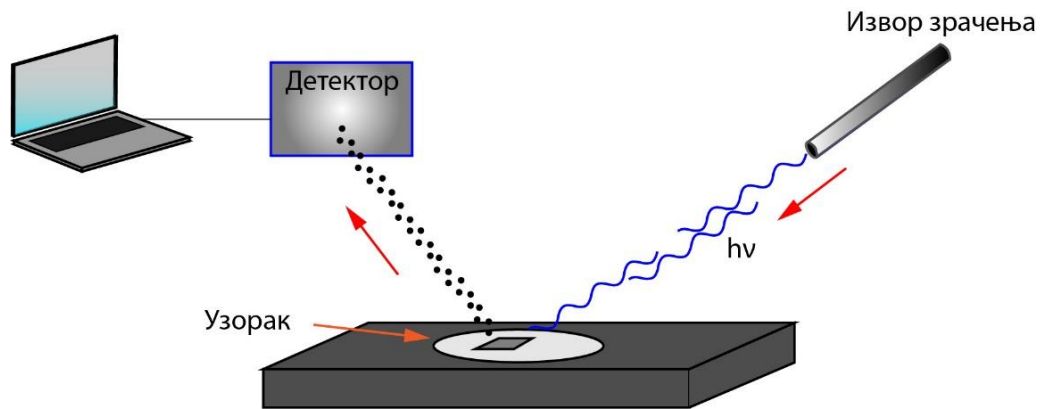
Слика 19. Принцип рада раманске спектроскопије. Приказано је еластично (енгл. *Rayleigh* ефекат, $\lambda_{\text{scatter}} = \lambda_{\text{laser}}$) и нееластично (енгл. *Raman* ефекат, $\lambda_{\text{scatter}} > \lambda_{\text{laser}}$, $\lambda_{\text{scatter}} < \lambda_{\text{laser}}$) расејање упадног снопа.

3.2.6. Фотоелектронска спектроскопија

Фотоелектронска спектроскопија X зрацима (XPS) је метода базирана на фотоелектричном ефекту. Испитивани узорак се озрачује X зрацима енергије $h\nu$ (квант енергије коју узорак прима) при чему се избацују електрони из унутрашњег нивоа са карактеристичном енергијом за сваки елемент, [слика 20](#). Како сваки елемент има карактеристичну вредност енергије за унутрашње електроне, спектар зависности интензитета од енергије везе даје квалитативан приказ елемената у узорку. Уколико се идентификовани, испитивани елемент нађе у присуству других елемената, односно формира хемијско једињење, мења се електронска структура која резултује у хемијском помаку, односно у промени XPS спектра.

За потребе мерења коришћен је SPECS систем са XP50M X -ray извором рендгенског зрачења, Focus 500 X -ray монохроматором и PNOIBOS 100/150 анализатором. Радни параметри извора AlK_{α} су 1486,74 eV, 12,5 kV са јачином струје од 32 mA у ултра-високом вакууму.

Најпогоднија подлога за испитивање LB графенских филмова је Si/SiO₂, која је пре наношења графена опрана водом и изо-пропилном. XPS представља софистицирану технику која пружа увид у све елементе захваћене улазним снопом, те је од круцијалног значаја висока чистоћа подлоге, а неопходно је и да површина испитиваног материјала буде већа од дијаметра упадног снопа зрачења. Површина формираног графенског филма мора бити најмање 1 mm², како је дијаметар упадног зрака 1 mm. За обраду добијених квантитативних спектра (енгл. *Survey Spectrum*), као и за потребе деконволуције спектра за сваки испитани елемент коришћен је CasaXPS софтверски програм.



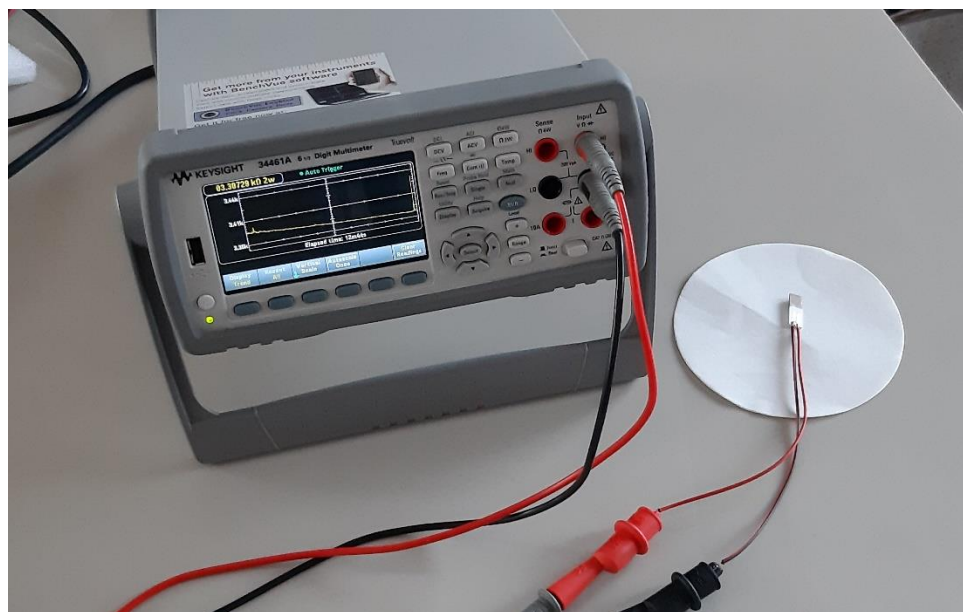
Слика 20. Принцип рада фотоелектронске спектроскопије.

3.2.7. Електрична мерења

За потребе испитивања одзива сензора на бази графенских филмова коришћен је дигитални мултиметар, [слика 21](#), у режиму рада који мери промену електричне отпорности у два или четири контакта, зависно од конфигурације. За потребе мерења цикличног одзива, као и за квантитативно одређивање влажности ваздуха (степености и насумични одзив) коришћен је метод мерења отпорности са два контакта, ради једноставније конструкције сензора, као и мерне апаратуре. Две врсте подлоге су коришћене када је конфигурација мерења отпорности у два контакта.

Прва врста подлоге је комерцијална керамичка (алумина) подлога са интегрисаним златним контактима и сребрним наставцима на дате контакте (DropSens IDEAU200). Овакав тип подлоге се ефикасно и економично може користити уз једноставно лемљење жица за потребе повезивања са дигиталним мултиметром. Друга врста подлоге која је коришћена је ПЕТ подлога са напареним златним контактима преко којих се наноси графенски филм.

Мерење у четири контакта се користи за прецизно мерење површинске отпорности, уз познавање геометрије површине графенског филма кроз који протиче струја. Керамичка подлога као и Si/SiO₂ подлога на које се наноси графенски филм, нису третирано пре nanoшења филма. Савитљива ПЕТ подлога је пре LB методе постављен у озонски чистач површине, како би се постигла боља адхезија између филма и подлоге.



Слика 21. Фотографија коришћеног дигиталног мултиметра повезаног са графенским сензором.

3.2.8. Теоријски прорачуни

Прорачуни на бази теорије функционала густине вршени су помоћу Quantum ESPRESSO [124, 125] програмског пакета, односно његовог PWscf кода, уз коришћење ултрамекких псевдопотенцијала генерисаних на нивоу GGA-PBE апроксимације (*Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof*) [126]. У циљу урачунавања слабих интеракција у резултате прорачуна, које могу бити значајне у случају адсорпције воде, коришћена је D2 корекција за дисперзионе интеракције [127].

Поред софтвера Quantum ESPRESSO коришћен је и MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*), програмски пакет за семиемпиријске квантно-хемијске прорачуне [128], који се базира на формализму занемаривања интеграла преклапања (енгл. *Neglect of Diatomic Differential Overlap, NDDO*).

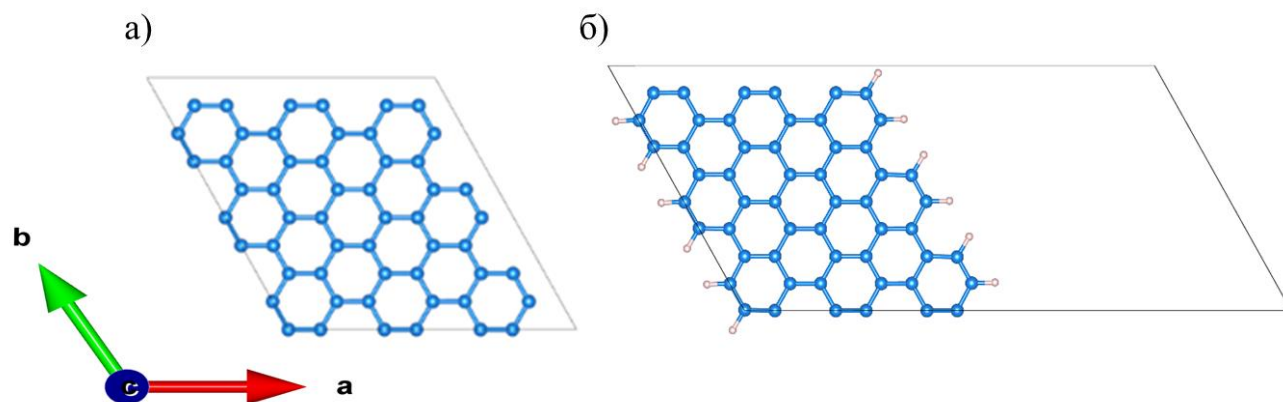
Рачунски детаљи

Quantum ESPRESSO

Програмски пакет Quantum ESPRESSO коришћен је за постављање полазних модела и испитивање јачине њихове интеракције са молекулом воде. Као полазни модел коришћен је чист (идеални) графен, моделован у облику суперћелије која садржи 54 C атома (C_{54}) и одговара $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ структури у xy -равни (слика 22(a)). Базисни сет апроксимиран је равним таласима максималне кинетичке енергије 36 Ry. Прва дводимензионална Брилуенова зона интегралена је помоћу Γ -центрираног $4\times 4\times 1$ сета k -тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак схеме [129]. Атоми су релаксирани све док силе које делују на њих нису биле мање од $0,002 \text{ eV \AA}^{-1}$.

Осим идеалног графена (бесконачне графенске равни) конструисан је и модел графенских нанотрака. Овај модел је конструисан полазећи од претходно споменутог модела C_{54} , тако што је

a -вектор суперћелије повећан тако да не буде интеракција између суседних (периодично поновљених) нанотрака, и што су угљеникови атоми који се налазе на ивицама засићени атомима водоника (слика 22(б)). Изостанак интеракције између поновљених суперћелија је обезбеђен и коришћењем Γ -центрираног $4 \times 4 \times 1$ сета k -тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак схеме за представљање прве димензионалне Брилуенове зоне [129].



Слика 22: а) Полазни модели чистог графена (C_{54}), б) графенске нанотраке ($C_{54}H_{12}$). Сивим линијама су означене границе испитиване суперћелије. Графички приказ структура припремљен је помоћу програма VESTA [130].

МОРАС

Семиемпиријски прорачуни су вршени помоћу МОРАС2016 кода [128], PM7 методом, кроз МоCalc2012 кориснички интерфејс [131, 132]. Коришћен је исти модел графенске нанотраке као на слици 22(б), с тим да је периодичност уведена само дуж правца вектора b на слици 22.

4. Резултати и дискусија

Ово поглавље детаљно описује поступак формирања графенских филмова, полазећи од припреме графенске дисперзије помоћу ултразвучне кадице и сонде, трансфера у адекватан растварач (у овом случају NMP), до крајњег поступка, у којем се добија филм. Када је у питању карактеризација, прво је приказана спектроскопска, која нам омогућава увид у основне параметре графенског филма. Након тога су приказани резултати електричних мерења. Поред фотографија, приказане су и коришћене шеме ради бољег увида у експерименталну поставку. Описане су могућности многобројних примене реализованих графенских сензора. На крају овог поглавља дато је свеобухватно поређење истраживаних врста графенских филмова. Анализирани су њихови недостаци, предности, као и потенцијали за примену.

4.1. Синтеза материјала

Одељак 4.1. је посвећен систематичном опису припреме графенске дисперзије, трансфера у одговарајући растварач, као и формирању танких филмова из добијених дисперзија помоћу LB методе.

4.1.1. Припрема дисперзије

4.1.1.1. Ексфолијација ултразвучном кадицом

Прва врста графенске дисперзије се добија методом течне ексфолијације у ултразвучној кадици марке Branson радне снаге до ≈ 50 W, са радном фреквенцијом од 50 kHz. Као полазни материјал коришћен је графитни прах (Sigma Aldrich, бр. 332461) диспергован у NMP-у (Sigma Aldrich, бр. 328634) са концентрацијом од 18 mg/ml, која се показала као оптимална [133]. Процес раслојавања траје 14 h, односно два пута по 7 h континуираног рада ултразвучне кадице.

Након завршеног поступка у дисперзији се налазе графенске љуспице и графитни слојеви. Добијена дисперзија се даље центрифугира 60 min на 3000 rpm. Талог садржи неексфолирани графитни део који се отклања, док је у раствору изнад талоба дисперзија у којој се налази графен у облику љуспица. Како се процес ексфолијације одиграва у NMP-у, који је повољан за LB методу, добијена графенска дисперзија се може користити у процесу прављења филмова, без даљег трансфера графенских љуспица у други растварач.

4.1.1.2. Ексфолијација ултразвучном сондом

Друга врста графенске дисперзије се добија методом течне ексфолијације уз помоћ ултразвука који се генерише помоћу ултразвучне сонде.

За ексфолијацију се користи ултразвучна сонда релативно високе снаге. У овом раду коришћена је сонда радне снаге ≈ 200 W, ширине врха од 13 mm, у пулсном режиму рада. Врх сонде је приликом процеса сонирања урођен у посуду са графитном дисперзијом, при чему долази до интензивног утицаја ултразвука на графитни материјал. Непосредни контакт интензивног извора ултразвука са дисперзијом има предност у односу на кадицу код које се снага распоређује по целокупној запремини кадице, што као резултат ствара низак интензитет на месту графитног материјала.

Највећи принос представљене методе се добија користећи почетну запремину графитне дисперзије од 50 ml, која је емпиријски утврђена. За сваки процес ексфолијације коришћена је иста запремина. Оптимална почетна запремина графитне дисперзије зависи од других параметара, попут снаге и радног режима сонде, а утиче и на време ексфолијације. Висока радна снага сонде, као и релативно дуго време рада (≈ 6 h), доводи до повећања температуре система, самим тим и до термалне деградације ексфолираног раствора.

У циљу спречавања термалне деградације, неопходно је коришћење расхладне ћелије, [слика 13\(б\)](#). Расхладна ћелија садржи два вентила: један за улаз расхладне течности и други за њен излаз. Расхладну течност у овом случају представља вода, која се добија повезивањем ћелије на стандардну лабораторијску чесму.

Круцијални параметар за успешан процес ексфолијације је одабир растварача у којем је графит диспергован. Приликом ексфолијације у ултразвучној кадици растварач је NMP. Овакав растварач, иако теоријски погодан за процесе раслојавања због повољног површинског напона, у случају ексфолијације сондом се не може ефикасно користити. Температуре које се достижу при раду сонде снаге ≈ 200 W су деструктивне за молекуле NMP-а, те долази до термалне деградације молекула растварача, чиме се мења и његов површински напон. Такође, долази и до промене боје NMP-а из безбојног у жућкасто-браонкаст раствор. Решење за овакав проблем представљају сурфактанти, у конкретном случају Sodium-Dodecylbenzenesulfonate (Sigma Aldrich, бр. 289957), код којих у процесу ексфолијације не долази до поменутих проблема. Заменом NMP растварача раствором SDBS-а побољшава се термална стабилност дисперзије, како не долази до термалне деградације сурфактанта, уз подједнаку ефикасност процеса услед повољног површинског напона.

Након одабира одговарајућег растварача, неопходно је утврдити оптималну концентрацију SDBS-а у воденом раствору у којем ће се дисперговати графит. Емпиријски утврђена радна концентрација погодна за ексфолијацију износи 1 g/l. Како би се целокупна количина SDBS-а растворила у води, направљени раствор се меша ≈ 24 h.

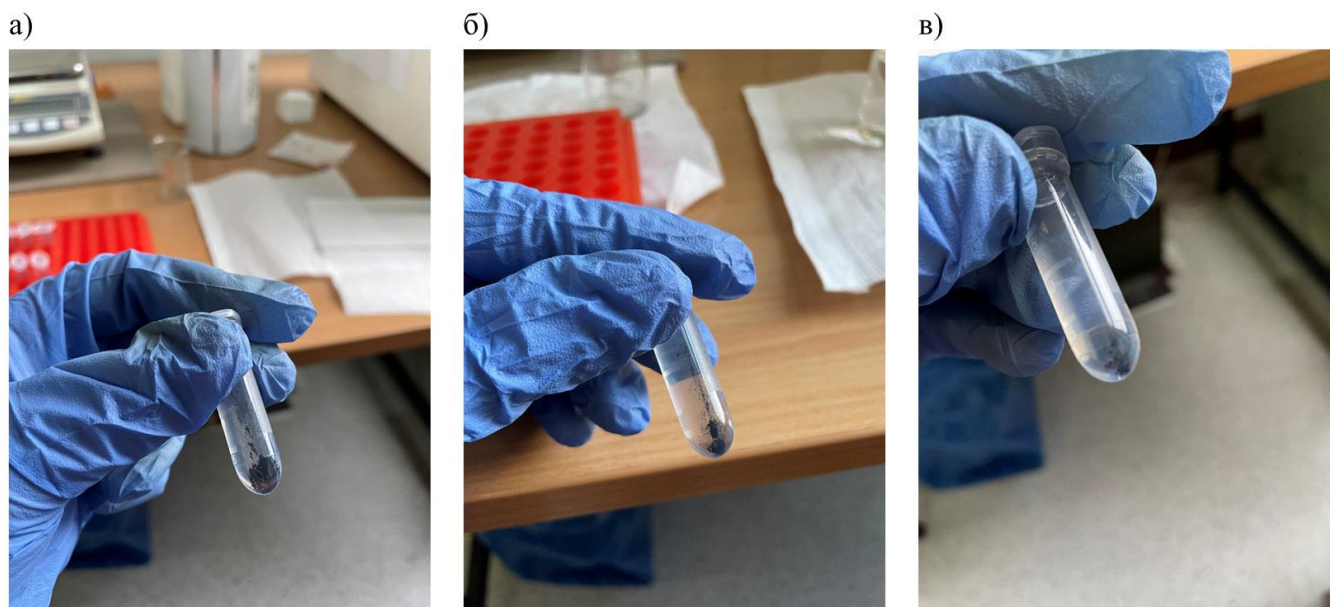
Први корак у процесу ексфолијације се огледа у прављењу графитног раствора са SDBS-ом. Концентрација овог раствора је идентична као у претходно описаном процесу ексфолијације ултразвучном кадицом, и износи 18 mg/ml. Радна запремина графитног раствора износи 50 ml, што је условљено димензијама врха ултразвучне сонде као и запремином расхладне ћелије. Графитни раствор се сипа у расхладну ћелију, након чега се урања ултразвучна сонда. Размак између дна суда и врха сонде износи око ≈ 1 cm, [слика 13\(в\)](#). Проток воде која служи за хлађење радног суда се укључује 1 min пре укључивања сонде. Прва етапа сонирања траје 1 h, при чему се раслојавају најкрупнији делови графитних слојева. По завршетку сонирања раствор се центрифугира 90 min на 5000 rpm. Раствор изнад талоба, услед кратког времена сонирања, садржи нечистоће и отклања се. Талог се издваја за даљи рад и раствара у 50 ml новог раствора SDBS-а. Друга етапа сонирања је знатно дужа, са трајањем од 5 h без престанка. Када је период сонирања дуготрајан као у овој етапи, кључни фактор је хлађење, јер иако је растварач термички стабилан, може доћи до испаравања, што доводи до промене концентрације раствора.

Иако се раствор хлади коришћењем расхладне ћелије, важно је и да се сонда користи у пулсном режиму рада, уместо у континуираном. У описаном експерименту коришћен је пулсни режим где је у интервалу од 1 s сонда укључена 60% времена, док је 40% времена искључена. Коришћена радна снага сонде износи 198 W. Режим у којем сонда ради представља емпиријски утврђену меру

за идеално хлађење у процесу од 5 h рада, при екстерно контролисаном хлађењу помоћу расхладне ћелије. Након 5 h сонирања добија се дисперзија у којој су дисперговане љуспице графена различитих дебљина и латералних величина, уз преостале слојеве графита. Преостали графит се у дисперзији често може уочити и једноставним посматрањем, у облику сивих мрља у црном раствору. Како би се графенска дисперзија очистила од графитних нечистоћа, добијени раствор се центрифугира 2 h на 1500 rpm. У талогу остаје графит, док се у раствору налазе графенске љуспице.

Добијена графенска дисперзија у раствору SDBS-а као медијуму није погодна за LB поступак при којем се као подфаза користи дејонизована вода. Наиме, све врсте сурфактаната, укључујући SDBS, у води граде мицеле које мењају површински напон воде, те се графенски филмови не могу формирати на површини. Неопходно је добијени графен превести у други растварач, односно извршити трансфер у повољан растварач за потребе LB методе. Када је у питању површински напон, као и растварање у дејонизованој води, NMP представља идеалан избор.

Трансфер графенских љуспица из воденог раствора SDBS-а у NMP се врши помоћу центрифуге и помоћног растварача који се користи у међукорацима. 1 ml дисперзије ексфолираног графена у раствору SDBS-а се сонира ≈ 15 s са 11 ml изо-пропила у ултразвучној кадици и равномерно распоређује у кивете за центрифугу. Раствор се центрифугира 90 min на 10.000 rpm, са циљем да се графенске љуспице свих величина (веће и мање) седиментишу у талог. Након центрифугирања, раствор изнад талога се уклања, јер се у њему задржава SDBS, док у талогу остаје графен. Како би се уклонио заостали сурфактант у талогу, дати седимент се додатно раствара у 200 μ l IPA, сонира у кадици ≈ 15 s, затим се допуни изо-пропилом до 2 ml. Љуспице се равномерно диспергују поновним краткотрајним сонирањем од 15 s. Добијени раствор се центрифугира 90 min на 10 000 rpm, [слика 23](#). Током синтезе је утврђено да је за дате услове најефикасније урадити три циклуса центрифугирања, те је после другог циклуса поновљен процес припреме талога и трећи пут поновљен исти поступак. Када се заврши трећи циклус центрифугирања, раствор изнад талога се отклања, након чега се додаје 120 μ l NMP-а у талог. Свака кивета се сонира ≈ 15 s како би се графен ефикасно дисперговао у NMP-у, потом се целокупна количина сипа у једну кивету, односно бочицу. У последњем кораку се овако припремљена дисперзија сонира ≈ 15 s чиме је спремна за даљу употребу.



Слика 23. Фотографија процеса трансфера графенских љуспица из SDBS растварача у NMP, са међукоракном центрифугирања и испирања изо-пропилом. Примећени талог графена у изо-пропилу након: а) првог циклуса, б) другог циклуса, в) трећег циклуса центрифугирања. Опажа се смањење количине графена са сваким кораком.

Оптимална почетна количина дисперзије графена (1 ml) која се раствара у изо-пропилу као и број циклуса центрифугирања су утврђени током синтезе за дате услове рада, при чему се као показатељ успешности процеса трансфера у NMP посматра квалитет филма добијеног LB методом.

4.1.1.3 Електрохемијска ексфолијација

Трећи начин добијања графенске дисперзије је методом електрохемијске ексфолијације, која се заснива на раслојавању графитног материјала помоћу електричне струје. У овом раду коришћена је комерцијална дисперзија графена у NMP-у, произвођача Sixonia Tech GmbH (G – DIPS - NMP - CSO - 2). Уобичајени поступак добијања графенске дисперзије применом електрохемијске ексфолијације је описан у [одељку 2.6.2.1.](#)

4.1.2. Припрема филмова

Формирање филмова користећи LB методу

Поступак формирања графенског филма коришћењем све три дисперзије се изводи на исти начин. У лабораторијској чаши запремине 10 ml, у коју је претходно сипана дејонизована вода, се континуално накапава одговарајућа запремина дисперзије. Утврђене запремине дисперзија за накапавање су $\approx 100 \mu\text{l}$, $\approx 2 \text{ ml}$ и $700 \mu\text{l}$, за графен из ултразвучне кадице (Г-УК), ултразвучне сонде (Г-УС) и електрохемијски добијен графен (Г-ЕХ), редом.

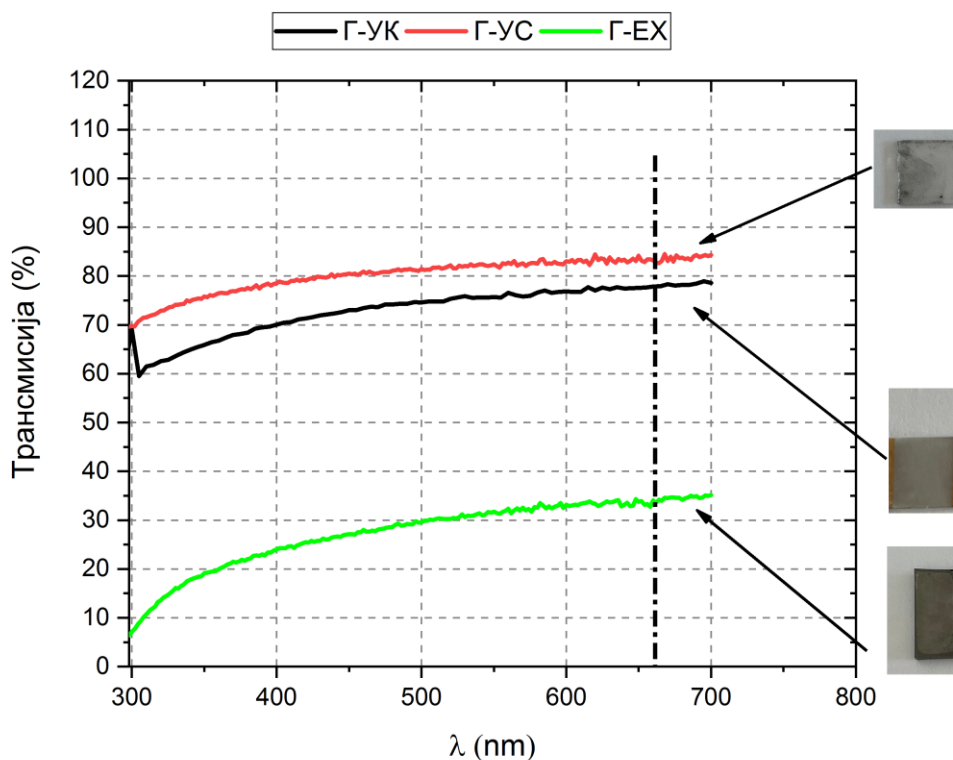
Како би филм на површини водене фазе био хомоген неопходно је да запремина дисперзије буде одговарајућа, у зависности од начина на који је графен добијен. Запремина дисперзије зависи и од приноса екслолијације, чистоће графенских љуспица у NMP-у као и димензија суда (запремина и пречник) у који се уводи дисперзија. Графенске љуспице добијене из ултразвучне кадице и на електрохемијски начин у потпуности су дисперговане у NMP-у. Графенске љуспице добијене ултразвучном сондом пролазе кроз трансферни процес из SDBS-а у NMP при чему се принос драстично смањује, [слика 23](#).

4.2. Карактеризација

Фокус одељка 4.2. је карактеризација графенских филмова, у циљу добијања информација о њиховој дебљини, просторној расподели графенских љуспица унутар филма, као и хемијском саставу.

4.2.1. UV-VIS спектроскопија

Приказани су UV-VIS спектри танких филмова графена који су нанети на транспарентну подлогу помоћу LB методе, [слика 24](#). На овај начин се неструктивно одређује дебљина филма, на основу његове оптичке пропустљивости на 660 nm. Познато је да један слој графена апсорбује 2,3% интензитета светлости на тој таласној дужини и да апсорпција расте линеарно са бројем слојева, из чега следи да се дебљина графена може израчунати из UV-VIS спектра, који је добијен мерењем оптичке пропустљивости слоја, [слика 24](#) [42].



Слика 24. UV-VIS карактеризација помоћу које је одређена дебљина графенских слојева. У прилогу су фотографије филмова на којима је вршена карактеризација. Црна линија: графен

добијен помоћу ултразвучне кадице, црвена линија: графен добијен помоћу ултразвучне сонде, зелена линија: електрохемијски добијен графен.

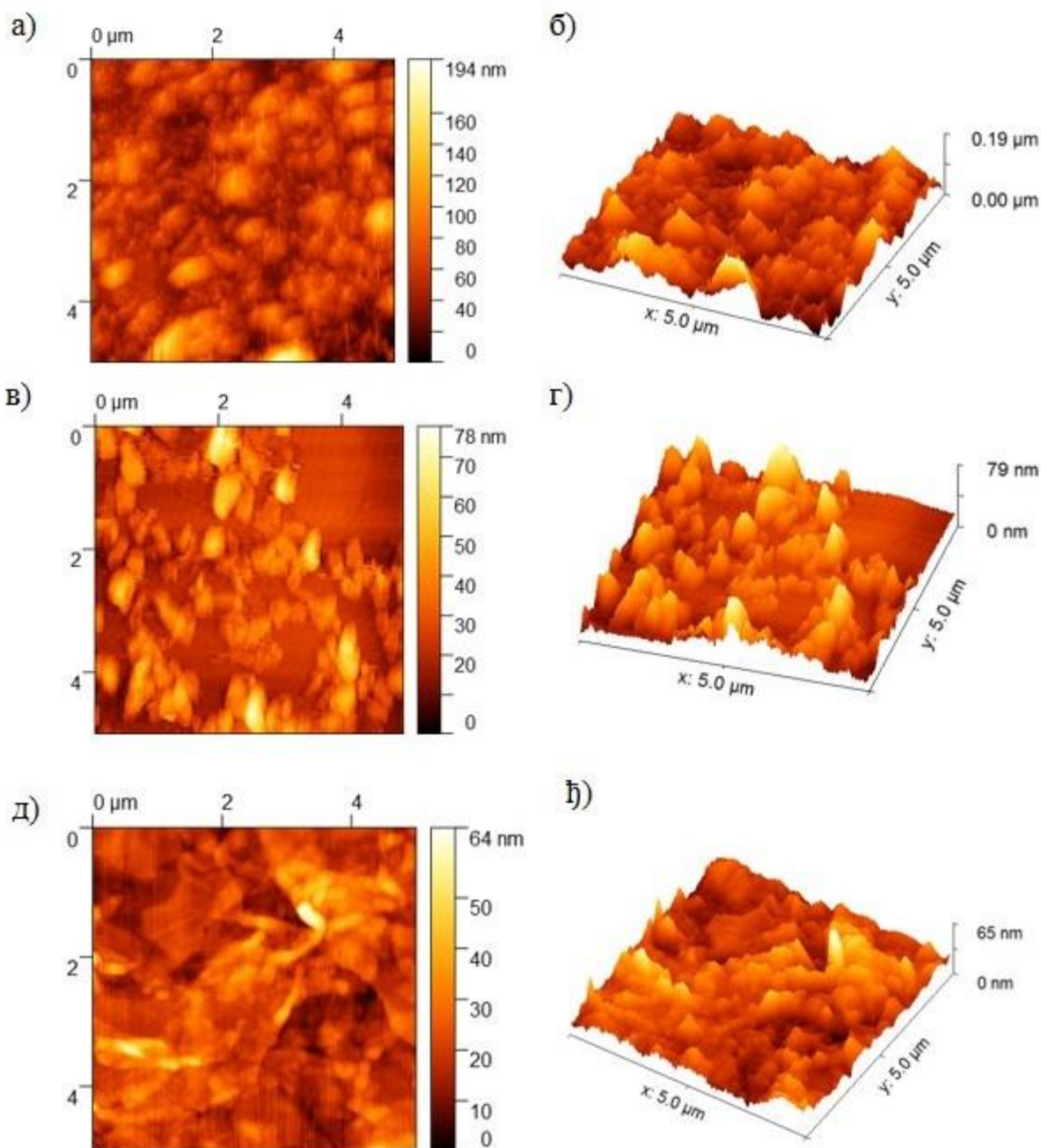
Графен добијен помоћу ултразвучне кадице показује пропустљивост од 77% (црна линија, [слика 24](#)), указујући на дебљину од 10 графенских слојева, односно 3,45 nm. Филм добијен применом електрохемијске ексфолијације показује пропустљивост од 33% (зелена линија, [слика 24](#)), што указује на дебљину од 29 слојева графена, односно 10 nm. Када је у питању графен добијен помоћу ултразвучне сонде, прецизно одређивање дебљине је сложеније. Дебљина филма је неуједначена по површини, што се може уочити на фотографијама филма (прилог [слике 24](#)). За мерење дебљине филма одабрана је највећа хомогена површина, која се налази у средини филма приказаног на фотографији у прилогу [слике 24](#). При употреби оваквог филма као сензора или у другим применама, користио би се највећи хомогени слој. Трансмисија износи 83% (црвена линија, [слика 24](#)), што указује на просечну дебљину од 7,5 графенских слојева графена, односно 2,55 nm.

4.2.2. Микроскопија атомских сила и скенирајућа електронска микроскопија

Резултати добијени микроскопијом атомских сила приказани на [слици 25\(а\), \(в\), \(д\)](#) приказују дводимензионалну структуру графена, просторну распоређеност, дистрибуцију љуспица као и њихове латералне димензије. Средња вредност се добија насумичним мерењем 5 љуспица за сваку врсту графена, [табела 1](#).

Добијена средња вредност величине љуспица за Г-УК износи 147 nm, што је у сагласности са подацима из претходних радова [45]. Применом ултразвучне сонде добијају се графенске љуспице чија средња вредност латералних димензија износи 444 nm, и чија је главна карактеристика широка дистрибуција љуспица различитих величина, од ≈ 180 nm до ≈ 740 nm, [табела 1](#) - [слика 25\(в\)](#), али неравномерно распоређених. На испитиваној површини димензија $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ уочавају се празна места која нису покривена графеном. Електрохемијски добијен графен се одликује присуством већих, али и мањих љуспица. Густо распоређене љуспице мањег пречника се преклапају. Јавља се утицај агломерације и поред присуства релативно великих љуспица добијају се још веће, тако да њихова средња величина износи 1052 nm, [слика 25\(д\)](#).

Јаснија слика о величини графенских љуспица, нарочито у погледу агломерације и просторне распоређености се добија тродимензионалним приказом добијених резултата, [слика 25\(б\), \(г\), \(ђ\)](#). Графенске љуспице су код Г-УК и Г-ЕХ гушће паковане, при чему долази и до њиховог преклапања, тако да се на тај начин ствара широки опсег димензија, [слика 25\(б\), \(ђ\), табела 1](#). Када је у питању Г-УС, графенске љуспице се понашају на другачији начин и уочава се мањи степен агломерације, [слика 25\(г\)](#). Добијени филм одликује се и мањом густином паковања, као и одсуством униформне расподеле, у односу на друга два.

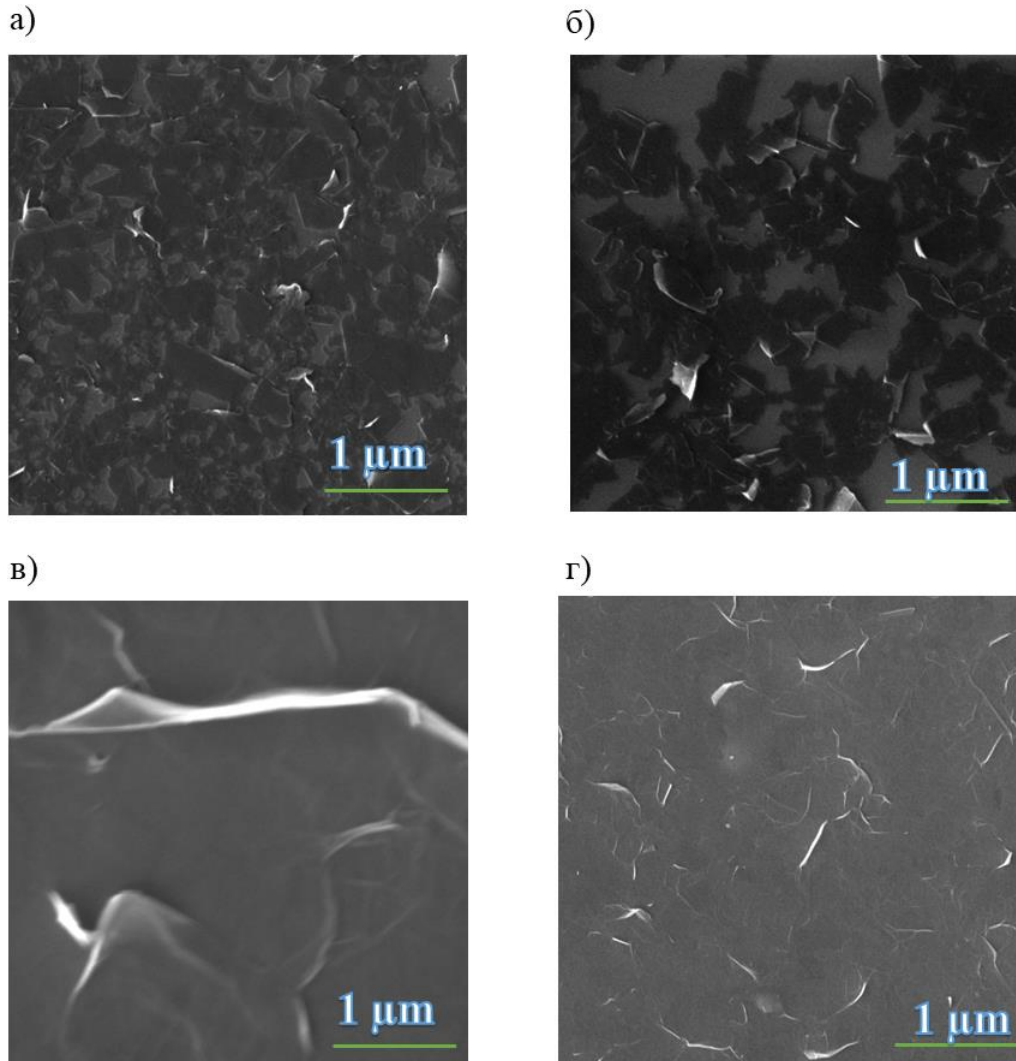


Слика 25: Карактеризација микроскопијом атомских сила, а) 2D AFM слика графена добијеног помоћу ултразвучне кадице, б) 3D AFM слика графена добијеног помоћу ултразвучне кадице, в) 2D AFM слика графена добијеног помоћу ултразвучне сонде, г) 3D AFM слика графена добијеног помоћу ултразвучне сонде, д) 2D AFM слика комерцијалног електрохемијског графена, е) 3D AFM слика комерцијалног електрохемијског графена.

Табела 1: Поређење латералних димензија насумично одабраних графенских љуспица. Приказ средње вредности за сваку врсту графена, уз стандардну девијацију. Вредности узете из [слике 25](#).

<i>Тип графена</i>	P_1 (nm)	P_2 (nm)	P_3 (nm)	P_4 (nm)	P_5 (nm)	<i>Средња вредност</i> (nm)	<i>Стандардна девијација – σ</i> (nm)
<i>Г-УК</i>	165	117	87	238	126	147	58
<i>Г-УС</i>	736	185	287	412	600	444	225
<i>Г-ЕХ</i>	1513	1229	847	652	1020	1052	334

Зарад јаснијег увида у дистрибуцију графенских љуспица, покривеност површине подлоге, као и преклапања, урађена је SEM карактеризација. На [слици 26\(а\), \(б\) и \(в\)](#) су приказане SEM слике све три врсте графена под увећањем од 50 000 пута. Љуспице Г-УК и Г-УС су мањих димензија, насумично распоређене по површини. Филм који је направљен од Г-УК се састоји од љуспица различитих димензија које се додирују, понегде преклапају, и формирају континум. Филм који је направљен од Г-УС се такође састоји од љуспица различитих димензија, али су љуспице разуђене по површини, што је у сагласности са резултатима AFM карактеризације, [слика 26\(а\) и \(в\)](#). Љуспице Г-ЕХ, [слика 27\(в\)](#), су већих димензија, при чему заузимају скоро читаво видно поље при увећању од 50 000 пута. Ради бољег увида у структуру филма, коришћено је увећање од 10 000 пута, [слика 26\(г\)](#). Филм је континуалан, без празног простора, и састоји се од већих љуспица, што је у сагласности са резултатима AFM карактеризације, [слика 25\(д\)](#). Контраст на SEM сликама Г-ЕХ је мањи од контраста на сликама друге две врсте графена, што је највероватније последица веће дебљине филма.



Слика 26: Карактеризација скенирајућом електронском микроскопијом за графенске филмове: а) добијене помоћу ултразвучне кадице са увећањем од 50 000 х, б) добијене помоћу ултразвучне сонде са увећањем од 50 000 х, в) добијене на основу електрохемијске ексфолијације са увећањем од 50 000 х, г) добијене на основу електрохемијске ексфолијације са увећањем од 10 000 х.

Свака од коришћених метода ексфолијације има одређене предности и мане када је у питању процес раслојавња, као и синтезе графенских филмова. Посматране су две врсте ултразвучног третмана графитних дисперзија, једна са индиректним дејством ултразвука (ултразвучна кадица), друга са директним (ултразвучна сонда). Ултразвучна кадица производи индиректан ефекат ултразвука кроз медијум (вода) на графитну дисперзију која се налази у стакленој чаши на средини кадице. Кадице ниске снаге представљају ефикасан начин за раслојавање графита на карактеристичну, константу латералну величину самих графитних слојева као и константу дебљину крајњег графенског филма. Пролазак ултразвука кроз медијум утиче повољно на термичку стабилност дисперзије. Услед ниске снаге ($\approx 50 \text{ W}$) и додатне апсорпције ултразвука у медијуму не долази до термичке деградације NMP раствора, чиме се постиже ефикасно сонирање са истим растварачем који се користи за LB методу.

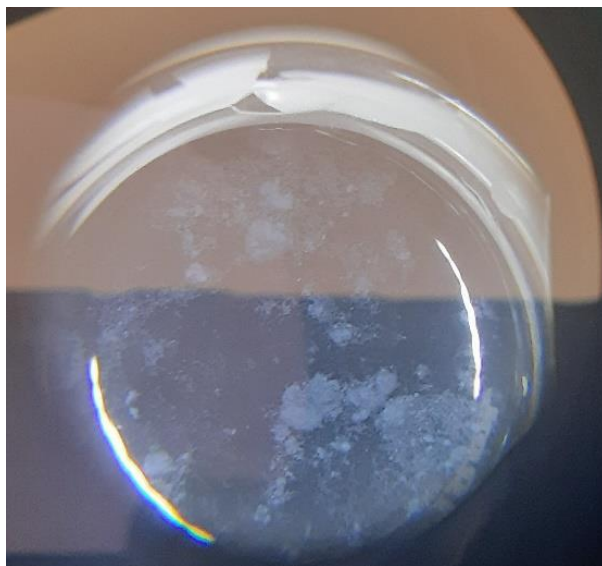
Користећи ултразвучну сонду снаге ≈ 200 W, добијају се љуспице различитих величина. Принцип рада ексфолијације са сондом се базира на директном урањању ултразвучног штапа у дисперзију, чиме се добија директан контакт ултразвучног извора са дисперзијом, односно спречава се губитак снаге ултразвука кроз медијум. Директан начин сонирања, уз четири пута већу снагу у односу на ултразвучну кадицу, доводи до прегревања дисперзије за време ексфолијације. Услед повећане температуре неопходно је хлађење, чиме се компликује експериментална поставка.

Сонирање ултразвучном кадицом се изводи у два временска интервала по 7 h, док је приликом сонирања ултразвучном сондом довољно 6 h, али са додатим корацима за трансфер графенских љуспица у погодни растварач, за шта је потребно још ≈ 7 h рада. Ефективно време рада за оба процеса је идентично, док се разлика огледа у квалитету добијене графенске дисперзије, која има разноврснију структуру љуспица у случају Г-УС.

Трећа врста дисперзије такође показује широку дистрибуцију величина љуспица, што је последица самог процеса електрохемијског раслојавања при чему се графитна електрода раслојава на различите величине.

За потребе Лангмир-Блоцет методе, код које се користи дејонизована вода у процесу формирања филма, најпогодније методе ексфолијације су оне чија се ексфолијација одвија директно у NMP-у. У овом случају је то графенска дисперзија из ултразвучне кадице, као и комерцијална електрохемијска дисперзија. Директно накапавање добијеног раствора без додатних процеса има одређене предности у случају Г-УК и Г-ЕХ. Основна предност је уштеда времена. Друга значајна предност је ефикасније коришћење добијене количине материјала. Додатни процеси након синтезе, као што је процес трансфера у други растварач, смањују количину графена унутар дисперзије, чиме се утиче на квалитет крајње дисперзије, те и на сам изглед и карактеристике добијеног филма. Последица примене трансфера описана је у [одељку 4.1.1](#), и приказана [сликом 23](#), на којој се види смањење количине талога након сваке етапе центрифугирања, односно смањење количине употребљивог графена.

Након трансфера у други растварач, при накапавању графенске дисперзије на површини воде долази до формирања нехомогеног графенског филма, [слика 27](#). Смањена концентрација графена у дисперзији након трансфера као резултат има недовољну количину љуспица графена на површини да би се формирао континуалан филм. Са друге стране, уколико се додаје већа количина дисперзије да би се повећала укупна количина графена, истовремено се повећава и количина заосталог SDBS-а. SDBS као сурфактант смањује површински напон дејонизоване воде, што утиче на квалитет и хомогеност формираног филма графена.



Слика 27. Фотографија формираног филма графена добијеног користећи ултразвучну сонду на површини дејонизоване воде, 8× увећање.

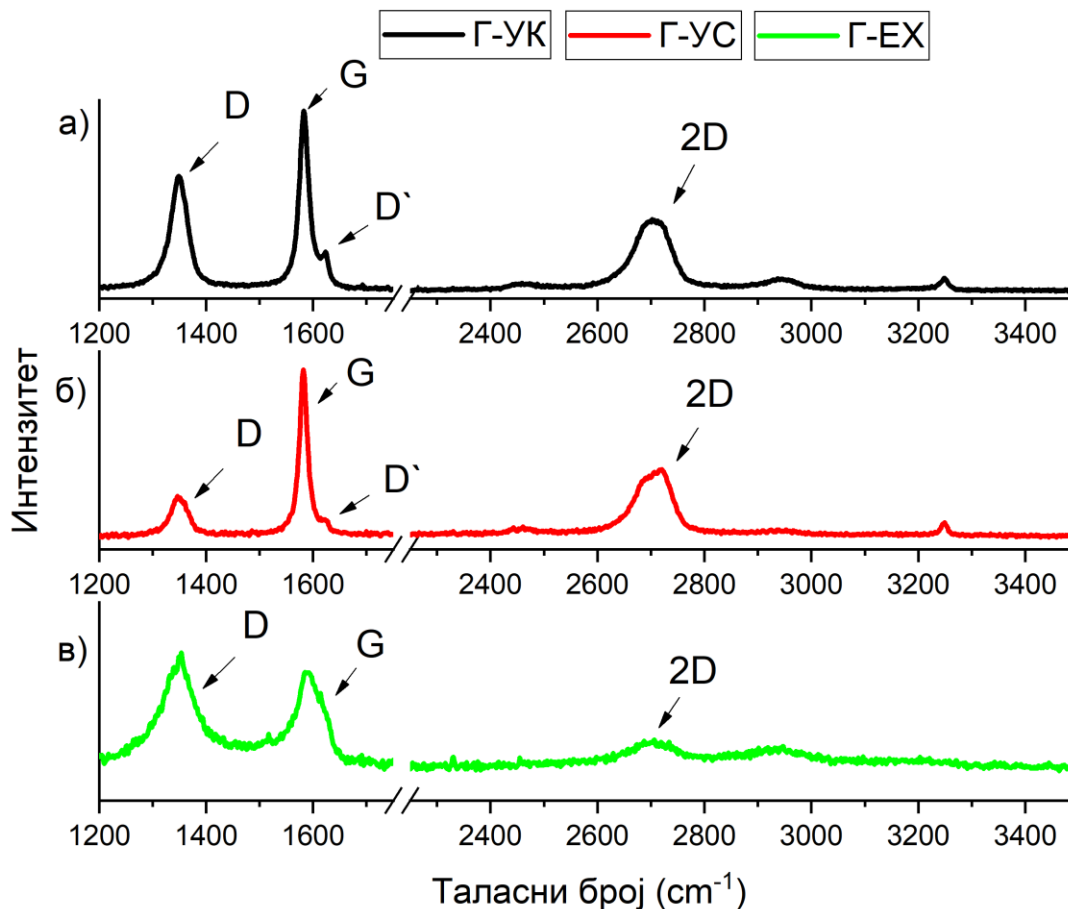
Филмови добијени од графена ексфолираног на описана три начина имају различите карактеристике. Филм добијен сонирањем у ултразвучној кадици је хомоген, при чему је његова дебљина ≈ 3 nm. Графен добијен електрохемијском ексфолијацијом такође формира хомоген филм, али је његова дебљина често и преко 10 nm. За потребе израде сензора мале електричне отпорности ова дебљина представља предност, али за имплементацију у уређаје где је неопходна транспарентност велика дебљина представља недостатак. Графен добијен помоћу ултразвучне сонде је макроскопски (на површинама реда величина 1 cm^2) хетероген, уз локалну хомогеност на мањим површинама. Код оваквог филма се услед нехомогености може утврдити само приближна просечна дебљина од $\approx 2,5$ nm ([слика 24](#), [одељак 4.2.1.](#)), мада постоје делови филма са већом и мањом дебљином. Одабране мање површине ових филмова се могу користити за израду сензора и других направа.

4.2.3. Раманска спектроскопија

Добијени графенски филмови су карактерисани Раманском спектроскопијом, са циљем утврђивања њихове хемијске структуре, односно присуства одређених молекула и евентуално присуство дефеката. Структурни састав се одређује на основу карактеристичних трака за графен, од којих су две кључне G и D траке, чији облик и интензитет указују на степен оксидације, као и облик дефеката. G трака се налази у опсегу од 1500 до 1600 cm^{-1} и потиче од планарне структуре, односно планарно везаних угљеникових атома графена и графита. D трака која се налази у опсегу од 1300 до 1400 cm^{-1} указује на неправилност угљеничних прстенова, односно индикује дефекте.

Поменута карактеризација извршена је за све врсте испитиваног графена, при чему су карактерисане релевантне траке које указују на структуру коришћеног графенског филма. Рамански спектар филма добијеног помоћу ултразвучне кадице приказан је на [слици 28\(a\)](#), где се уочава G пик на $\approx 1583 \text{ cm}^{-1}$ и пропратно раме (енгл. *shoulder*) D` на $\approx 1624 \text{ cm}^{-1}$ које потиче од нарушавања (дисторзије) идеалне графенске решетке [134], а D и 2D траке се налазе на $\approx 1348 \text{ cm}^{-1}$ и $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ редом [135, 136].

Рамански спектар графенског филма добијеног користећи ултразвучну сонду приказан је на [слици 28\(б\)](#). Уочљиве су карактеристичне траке G на $\approx 1582 \text{ cm}^{-1}$, D на $\approx 1348 \text{ cm}^{-1}$, D' на $\approx 1624 \text{ cm}^{-1}$ и 2D на $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ [135, 136]. Спектри добијени за графен ексофолиран помоћу ултразвука на два различита начина ексофолијације ([слика 28\(а\)](#) и [\(б\)](#)) садрже карактеристичне траке на истим положајима, са разликом у интензитету трака.



Слика 28. Рамански спектри за: а) графен добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графен добијен помоћу ултразвучне сонде, в) комерцијални електрохемијски графен.

Облик карактеристичних трака за графен, као и визуелно одређени односи интензитета подударни су са литературним подацима. *М. V. Brasamonte и сарадници* у раду [137] пореде утицај времена ексофолијације на структуру графена. Структурна промена се прати Раманским спектрима, почев од графита, до графена са различитим степеном ексофолијације. Са повећањем времена ексофолијације, смањује се однос интензитета D и G траке, односно интензитет D траке постаје већи. Такође постаје израженије и D' трака (раме). Имајући у виду поменути рад, закључује се да Рамански спектри за графенске филмове добијене помоћу ултразвучне кадице и ултразвучне сонде ([слика 28\(а\)](#) и [\(б\)](#)) представљају класичан LPE графен. Спектар графена добијеног ексофолијацијом ултразвучном сондом садржи мање изражену D траку од графена ексофолираног у кадици, што индикује мањи степен ексофолијације, а што је и у складу са квалитетом добијених филмова.

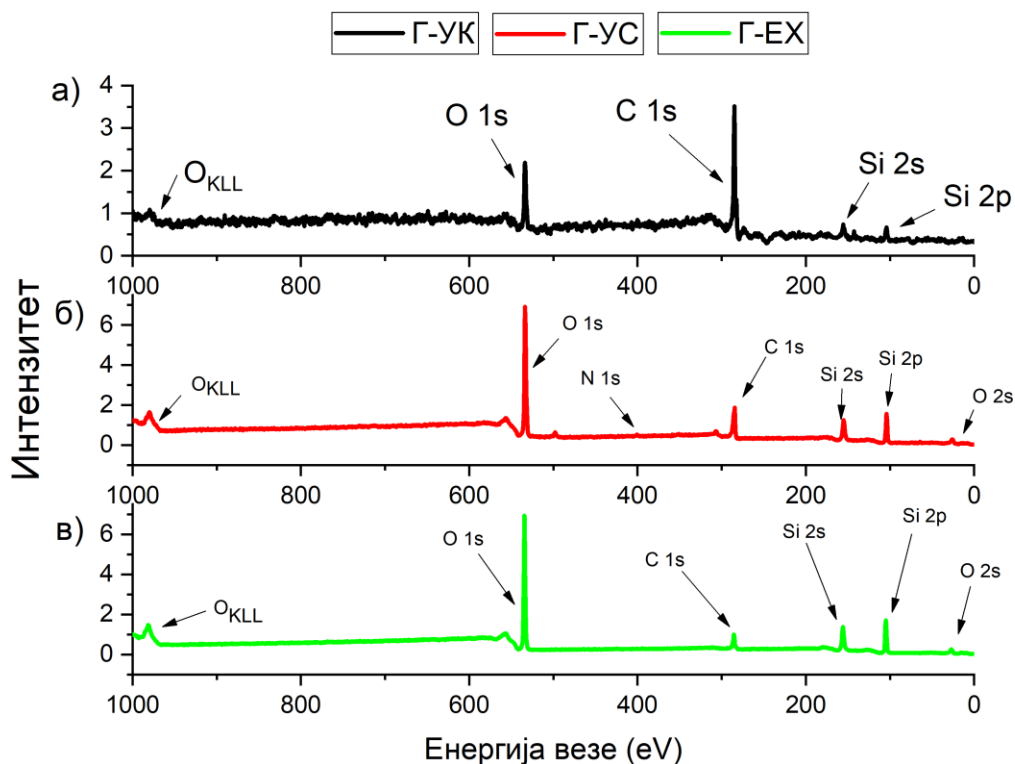
Спектар графенског филма добијеног електрохемијским путем приказан је на [слици 28\(в\)](#). Уочава се другачији облик и однос интензитета круцијалних D ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) и G ($\approx 1588 \text{ cm}^{-1}$) трака, што је условљено потпуно другачијим процесом ексфолијације.

Поређењем положаја D, G и 2D ($\approx 2705 \text{ cm}^{-1}$) трака као и међусобног односа њихових интензитета, те одсуства рамена (D` траке), са подацима из литературе, уочава се сличност поменутог спектра са спектрима графен-оксида [138–140]. Уколико би се претпоставило да разлике у спектрима потичу само од различитих степена оксидације, могло би се закључити да је степен оксидације филмова од графена добијеног ултразвучном ексфолијацијом ([слика 28 \(а\) и \(б\)](#)) нижи од степена оксидације Г-ЕХ ([слика 28 \(в\)](#)). У случају Г-УК и Г-УС облик спектра (нижи интензитет D траке у односу на G траку, уз присуство 2D траке) указује на структуру редукованог графен-оксида [137, 138]. Међутим, постоје и други параметри који могу утицати на облик спектра. Ивице графена представљају дефектну структуру и изазивају појаву D траке. Филмови који садрже велики број ивица на малом простору, попут оних који се састоје од мањих љуспица графена које формирају континуалан филм, имаће изражену D траку [141], као што је то случај код Г-УК. Са друге стране, филмови који се састоје од мањих љуспица које формирају филм који садржи празнине немају велику густину ивица, услед чега D трака неће доћи до изражаја, што је случај код Г-УС. Такође, све друге врсте неуређености или дефеката у графену утичу на облик спектра и међусобне односе интензитета трака [142].

Предност Раманске спектроскопије, када је у питању одређивање оксидационог степена графена се огледа у принципу рада. Посматрају се карактеристичне D и G траке, као и њихов међусобни однос, који зависе од структуре графена, док се утицај подлоге може појавити као засебна трака која се често изоставља из анализе. EDXS и XPS анализа пружају увид у елементарни састав, при чему за танке узорке ($\approx \text{nm}$) долази до пенетрације упадног снопа кроз филм до подлоге, чиме се детектује одређени проценат кисеоника и из подлоге. Са повећањем дебљине, смањује се пенетрација EDXS и XPS зрака, самим тим се смањује и ефекат подлоге.

4.2.4. Фотоелектронска спектроскопија и енергијски дисперзивна спектроскопија X зрачења

Уз помоћ XPS карактеризације испитиван је хемијски састав све три врсте графена, чији су спектри приказани на [слици 29](#). Испитивани графенски филмови садрже очекиване елементе: C, O и Si, при чему Si потиче од подлоге на коју је нанет графенски слој. Када је у питању графен добијен помоћу ултразвучне сонде ([слика 29\(б\)](#)), поред назначених елемената уочљив је и пик на 400 eV који се приписује азоту. Удео азота је релативно низак, $\approx 0,4\%$, те не показује значајан утицај на генерална својства целокупног филма.



Слика 29: XPS спектар за: а) графен добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графен добијен помоћу ултразвучне сонде, в) комерцијални електрохемијски графен

Табела 2 приказује процентуалне уделе угљеника и кисеоника, кориговане на сигнал силицијума из подлоге. Удео угљеника и кисеоника код Г-УК износи $\approx 83\%$ и $\approx 17\%$, док је за Г-ЕХ тај удео $\approx 74\%$ и $\approx 26\%$. Добијене вредности су потврђене EDXS анализом, код које је се за Г-ЕХ процентуални удео у потпуности поклапа: угљеник $\approx 74\%$, кисеоник $\approx 26\%$. Код Г-УК процентуални удео добијен EDXS анализом износи за угљеник $\approx 81\%$ а за кисеоник $\approx 19\%$, што се за само 2% разликује од удела добијених методом XPS. Филм добијен од Г-УС је разуђен и нехомоген, што је показано у одељку 4.2.2. услед чега EDXS методом добијамо претежно елементарну анализу подлоге. Процентуални удео силицијума износи $\approx 47\%$, кисеоника $\approx 40\%$, а угљеника $\approx 10\%$, што указује на то да је у том случају доминантан утицај подлоге. XPS анализом се добија ефикаснија корекција за подлогу, са измереним уделом од $\approx 74\%$ за угљеник и $\approx 26\%$ за кисеоник, [табела 2](#).

Табела 2. Елементарни састав графенских филмова. Подаци израчунати на основу XPS спектра са [слике 29](#).

Тип графена	C 1s (at %)	O 1s (at %)
Г-УК	82,8	17,2
Г-УС	74,2	25,8
Г-ЕХ	74,1	25,9

За потребе детаљне анализе присутних површинских група, урађена је деконволуција за угљеник и кисеоник, [слике 30](#). Деконволуција XPS спектра за C 1s за све три врсте графена приказана је на [слици 30](#). Спектар графена добијеног коришћењем ултразвучне кадице, [слика 30\(а\)](#), показује

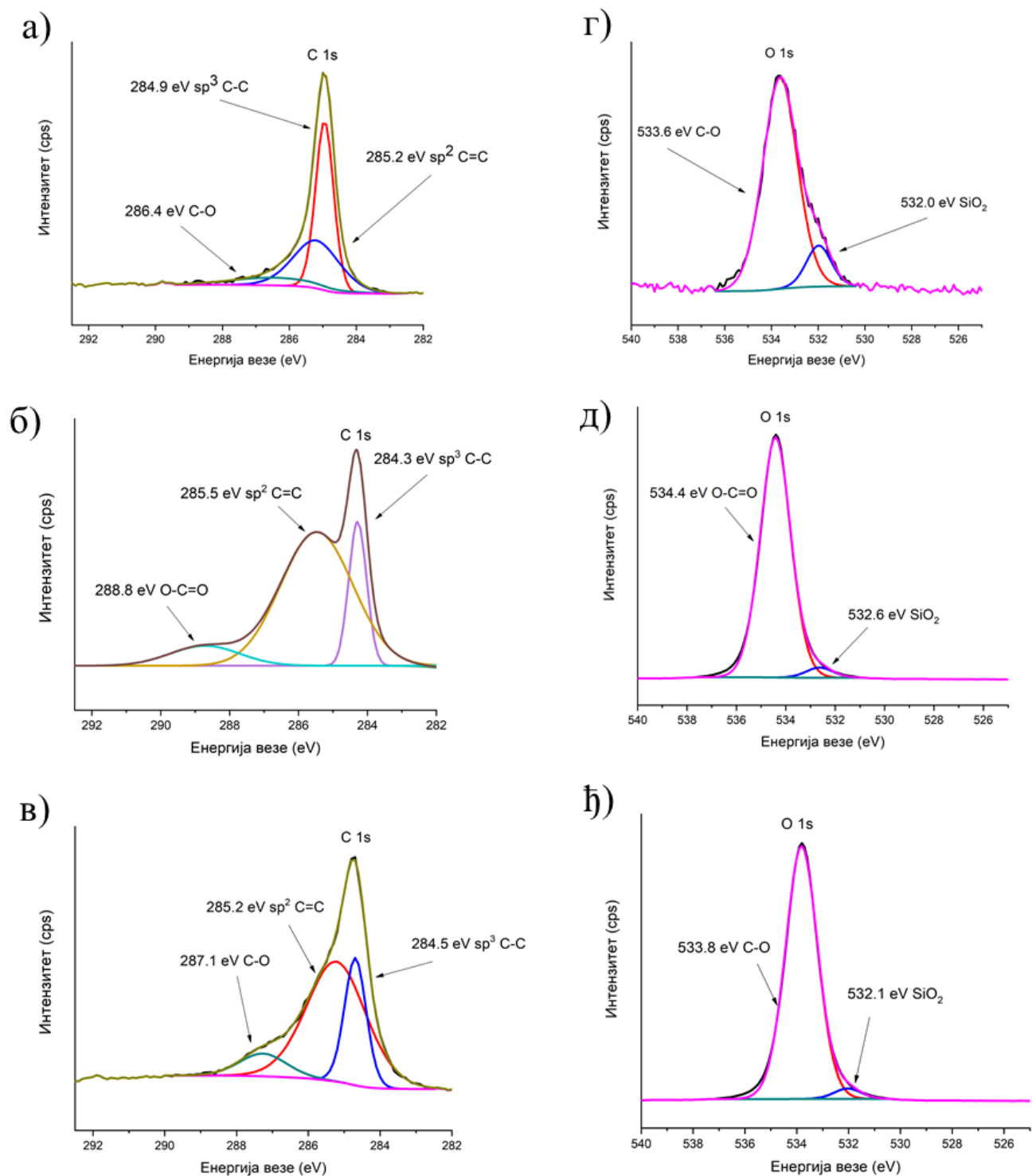
три максимума. Први, на 284,9 eV се приписује C–C вези у шесточланом прстену, док се други, на 285,2 eV, приписује C=C вези, чиме се потврђује присуство графена. Максимум на 286,4 eV се приписује вези између угљеника и кисеоника, односно C–O вези [143].

Деконволуција XPS спектра за C 1s за графен добијен помоћу ултразвучне сонде приказана је на [слици 30\(б\)](#). C–C веза уочена је на 284,3 eV, док је C=C веза потврђена на 285,5 eV. Уочљив је померај у односу на претходно описану врсту графена за 0,6 eV када је у питању C–C веза и 0,3 eV када је у питању C=C. Максимум на 288,8 eV указује на O–C=O везу, што указује на другачији тип везе између кисеоника и угљеникових атома у односу на Г-УК [144].

Максимуми који се приписују C–C и C=C вези за електрохемијски добијен графен налазе се на 284,5 eV и 285,2 eV, редом, [слика 30\(в\)](#). Максимум на 287,1 eV указује на C–O везу, која је идентична као код Г-УК, [слика 30\(а\)](#).

Максимум који се односи на везу између кисеоника и угљеника код графена добијеног помоћу ултразвучне кадице показује најмањи интензитет, што указује на најмањи степен оксидације те најчистији графен, [слика 30\(а\)](#). Максимуми код друга два типа графена су сличног интензитета али се разликује тип кисеоничне везе. Графен добијен помоћу ултразвучне сонде показује већи степен оксидације, који се огледа у присуству O–C=O функционалне групе [слика 30\(б\)](#). Широк облик максимума указује на могућност детаљније деконволуције, но за задати интервал, CasaXPS софтверски програм показује увек исти резултат, чиме указује да је представљена деконволуција математички најпрецизнија.

Деконволуција O 1s XPS спектра приказана је на [слици 30\(г\), \(д\), \(ђ\)](#). Све врсте графена показују два максимума, један који карактерише везу између угљеника и кисеоника и други који потиче од интеракције силицијумске подлоге и кисеоника, односно од SiO₂. Графен добијен коришћењем ултразвучне кадице и комерцијални електрохемијски графен показују C–O тип везе на 533,6 eV и 533,8 eV, редом, [слика 30\(г\), \(ђ\)](#). Код графена добијеног помоћу ултразвучне сонде, уочава се максимум на 534,4 eV, који потиче од O–C=O функционалне групе, [слика 30\(д\)](#) [143, 144].



Слика 30: Деконволуција C 1s XPS спектра за: а) графен добијен коришћењем ултразвучне кадице, б) графен добијен помоћу ултразвучне сонде, в) комерцијални електрохемијски графен. Деконволуција O 1s XPS спектра за: г) графен добијен помоћу ултразвучне кадице, д) графен добијен помоћу ултразвучне сонде, е) комерцијални електрохемијски графен.

4.3. Сензори

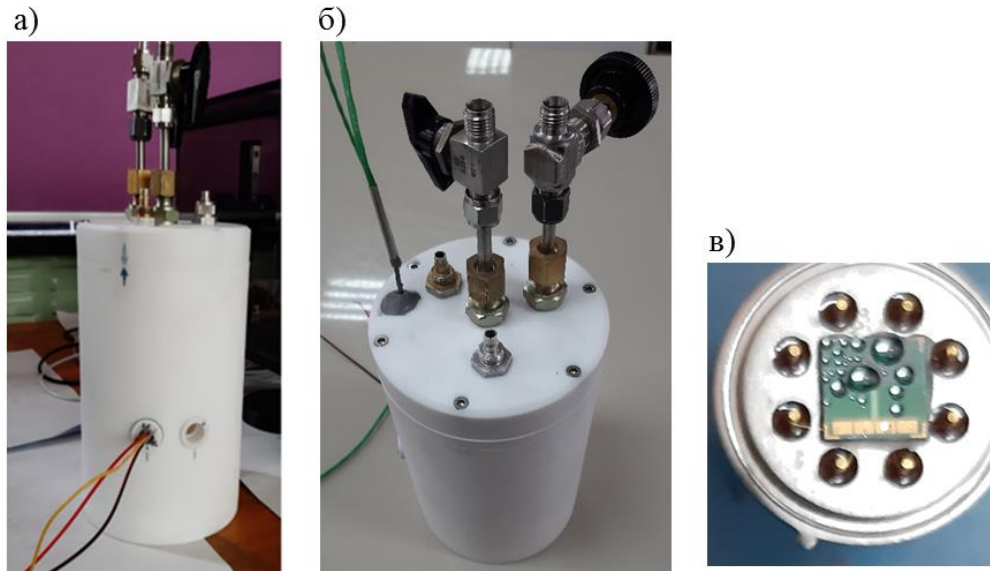
Одељак 4.3. употпуњује карактеризацију која је започета у [одељку 4.2](#). Првобитно је описана експериментална поставка, коришћена комора, референтни сензори, тип подлоге и остали витални делови потребни за карактеризацију. Након тога је урађена електрична карактеризација, која пружа увид у перформансе графенских сензора када се користе за детекцију молекула водене паре.

4.3.1. Експериментална поставка

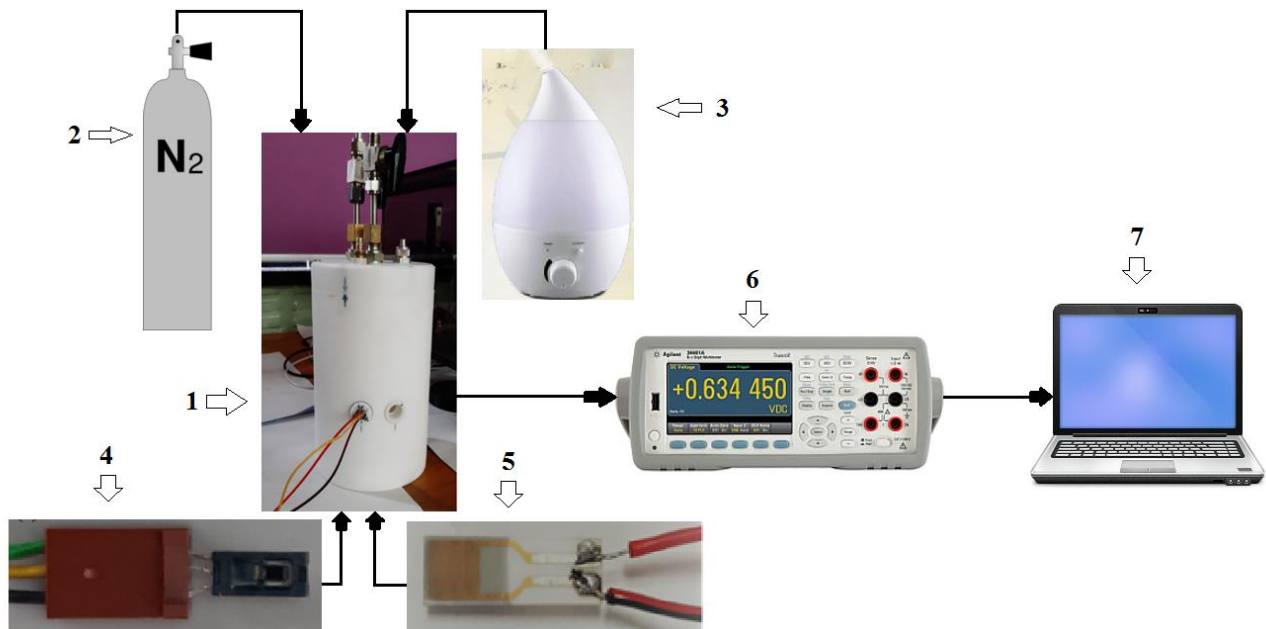
Квантитативни одзив графенског сензора на влажност ваздуха се утврђује у стабилним, стационарним и контролисаним условима. Мерења се врше у за те сврхе наменски направљеној комори од политетрафлуороетилена - ПТФЕ (тефлон), [слика 31](#).

Комора садржи два отвора за увођење сензора, од којих један за испитивани графенски сензор, а други за референтни сензор влажности ваздуха. На поклопцу су вентили којима се регулише улаз и излаз водене паре, вентил за улаз азота којим се испира комора, као и сонда која мери температуру гаса у комори. Вентили су направљени од нерђајућег челика. Стрелице између поклопца и зида ([слика 31\(а\)](#)) указују на тачан положај који поклопац заузима како би вентил за улаз водене паре био усмерен у простор између комерцијалног и референтног сензора. Са друге стране се налази вентил који је повезан са азотном боцом, чијим се пуштањем под притиском од ≈ 1 до ≈ 2 бар комора празни. Приликом пражњења ударни талас азота не стиже директно на испитивани и референтни сензор. Описаном експерименталном поставком се елиминише утицај ударног таласа водене паре или азота, односно смањује се ефекат притиска на графенску површину. Самим тим се смањује и паразитни ефекат на крајњи одзив сензора.

Као извор водене паре коришћен је овлаживач ваздуха, који је за потребе експеримента адекватно преправљен, уз одговарајућу спољну регулацију протока у облику кулера (пропелера) и азотног пиштоља, како би проток водене паре од посуде са водом до тефлонске коморе био што равномернији. Висина тефлонске коморе износи 16 cm, док је унутрашњи пречник 10 cm. Релативно велика запремина коморе омогућава да азот који улази под притиском не оштећује сензоре. Релативно мале коморе, чије су димензије $\approx 20\%$ веће од самог сензора су погодне за мерења веома малих концентрација гасова, које се изражавају у ppm. Приликом коришћења такве коморе, при високом проценту влажности (од 80% до 100%) може доћи до кондензације на самом сензору, што онемогућава даља мерења ([слика 31\(в\)](#)) [145]. Испитивани графенски сензори, као и референтни сензор повезани су на дигитални мултиметар који је даље повезан са рачунаром на коме се обрађују подаци. Одзив испитиваног графенског сензора се у сваком тренутку упоређује са референтним, те је неопходно истовремени мерити одзив оба сензора како би се добио резултат у реалном времену. Експериментална поставка коришћена за потребе описаног мерења представљена је на [слици 32](#).



Слика 31: а) Тефлонска комора са приказаним отворима за испитивани графенски сензор и референтни сензор, б) поклопац тефлонске коморе са приказаним вентилима са улаз/излаз гасова и водене паре и сондом за мерење температуре, в) графенски сензор на којем су кондензоване капљице воде, представља последицу директног пропуштања водене паре на сензор, услед одсуства флукуације водене паре.

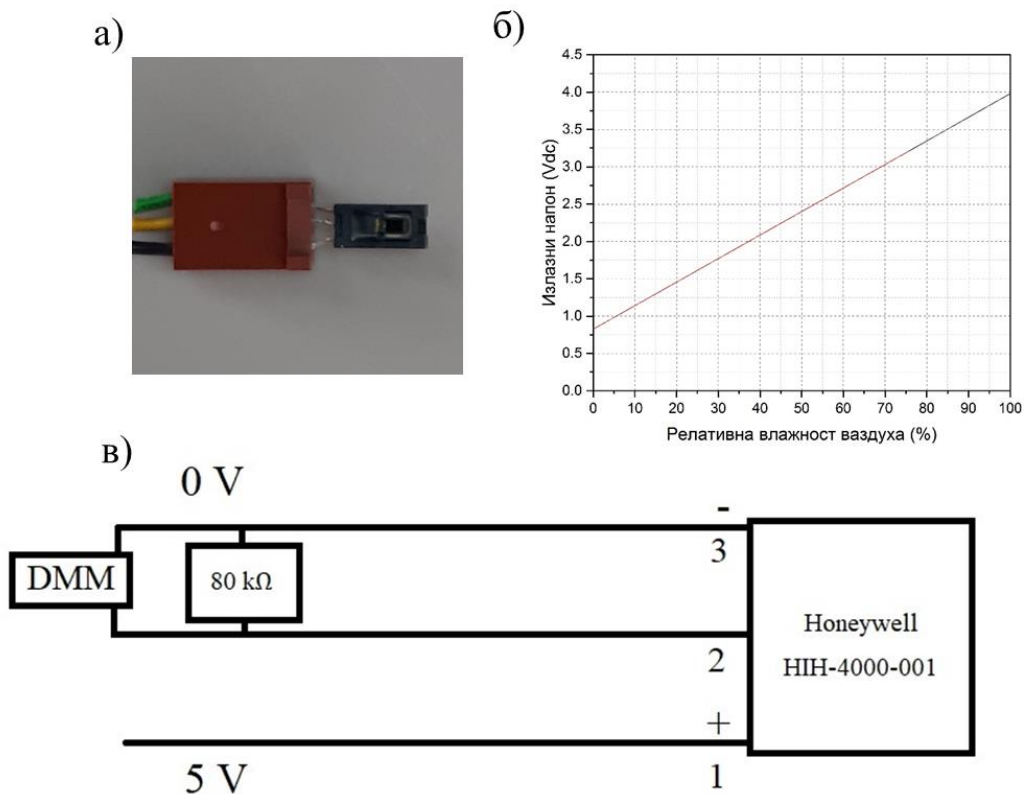


Слика 32. Експериментална поставка коришћена за потребе одређивања релативне влажности ваздуха: 1 – тефлонска комора, 2 – боца азота, 3 – извор водене паре, 4 – референтни Honeywell NH-4000-001 сензор, 5 – испитивани графенски сензор, 6 – дигитални мултиметар, 7 – рачунар.

Као референтни сензор влажности ваздуха коришћен је комерцијални сензор Honeywell HIH-4000-001 (слика 33(а)). Његово коришћење захтева употребу екстерног напонског извора као и дигиталног мултиметра за потребе читавања пада напона, који се касније преводи у релативну влажност ваздуха, RH , на основу једначине:

$$RH = \frac{V_{OUT} - n}{k} \quad (4.1)$$

где је, V_{OUT} – напон који се читава, n – одсечак чија је вредност 0,826, k – нагиб чија је вредност 0,0315. Дате вредности су очитане са калибрационог дијаграма датог од произвођача, слика 33(б). Како би се добио излазни напон који нам даје информацију о релативној влажности ваздуха, комерцијални сензор се напаја са 5 V из напонског извора (Agilent е3646а) који се веже на пинове 1 и 3. Између пинова 2 и 3 је постављен отпорник од 80 kΩ. Измерени напон се читава између пинова 2 и 3 и пропорционалан је релативној влажности ваздуха, слика 33(в). Измерени напон се креће у интервалу од $\approx 0,8$ V до $\approx 3,9$ V [146].

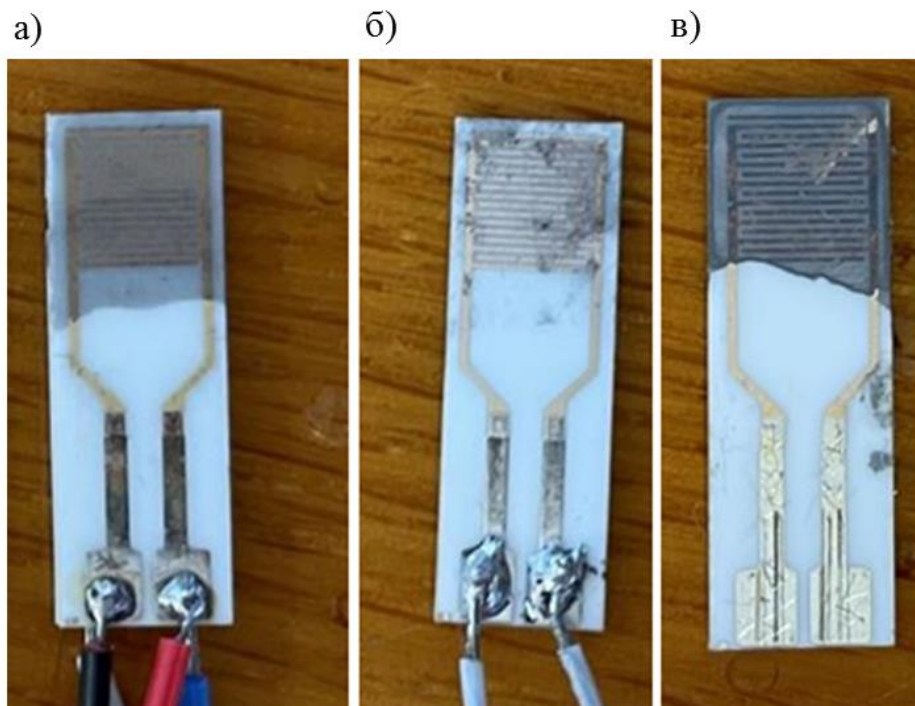


Слика 33: а) Слика референтног сензора б) калибрациони дијаграм, в) шема за повезивање референтног сензора са мерним колом [146].

4.3.2. Одзив сензора

У склопу представљеног потпоглавља приказани су резултати мерења одзива графенских сензора на промену релативне влажности ваздуха. За потребе електричне карактеризације, графенски

филмови су депоновани на керамичку подлогу са интегрисаним златним контактима (DropSens IDEAU200), [слика 34](#).



Слика 34: Слика графенских филмова нанетих на ригидну керамичку подлогу са интегрисаним златним контактима, а) сензор од графена добијеног помоћу ултразвучне кадице, б) сензор од графена добијеног помоћу ултразвучне сонде, в) сензор од графена добијеног електрохемијском ексфолијацијом. Дужина и ширина графенског филма износе ≈ 1 cm.

4.3.2.1. Релативна влажност ваздуха

Временски одзив сензора на бази графена на промену релативне влажности ваздуха приказан је на [слици 35](#). Црном линијом је приказан одзив Г-УК, црвеном одзив Г-УС, а жутом одзив Г-ЕХ.

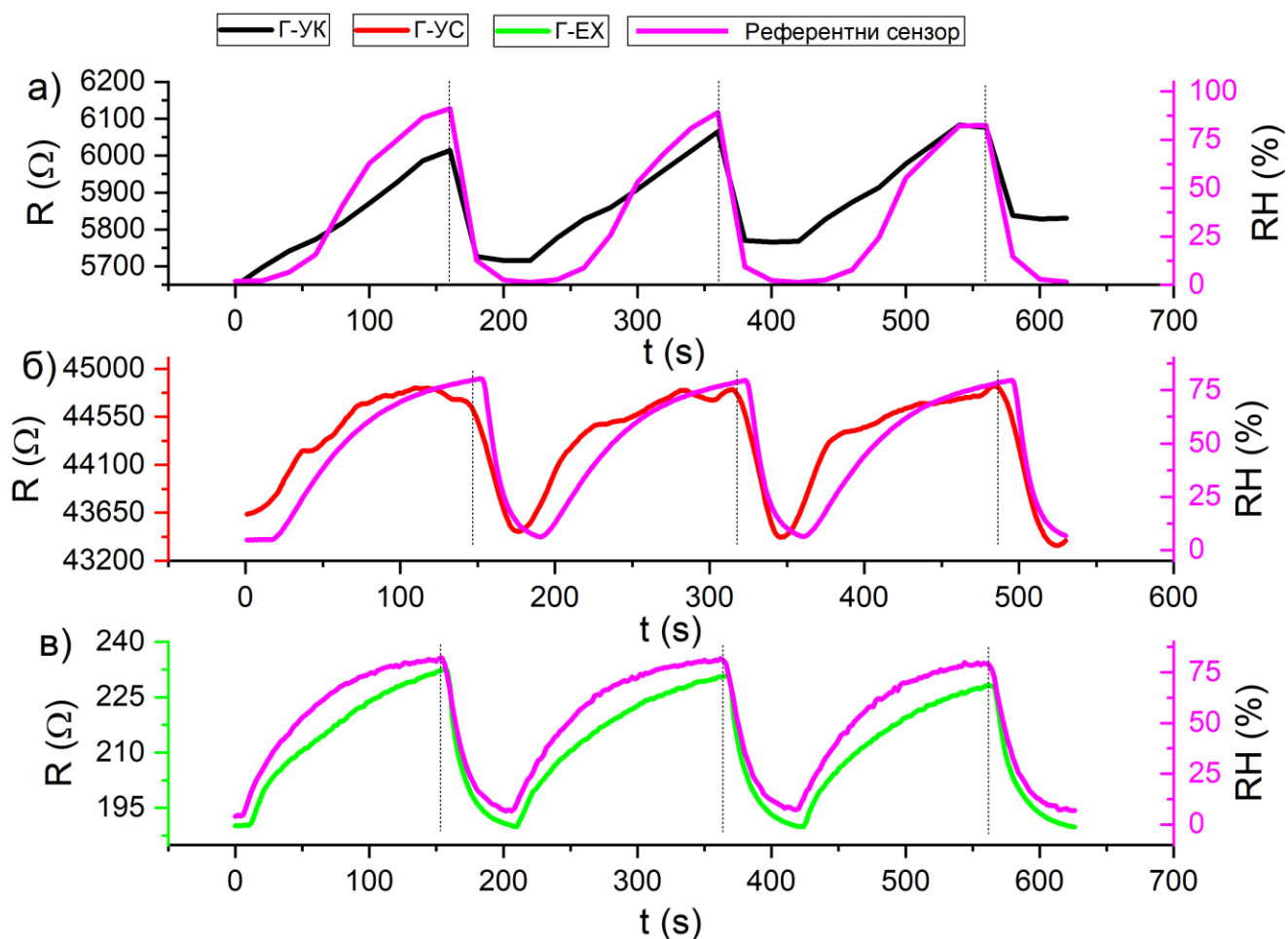
Упоредо са мерењем одзива сензора на бази графена, мерена је и влажност ваздуха уз помоћ референтног сензора (љубичаста линија). Влажност ваздуха је мењана у распону од $\approx 10\%$ до $\approx 90\%$. Максимална влажност ваздуха је бирана у зависности од вредности засићења сваког графенског сензора појединачно. При влажностима изнад те тачке одзив графенских сензора се не мења значајно. Емпиријски је установљено да је тачка засићења за сваки сензор $\approx 90\%$. Након достигнуте максималне вредности, комора се празни уз помоћ азота (испрекидана вертикална линија) који спушта релативну влажност ваздуха на $\approx 10\%$. Последица коришћења азотног пиштоља јесте рапидно спуштање релативне влажности ваздуха, при чему се јавља и рапидни одзив графенских сензора.

Измерена су три идентична циклуса са циљем утврђивања поновљивости и стабилности одзива. Утврђено је да сва три графенска сензора одликује јасна поновљивост, као и релативно стабилна базна линија. Базна линија код графена добијеног помоћу ултразвучне сонде се благо помера, $\approx 1\%$, док је код електрохемијског графена базна линија без помака. Графен добијен користећи

ультразвучну кадицу има највећи померај базне линије. Графен добијен помоћу ултразвучне сонде, услед најмање хомогености филма показује највећи шум. Електрохемијски добијен графен показује са друге стране највећу стабилност. Тај филм има електричну отпорност $\approx 200 \Omega$, што је најнижа од три испитиване врсте. Са дебелином филма отпорност опада, [поглавље 4.2.1.](#) указује да Г-ЕХ има дебелину од $\approx 10 \text{ nm}$, што га чини најдебљим филмом од три испитивана, самим тим показује и највећу проводљивост. Осетљивост гасних сензора добијена је уз помоћ следеће једначине:

$$S = 100\% \cdot \frac{\Delta R}{R_0} \quad (4.2)$$

где: R_0 - представља почетну вредност отпора за дати сензор а ΔR - представља разлику дате и почетне вредности отпора. Релативна влажност ваздуха у животној атмосфери је најчешће између 30% до 80%, те је важно посматрати промене у датом опсегу. У [табели 3](#) је приказана осетљивост за сва три циклуса појединачно за све три врсте графена.



Слика 35: Временски одзив графенских сензора на ригидној подлози и референтног сензора при промени релативне влажности ваздуха за: а) графен добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графен добијен помоћу ултразвучне сонде, в) електрохемијски ексфолиран графен. Крива у слици б) је заглађена (енгл. *smooth*) како би се јасније приказао резултат. Мерења су рађена у по

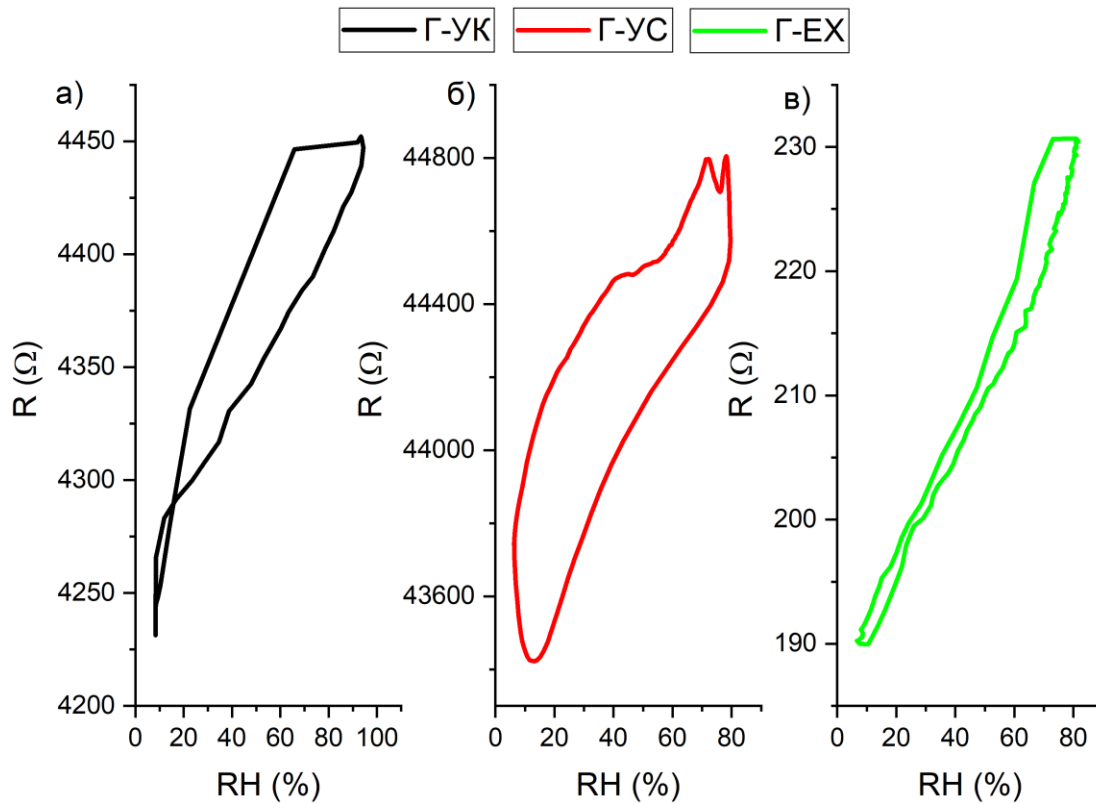
три циклуса са опсегом од $\approx 10\%$ до $\approx 90\%$. Испрекидана вертикална линија представља тренутак у којем почиње испирање азотом.

Табела 3. Осетљивост графенских сензора за сва три циклуса појединачно, као и њихова средња вредност.

Тип графена	Циклус 1 (%)	Циклус 2 (%)	Циклус 3 (%)	Средња вредност (%)
<i>G-УК</i>	2,6	2,2	2,5	2,4
<i>G-УС</i>	1,0	1,0	0,9	1,0
<i>G-ЕХ</i>	14,0	14,0	12,3	13,4

Ради проучавања поновљивости одзива сензора, односно адсорпционо-десорпционих процеса, на [слици 36](#), је приказана хистерезис петља за све три врсте графена при цикличним променама влажности ваздуха. Графен добијен помоћу ултразвучне сонде показује највећи хистерезис, док је за електрохемијски добијен графен хистерезис најмањи. Графици са [слике 35](#) могу на један уопштен, груб начин показати прецизност сензора када су у питању континуирана, циклична мерења. Површина унутар хистерезисне петље дефинише бројну вредност одступања, самим тим и директно поређење поновљивости одзива сензора. Одређена је површина хистерезисне петље и добијене су вредности које су изражене у одговарајућим јединицама, спрема наведених скала, које износе 3414, 33259, 263 редом за графен добијен из ултразвучне кадице, ултразвучне сонде и за електрохемијски добијени графен.

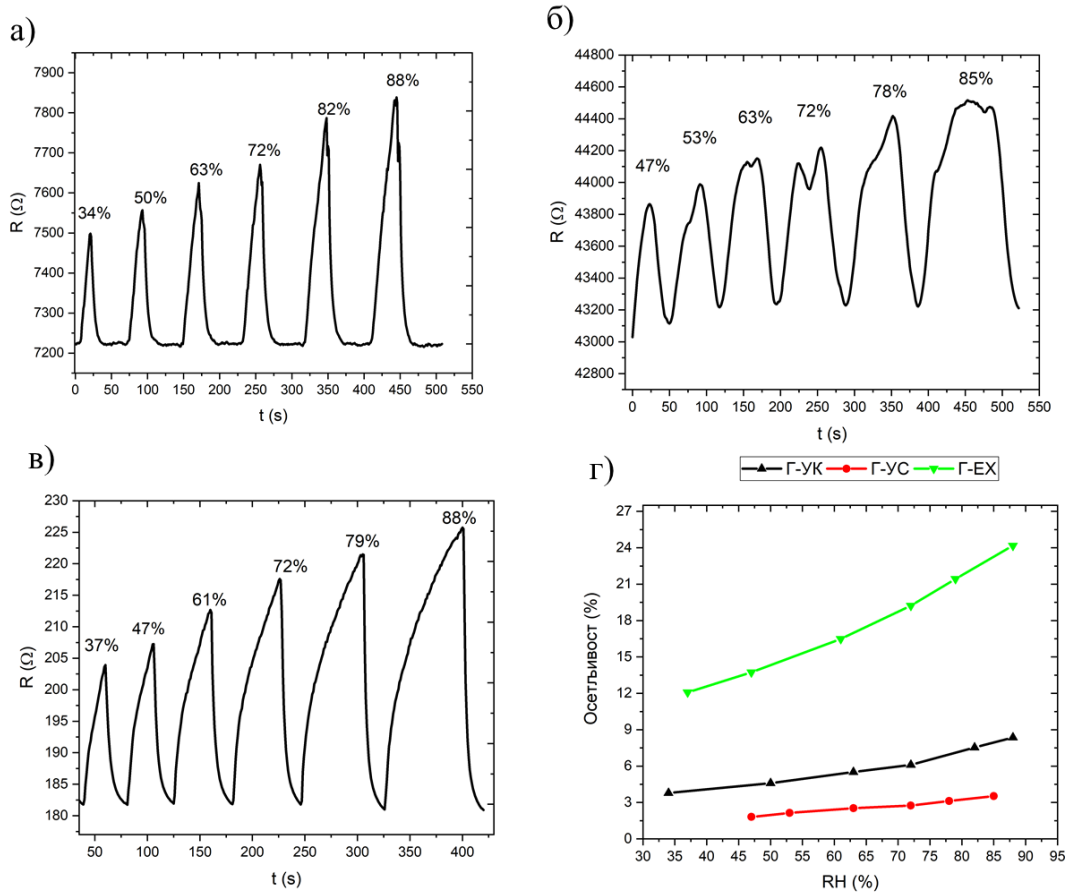
Анализом добијених података долази се до закључка да је сензор чији је графен добијен електрохемијском ексфолијацијом најпоузданији (најефикаснији) за циклична мерења. Мала површина хистерезисне петље указује на уједначене адсорпционо-десорпционе процесе, односно указује на то да је број адсорбованих молекула приближно једнак броју десорбованих у истом временском периоду, чинећи да се базна линија минимално помера. Површина хистерезисне петље електрохемијски добијеног графена је преко 100 пута мања него код графена добијеног помоћу ултразвучне сонде и преко 10 пута мања него код графена добијеног из ултразвучне кадице.



Слика 36: Приказ хистерезисне петље за одзив графенских сензора на циклични одзив промене релативне влажности ваздуха, [слика 35](#), други циклус: а) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде, в) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације.

Одзив графенских сензора при степенастим променама влажности ваздуха приказан је на [слици 37](#). Ради боље прегледности добијених резултата, базна линија је коригована, услед њеног постепеног померања због хемисорпције. Такво понашање се уочава за све три врсте коришћеног графена. У циљу анализе линеарности одзива, израчунат је *Pearson*-ов коефицијент посматрајући максималне вредности електричне отпорности за сваку вредност релативне влажности ваздуха.

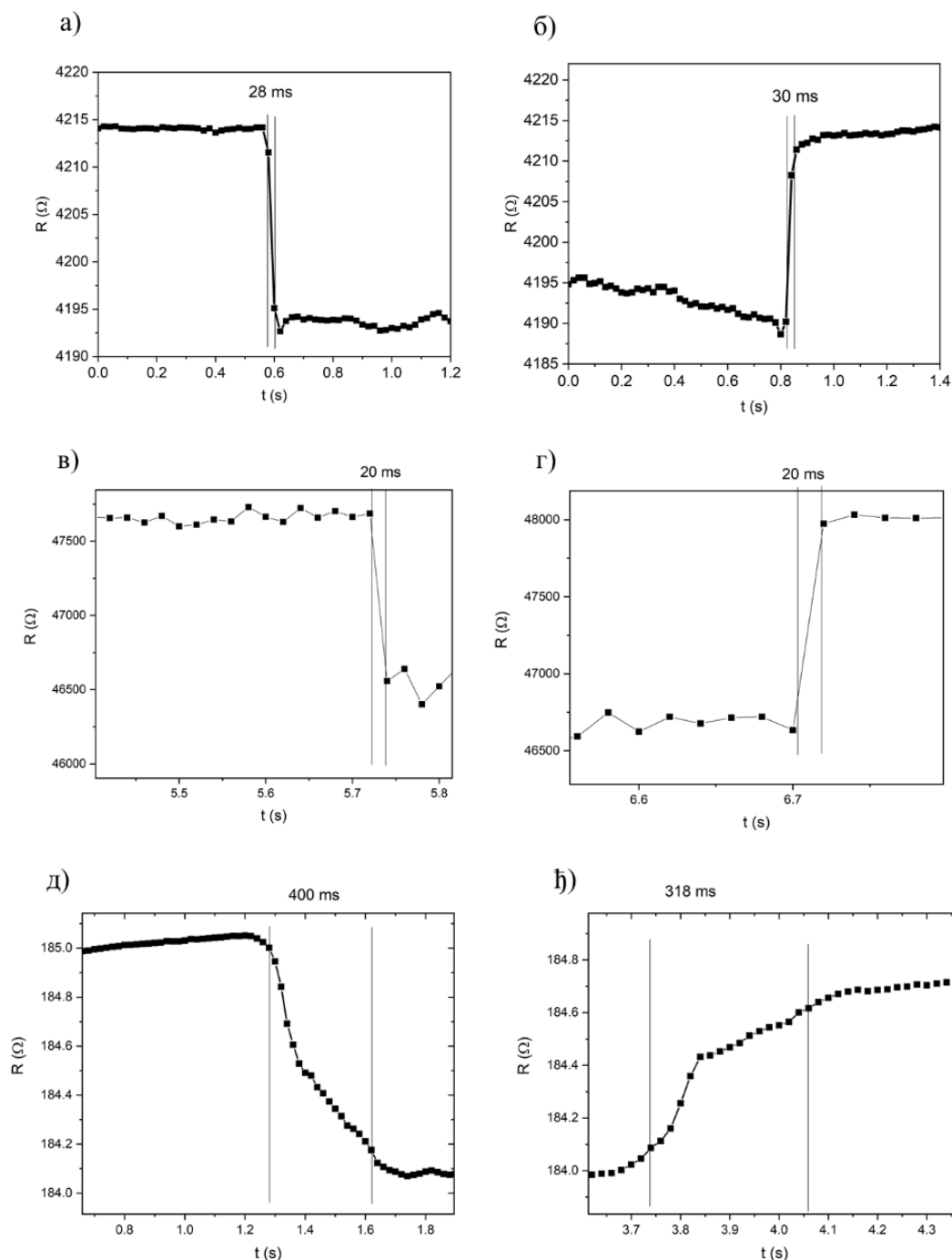
Вредност *Pearson*-овог коефицијента износи $r = 0,97653$, $r = 0,99129$ и $r = 0,99289$, за Г-УК, Г-УС и Г-ЕХ, редом. Уочљив је висок степен линеарности за све врсте графена.



Слика 37: Одзив графенског сензора у времену на рапидну, степенасту промену релативне влажности ваздуха, за графенски филм добијен: а) помоћу ултразвучне кадице, б) помоћу ултразвучне сонде, в) на основу електрохемијске ексфолијације. Крива у слици б) је заглађена како би се јасније приказао резултат.

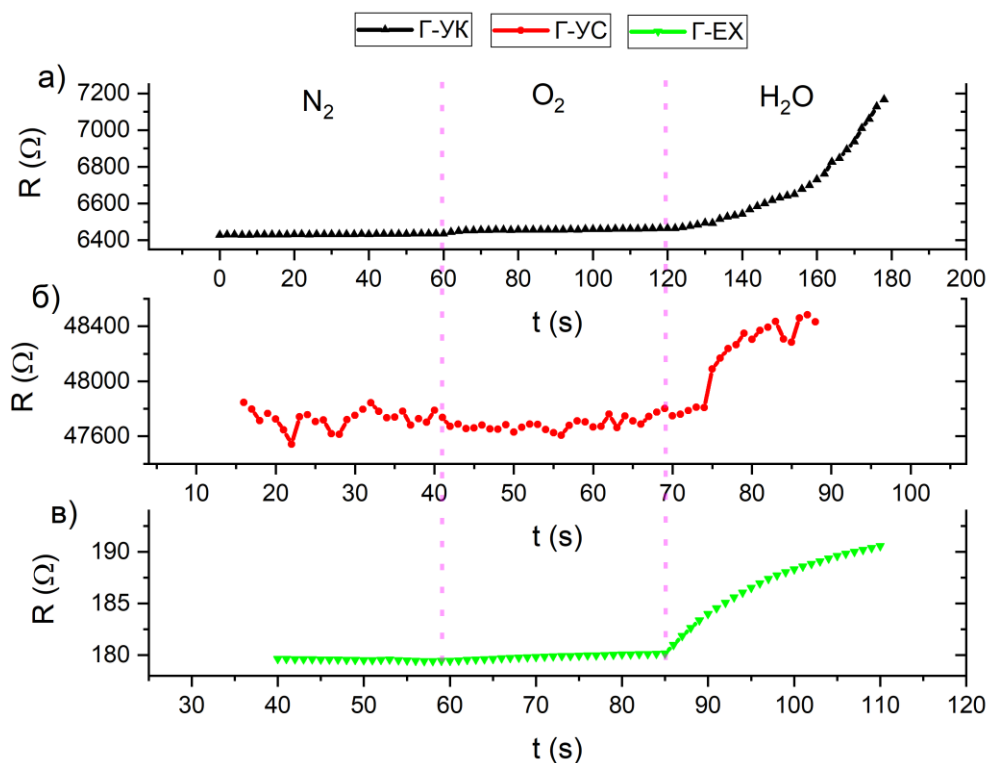
Брзину одзива сензора је немогуће прецизно одредити мерењем циклуса у претходно описаној комори. Временски период који је потребан да се комора испуни или испразни као и природна флукуација просторне густине гаса доводи до лажног временског одзива када су у питању почетне и крајње вредности. Метода за поуздано мерење брзине одзива је експеримент једноставне конструкције. Сензор се постави на радну површину при лабораторијским условима (релативна влажност $\approx 40\%$, температура $\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$), након чега се на сензор са бочне стране усмери азотни пиштољ. Активира се проток азота који нагло смањује влажност ваздуха на површини сензора, а одзив сензора се прати у реалном времену да би се очитало време одзива. Када се заустави проток азота, влажност ваздуха се природном динамиком успоставља на приближну вредност од почетне, при чему се мери време опоравка сигнала на стационарну лабораторијску вредност.

[Слика 38](#) приказује одзив сензора у реалном времену за сваку врсту графена појединачно. За мерење времена одзива и времена опоравка користе се тачке у времену у којима измерени отпор прелази 10% и 90% максималне разлике измереног отпора.



Слика 38: Брзина одзива сензора при усмереном протоку азота преко сензора, а) брзина одзива сензора са графеном добијеним помоћу ултразвучне кадице, б) брзина опоравка сензора са графеном добијеним помоћу ултразвучне кадице, в) брзина одзива сензора са графеном добијеним помоћу ултразвучне сонде, г) брзина опоравка сензора са графеном добијеним помоћу ултразвучне сонде, д) брзина одзива сензора са графеном добијеним на основу електрохемијске ексфолијације, ж) брзина опоравка сензора са графеном добијеним на основу електрохемијске ексфолијације.

У циљу потврде да графенски сензори реагују на влагу, а не на друге молекуле из атмосфере, урађен је тест селективности. Сензори су наизменично изложени протоку азота, кисеоника и водене паре, резултати су приказани на [слици 39](#). Као што се може видети са слике, графенски сензори не реагују на присуство азота, одзив на проток кисеоника је минималан (благо померање базне линије), док је одзив у присуству водене паре веома брз и јасно видљив.

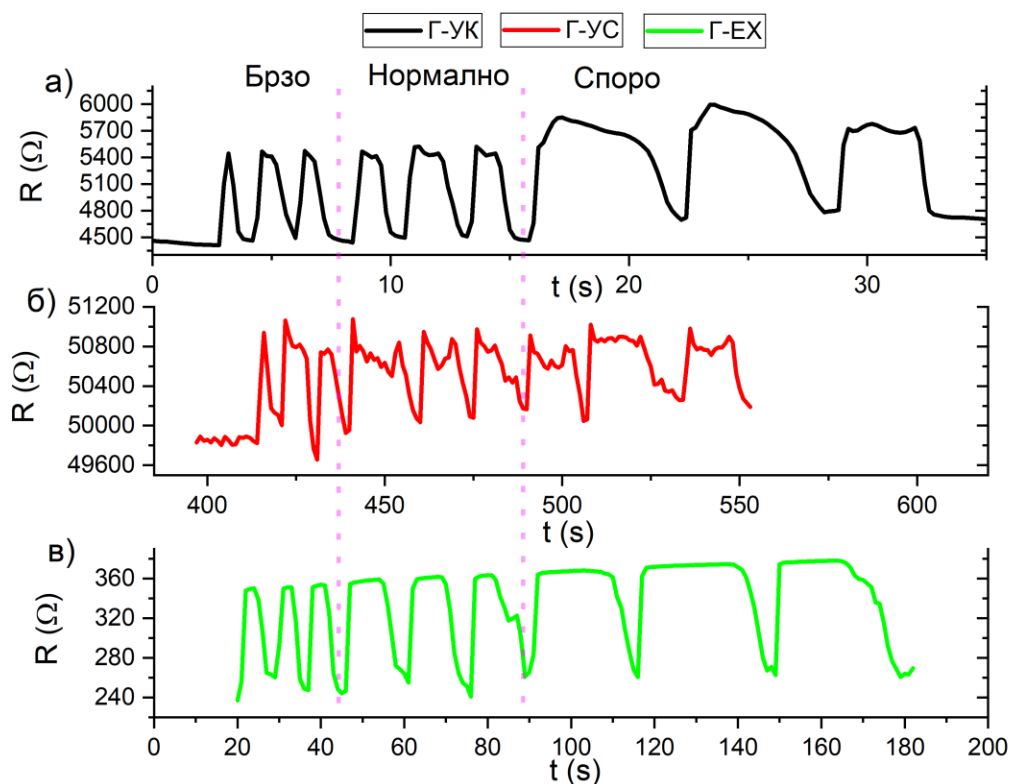


Слика 39: Одзив графенских сензора на проток азота, кисеоника и водене паре кроз комору: а) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде, в) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације.

4.3.2.2. Праћење дисања

На основу мерења брзине одзива сензора, као и брзине опоравка сигнала, могу се видети одзиви реда величине десетина милисекунди. Сензор са овако брзим одзивом на промене влажности ваздуха може се употребити и за праћење дисања у реалном времену.

Могућност примене графенских сензора за праћење дисања у реалном времену приказана је на [слици 40](#). Приказана су три начина дисања: брзо, нормално и споро. Сензор се поставља на радну површину под лабораторијским условима (влажност $\approx 40\%$, температура $\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$). Волонтер у три циклуса директно дише на сензор, за сваки начин дисања. При брзом дисању сензори се понашају идентично - евидентан је оштар максимум у трајању $\approx 1\text{ s}$. Нормално дисање резултира у платоу од неколико секунди. Сензор од графена добијеног помоћу ултразвучне кадице показује плато од $\approx 2\text{ s}$, док тај плато износи $\approx 8\text{ s}$ за сензор од графена добијеног помоћу ултразвучне сонде и Г-ЕХ. Највећи број H_2O молекула се добија спорим издисајем, чиме је плато за трећи начин дисања код свих представљених врста графена најдужи. [Табела 4](#) приказује процентуалну промену за сваки тип графена, по циклусима и начинима дисања.



Слика 40: Одзив графенског сензора у времену при праћењу брзог, нормалног и спорог дисања: а) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде, в) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације.

Табела 4. Релативна промена отпорности (процентуални одзив) сензора са назначеним типом графена, за сваки начин дисања, по циклусима. Ц-циклус, Б-брзо дисање, Н-нормално дисање, С-споро дисање.

Тип графена	Ц1-Б (%)	Ц2-Б (%)	Ц3-Б (%)	Ц1-Н (%)	Ц2-Н (%)	Ц3-Н (%)	Ц1-С (%)	Ц2-С (%)	Ц3-С (%)
Г-УК	22,9	22,4	23,0	23,0	22,6	22,6	30,6	33,2	29,2
Г-УС	2,11	1,9	1,8	1,5	1,4	1,7	0,9	1,4	1,2
Г-ЕХ	43,0	43,0	44,3	44,5	46,2	46,6	40,5	42,8	43,9

Геометрија и материјал, односно конструкција подлоге утичу на крајњи одговор графенског сензора. Предност претходно описане ригидне подлоге су интегрисани златни контакти, чиме се максимално користи активна површина сензора. Недостатак описаног система се јавља када постоји потреба да систем буде транспарентан и флексибилан, у том случају се ригидна структура замењује флексибилном ПЕТ подлогом.

Графенски сензори израђени користећи ПЕТ као подлогу приказани су на [слици 41](#), док су резултати праћења дисања представљени на [слици 42](#). Представљена подлога нема интегрисане златне контакте испод средњег дела филма. Контакт се реализује помоћу две наспрамне електроде које покривају филм на ивицама, стога је однос површине коју покривају електроде наспрам површине графена мали, чиме се добија већа електрична отпорност графена. Дигитални мултиметар повезује се златним контактима са обе стране графена.

Заменом ригидне подлоге флексибилним, омогућава се праћење дисања при савијеном сензору. Приказани су резултати праћења дисања са сензором у исправљеном и савијеном положају. Да би могло да се врши поређење добијених резултата, напрезање је било идентично за све три врсте графена.

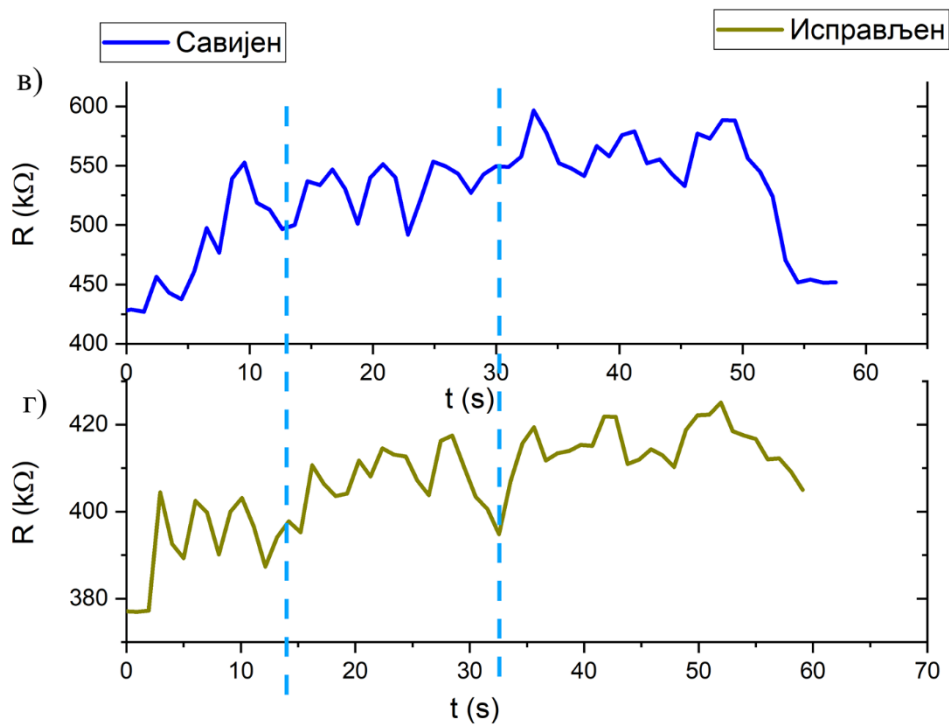
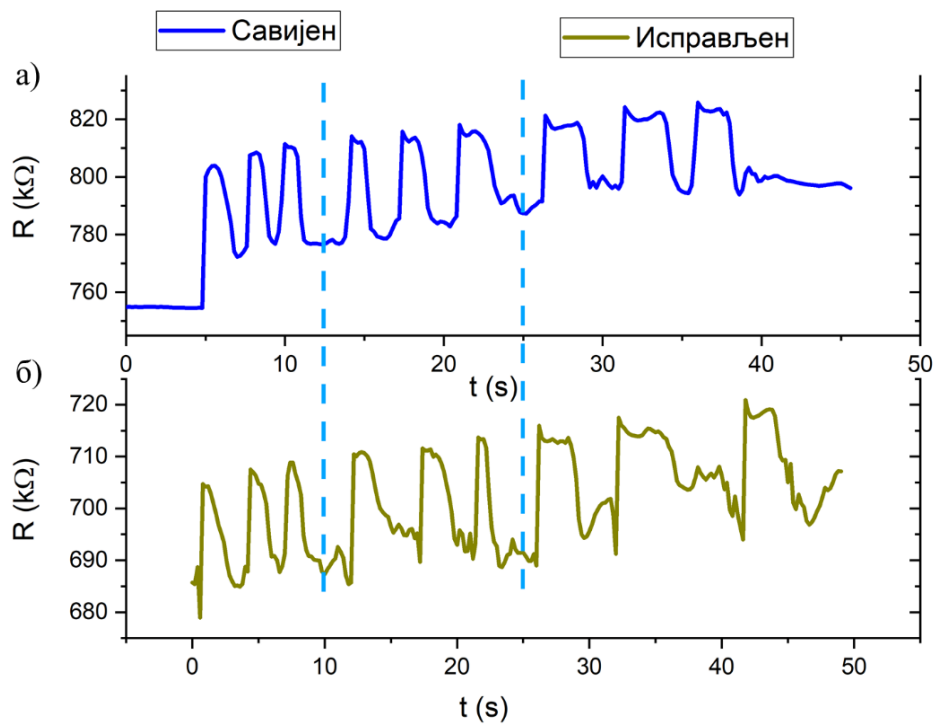
[Слика 42\(а\), \(в\), \(д\)](#) показује одзив за три начина дисања, када је сензор савијен за 10 степени. Савијање сензора је таквог смера да је након савијања од 10 степени електрична отпорност већа него у равном положају, као последица одвајања графенских љуспица. На [Слици 42\(б\), \(г\), \(ђ\)](#) приказан је одзив за сва три начина дисања, када је сензор у потпуности исправљен.

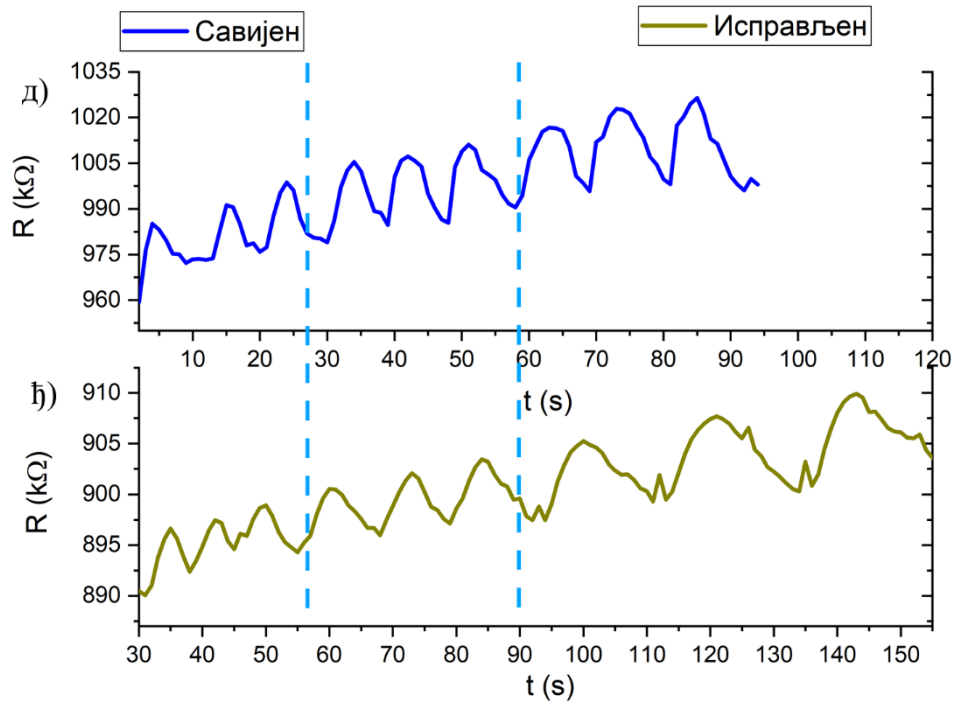
Облик криве који нам даје информацију о начину дисања је за сваку врсту графена идентичан, чиме се долази до закључка да врста течно ексфолираног графена, као и степен савијања не утичу круцијално на одзив сензора.

Транспарентност сензора зависи од дебљине и хомогености графенског филма, али и од дебљине и чистоће подлоге. Такође треба приметити да приликом дуже употребе сензора на савитљивим подлогама долази до оштећења. Разлика се може приметити посматрајући [слике 24](#) и [41](#). На [слици 41\(б\) и \(в\)](#) се јасно уочавају оштећења која настају услед дужег коришћења сензора, док је на [слици 24](#) приказан графенски филм који је коришћен искључиво за потребе карактеризације.



Слика 41: Фотографије а) графена добијеног помоћу ултразвучне кадице на савитљивој ПЕТ подлози, б) графена добијеног помоћу ултразвучне сонде на савитљивој ПЕТ подлози, в) електрохемијског графена на савитљивој ПЕТ подлози.





Слика 42: Одзив графенског сензора у времену при праћењу брзог, нормалног и спорог дисања, користећи флексибилну подлогу у исправљеном и савијеном положају, а) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице са савијеним ПЕТ-ом, б) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице са исправљеним ПЕТ-ом, в) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде са савијеним ПЕТ-ом, г) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде са исправљеним ПЕТ-ом, д) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације са савијеним ПЕТ-ом, њ) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације са исправљеним ПЕТ-ом.

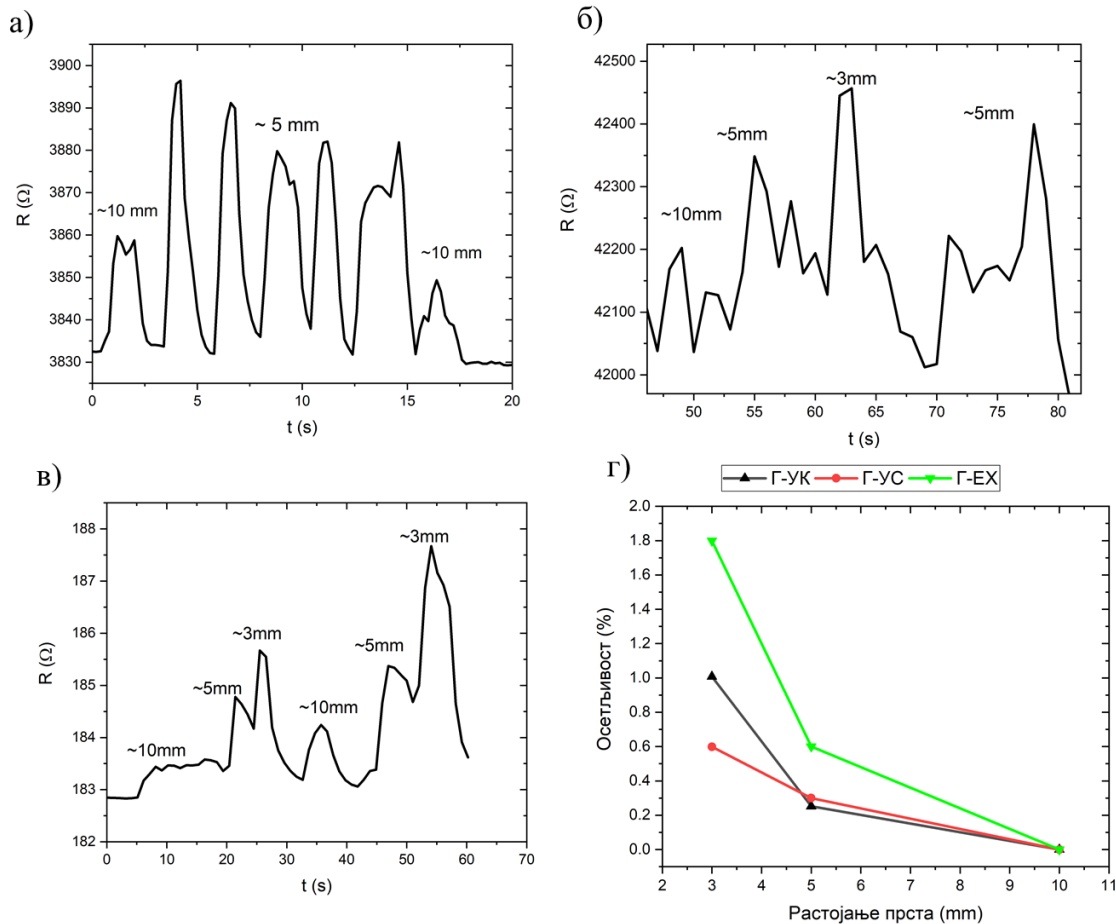
4.3.2.3. Сензор удаљености прста

Из људског организма непрестано испарава вода, услед чега око тела постоји слој водене паре дебљине ≈ 10 mm. Слој паре се може искористити за бесконтактно детектовање присуства и удаљености прста. Детекција присуства прста вршена је помоћу сензора израђених од материјала попут ванадијум-дисуфлида (VS_2) и графен-оксида [147, 148]. Недостатак поменутих сензора је мала брзина одзива, која је у распону од ≈ 1 s до ≈ 20 s. У том случају долази до кашњења у одзиву на присуство прста и евентуалног лажног сигнала при покушајима учестале детекције.

Претходна мерења показују да је време одзива за све три врсте графена реда величине десет милсекунди, те се поред саме детекције присуства прста може испитати и могућност детекције положаја прста у реалном времену. [Слика 43](#) показује насумично померање прста по вертикалном положају за различите врсте графена, са највећом удаљеношћу од 10 mm у односу на сензор.

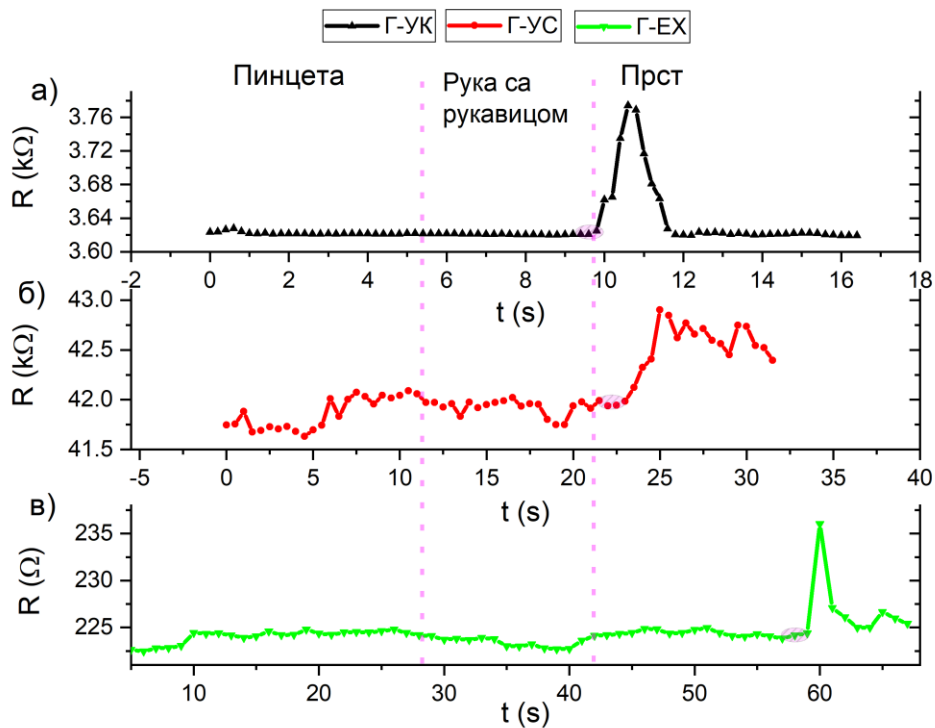
Осетљивост различитих врста графена на положај прста при различитим одстојањима прста приказан је на [слици 43\(г\)](#). Осетљивост се у овом случају дефинише као процентуална промена у односу на удаљеност прста од 10 mm. Највећу осетљивост показује сензор од Г-ЕХ, и то 1,8% на

удаљености од ≈ 3 mm. На истој удаљености, сензор од Г-УК показује осетљивост од 1%, док је осетљивост за Г-УС 0,6%.



Слика 43: Детекција близине прста на различитим раздаљинама, а) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде, в) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације, г) осетљивост сензора у функцији раздаљине прста за све три врсте графена.

Поред одзива на водену пару из прста, одзив сензора се може јавити и услед промене капацитивности кондензатора чија је једна плоча графен а друга прст, што представља паразитни ефекат. [Слика 44](#) показује тест селективности, где се тестира одзив сензора на присуство пинцете, руке са рукавицом и незаштићене руке, односно прста. Сва три сензора показују идентичан одзив. У присуству руке са рукавицом нема одзива, благи одзив се појављује када се примакне пинцета и највећи одзив долази од руке (прста) без рукавице. Како је уочљив благи одзив сензора под дејством пинцете, закључујемо да је доминантан ефекат водене паре, али да крајњи резултат представља комбинацију капацитивног ефекта и присуства H_2O .



Слика 44: Селективност на капацитивни ефекат: одзив графенских сензора на присуство пинцете, руке са рукавицом и прста, а) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне кадице, б) графенски сензор добијен помоћу ултразвучне сонде, в) графенски сензор добијен на основу електрохемијске ексфолијације. Розе обојена елипса обележава приближавање руке сензору.

4.3.3. Површинска отпорност

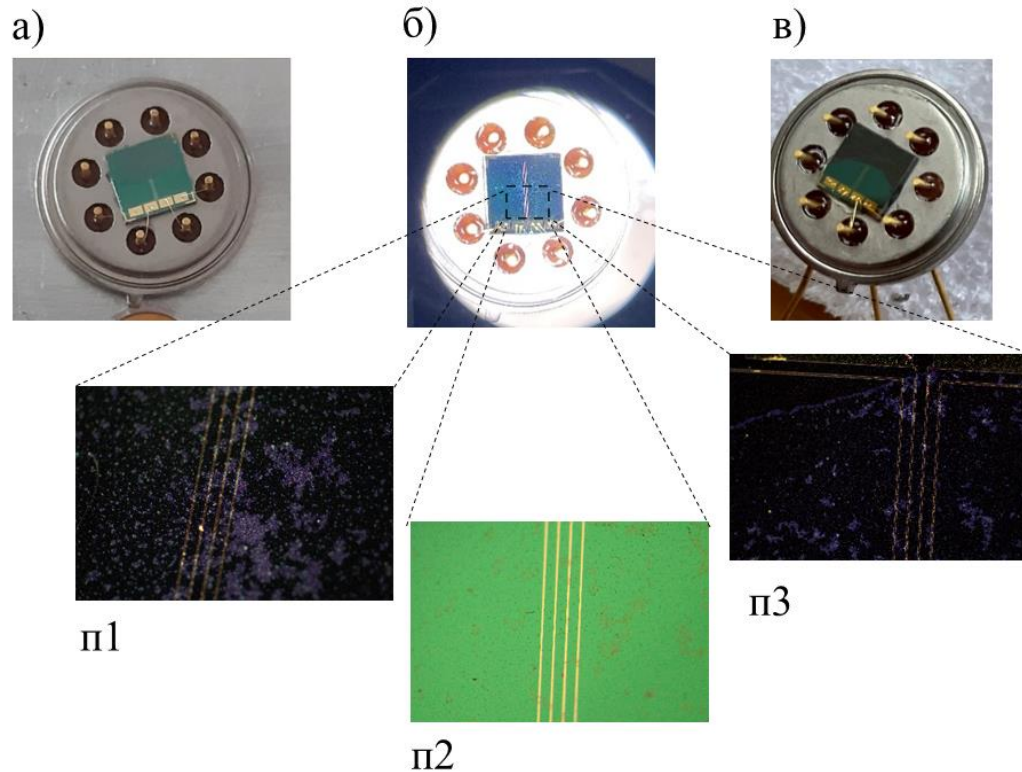
Површинска отпорност је тестирана на две подлоге, на Si/SiO₂ и на савитљивој ПЕТ подлози. Мерење површинске отпорности се не може прецизно утврдити у случају графена на керамичкој подлози услед сложеног положаја интердигиталних златних контаката и немогућности одређивања површине кроз коју протиче струја. Површинска отпорност (R_s) се добија коришћењем [једначине 3.1](#), као што је објашњено у претходном поглављу. Површинска отпорност представља карактеристику испитиваног материјала и у великој мери зависи од начина на који се отпорност мери, врсте подлоге, као и димензија самог материјала (нарочито у случају када је материјал хетероген).

Прва испитивана подлога је направљена од Si/SiO₂ плочице, чије су димензије 4,2 mm × 4,2 mm, на којој су спатеровани златни контакти дужине ≈ 3 mm. У зависности од начина ексфолијације, приноса као и самог формирања филма, сваки тип графенског слоја се формира на другачији начин, у другачијој геометрији. Отежавајући фактор за прорачуне по [једначини 3.1](#) представљају димензије сензора.

Графен добијен помоћу ултразвучне кадице и поступком електрохемијске ексфолијације формирају релативно хомогену површину, дајући континуирани филм. Код графена добијеног уз помоћ ултразвучне сонде, услед нехомогености филма, потребно је извући филм по целој дужини златних контаката. [Слика 45](#) показује фотографију све три врсте графена на описаној подлози. У

прилогу [слике 45](#) је показана покривеност златних контаката графеном, при чему графен, као што се види и на [слици 24\(б\)](#) и [слици 34\(б\)](#), није хомоген, тако да је површина покривена графеном различитих дебљина.

Добијене вредности површинске отпорности графена на оваквом типу подлоге износе $\approx 5 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ за Г-УК, $\approx 2 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ за Г-УС и $\approx 200 \Omega/\text{sq}$ за Г-ЕХ.



Слика 45: а) Фотографија сензора са четири златна контакта преко којег је нанет графен добијен помоћу ултразвучне кадице, б) фотографија сензора са четири златна контакта преко којег је нанет графен добијен помоћу ултразвучне сонде, у прилогу: п1) DF фотографија графена нанетог преко златних контаката на средини пинова, п2) BF фотографија графена нанетог преко златних контаката на средини пинова, п3) DF фотографија графена нанетог преко златних контаката на почетку пинова, в) фотографија сензора са четири златна контакта преко којег је нанет комерцијални графен.

Електрохемијски екслофиран графен показује најмању површинску отпорност. Добијени резултати су у сагласности са резултатима приказаним на [слици 35](#) где је приказан одзив графенског сензора на промену релативне влажности ваздуха. Ниска електрична отпорност је последица релативно велике дебљине филма ([слика 24](#)) која иде и до 10 nm , уз евентуално локално преклапање слојева те превазилажења дате вредности. Када је у питању површинска отпорност графена добијеног коришћењем ултразвучне сонде ситуација је сложенија. Нижа површинска отпорност од оне измерене на Г-УК се може приписати нехомогености филма Г-УС, односно локалним агломерацијама љуспица графена на местима где се формирају дебљи слојеви филма који имају нижу електричну отпорност од просечне вредности за тај филм. Ефекат агломерације

се може уочити применом оптичке микроскопије, [слика 44](#), нарочито на прилогу 1 где се види да услед агломерације дебљи делови повезују контакте на одређеним местима.

Површинска отпорност је мерена и на савитљивим ПЕТ подлогама ([слика 41](#)) на којима су извршена мерења праћења дисања, [слика 42](#). Услед нехомогености, како локалне тако и генералне, вредности отпорности варирају у зависности од целокупне површине графена кроз коју тече струја, као и доње подлоге. У ситуацији када се испод графена налази проводник (златни контакти, [слика 34](#)) остварује се већа проводљивост. Ако се користи подлога која је чист изолатор, графенски слој представља једини проводник електрона, те је проводљивост мања, нарочито у случају када је већа површина самог филма. У представљеном случају површинска отпорност графена добијеног користећи ултразвучну кадицу износи $\approx 800 \text{ k}\Omega/\text{sq}$, док површинска отпорност за графен добијен помоћу ултразвучне сонде и електрохемијски ексфолирани графен приближна и износи $\approx 3500 \text{ k}\Omega/\text{sq}$.

4.4. Поређење различитих метода ексфолијације

У циљу јаснијег прегледа предности и недостатака графенских сензора добијених применом различитих начина ексфолијације, у [табели 5](#) је представљен упоредни преглед њихових главних карактеристика. За сваку је назначено поглавље, односно слика, на основу које је изведен закључак.

На основу свега наведеног у [табели 5](#), могуће је извести закључке о потенцијалима за даља унапређења истраживаних техника. Процес ултразвучне синтезе карактерише релативно велики број параметара који се могу контролисати, па самим тим и унапредити. Када је у питању синтеза применом ултразвучне кадице, могу се променити параметри попут снаге ултразвучне кадице, и времена сонирања. Ексфолијација ултразвучном сондом се може унапредити модификацијом расхладне ћелије, односно конструкцијом мини-фрижидера, како би хлађење дисперзије било хомогено. Поред побољшања расхладне ћелије, важни параметри су и перформансе саме ултразвучне сонде. Повећање радне снаге, као и временски интервал у којем се процес одиграва, могу пружити већу ефикасност раслојавања. Напредак у одабиру растварача би се огледао у налажењу супстанције са којом је могуће вршити сонирање и формирање филма без додатног трансферног процеса који га знатно успорава, уз додатно смањење приноса.

Табела 5. Поређење предности и недостатака испитиваних графенских сензора у односу на начин припреме и карактеристике сензора. Оцене: * - неповољна вредност, ** - средње повољна вредност, *** - високо повољна вредност.

Карактеристике	Г-УК	Г-УС	Г-ЕХ
Време синтезе (Одељак 3.1.1.)	**	**	***
Формирање LV филма (Одељак 3.1.2.)	**	*	***
Хомогеност (Слика 24 и 33)	***	*	**
Транспарентност (Слика 24)	**	***	*
Осетљивост (Слика 36(г))	**	**	***
Хистерезис (Слика 35)	**	*	***
Отпорност (Слика 34)	**	*	***
Брзина одзива (Слика 37)	***	***	*

4.5. Резултати теоријских прорачуна

Представљени одељак приказује теоријске прорачуне на основу којих се добија комплетан увид у механизме одзива сензора. Резултати индивидуалне карактеризације ([одељак 4.2.](#)) графенских филмова, коришћени су за потребе теоријских прорачуна.

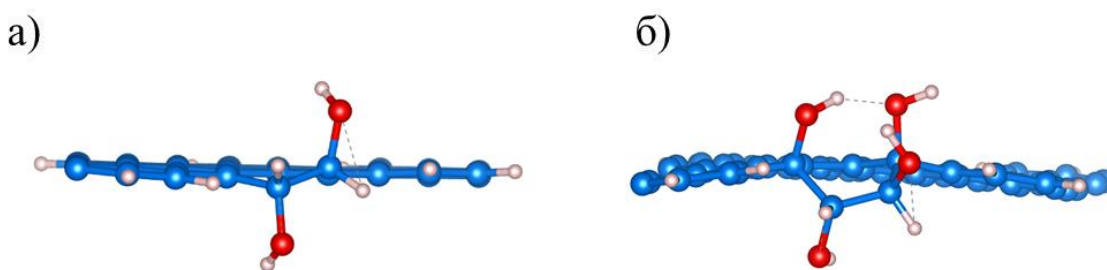
4.5.1. Модели материјала на бази графена

Чист (идеални) графен, C_{54} , разматран је као полазни модел. Оптимизација овог модела резултовала је системом у коме је дужина C–C везе $1,42 \text{ \AA}$, у складу са подацима о графену доступним у литератури [36]. Затим је модификацијом почетног модела (као што је описано у делу о рачунским детаљима) конструисан модел графенске нанотраке засићене водоником, $C_{54}H_{12}$. Укидање идеалне периодичности дуж једног правца, чиме одређени угљеникови атоми постају ивични, спроведено је услед чињенице да материјал који се експериментално испитује, и чија својства треба теоријски размотрити, садржи велики удео ивица, те разматрање бесконачне графенске равни у овом случају не би било оправдано. Како су ивични угљеникови атоми незасићени, они су изразито реактивни и у реалним узорцима су увек засићени неком врстом, најчешће водоником [47]. Управо зато су и у овом моделу ти C атоми засићени са H.

Осим основног модела засићене графенске нанотраке, $C_{54}H_{12}$, испитане су и његове оксидоване форме, услед чињенице да се у испитиваном материјалу (према XPS резултатима, [одељак 4.2.4.](#)) налазе и кисеоничне врсте. Познато је да кисеоничне врсте показују тенденцију груписања (формирања кластера) на чистом графену [149], као и да врста и концентрација дефеката имају значајан утицај на својства графена. Експериментално је показано да је у случају графен-оксида

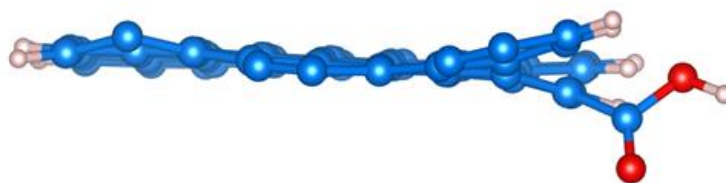
и редукованог графен-оксида одговор на воду практично независан од дебљине материјала (односно броја слојева), те се овде испитивање врши на најједноставнијем, монослојном моделу [150].

У случају графенске нанотраке функционализоване хидроксилним групама, испитан је већи број могућих, нееквивалентних места везивања ОН група, као и њихови различити међусобни распореди (да ли су једне до других, или раздвојене). Показано је да ове групе имају тенденцију везивања за ивичне угљеникове атоме ([слика 46](#)), као и груписања, односно везивања за суседне угљеникове атоме, са међусобно супротних страна графенске равни. Овакве, груписане структуре су стабилизоване $sp^2 \rightarrow sp^3$ рехибридизацијом С атома након везивања прве ОН групе, као и формирањем водоничних веза између кисеоника из једне ОН групе и водоника из суседне ОН групе, или оног који засићује ивични С атом.



Слика 46. Оптимизоване структуре оксидоване графенске нанотраке: а) за коју су везане 2 ОН групе, б) за коју су везане 4 ОН групе. Испрекиданим линијама приказане су водоничне везе. Графички приказ структура припремљен је помоћу програма VESTA [130]

Осим ОН-модификованих графенских нанотрака, испитана је и могућност њихове функционализације карбоксилном (COOH) групом ([слика 47](#)), која се такође јавља у XPS резултатима разматраног узорка, [слика 30\(б\) и 30\(д\)](#).



Слика 47. Оптимизоване структуре графенске нанотраке функционализоване COOH групом (поглед са стране). Графички приказ структуре припремљен је помоћу програма VESTA [130].

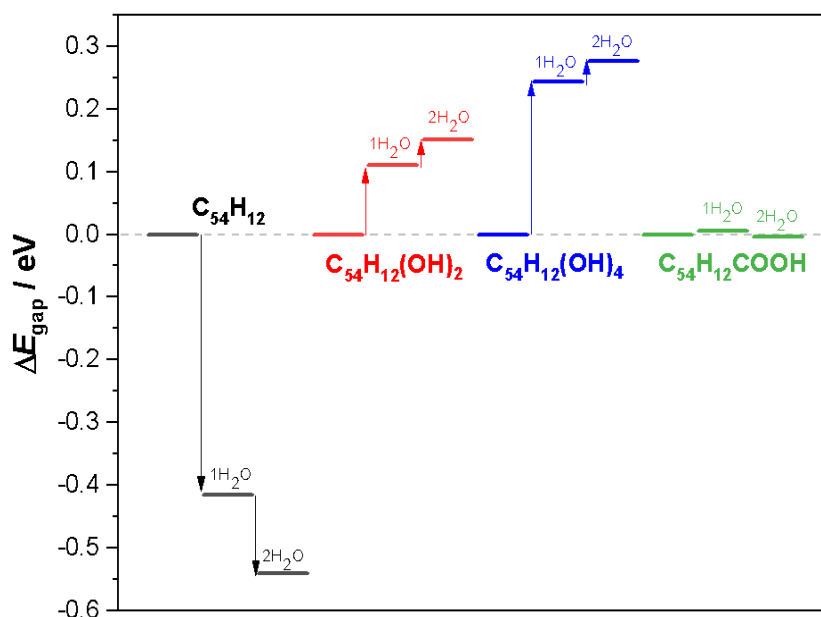
4.5.2. Интеракција са водом

Користећи програмски пакет МОРАС одређене су промене у енергијским процепима (ΔE_{gap}) испитиваних система приликом адсорпције молекула воде. Промена је рачуната као разлика енергетског процепа система са адсорбованим молекулом воде и система без адсорбованог молекула воде:

$$\Delta E_{gap} = E_{gap}(subs + nH_2O) - E_{gap}(subs) \quad (5.1)$$

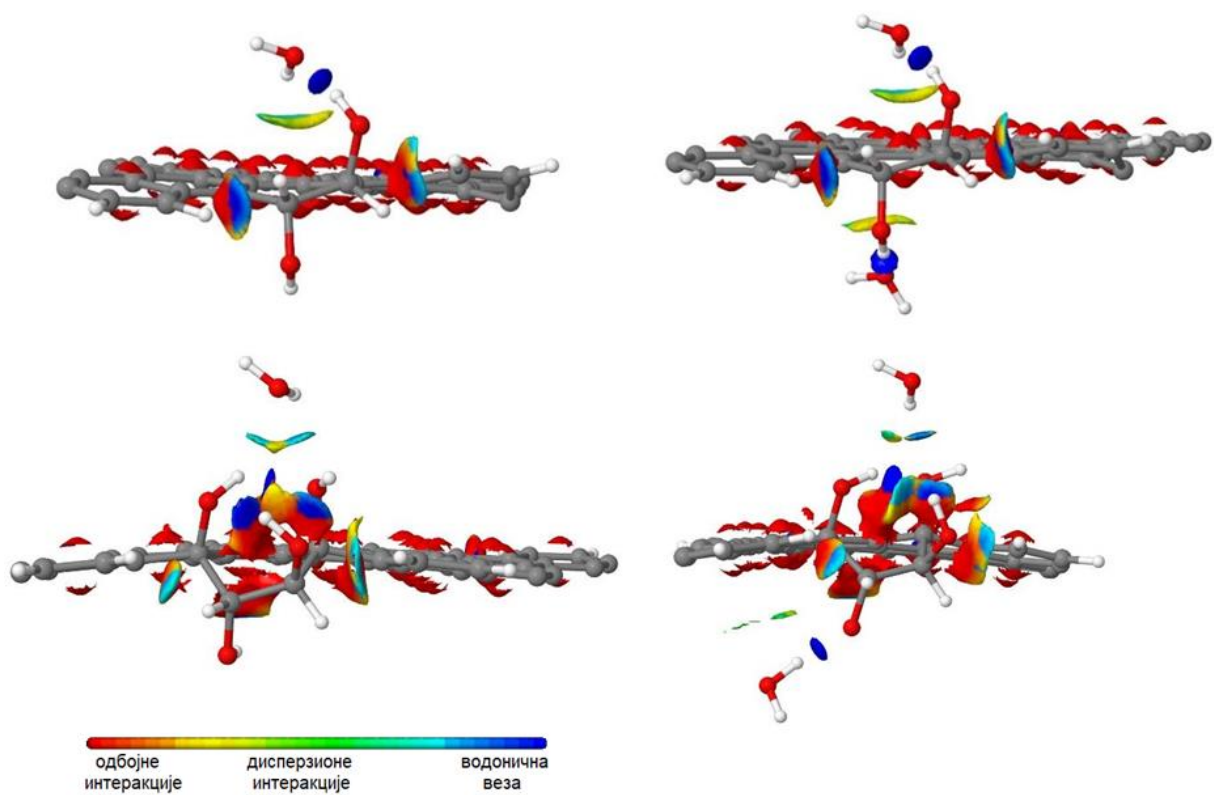
где „subs“ означава одабрани супстрат, односно подлогу, односно подлогу: $C_{54}H_{12}$, $C_{54}H_{12}(OH)_2$, $C_{54}H_{12}(OH)_4$ или $C_{54}H_{12}COOH$, а n представља број адсорбованих молекула воде.

Резултати ових прорачуна приказани су на [слици 48](#). У случају „чисте“ графенске нанотраке ($C_{54}H_{12}$) долази до смањивања енергетског процепа приликом адсорпције воде, односно проводљивост материјала том приликом расте, а отпор опада. Насупрот томе, када се разматрају графенске нанотраке функционализоване хидроксилним групама, приликом адсорпције воде долази до ширења енергетског процепа, смањивања проводљивости и раста отпорности материјала. У случају графенске нанотраке функционализоване карбоксилном групом, промене у ширини енергетског процепа су много мање него у случају ОН-функционализације, и износе свега 5-9 meV. Слаб утицај карбоксилне групе може се објаснити њеном декуплованошћу од sp^2 система преко више веза.



Слика 48. Промене енергетског процепа испитиваних графенских нанотрака приликом адсорпције једног или два молекула воде.

Хидроксилне групе на графенским нанотракама интерагују са водом формирањем водоничних веза између ОН група и молекула воде, као и дисперзионих интеракција између молекула воде и базалне равни графена ([слика 49](#)). На основу изложених резултата, може се закључити да је за пораст отпорности материјала приликом адсорпције воде одговорно управо присуство ОН група на ивичним местима, које ојачавају његову интеракцију са молекулима воде.



Слика 49. Нековалентне интеракције у испитиваним системима. Графички прикази су припремљени помоћу програма Jmol [151].

5. Закључак

Представљена дисертација детаљно приказује графенски сензор за детекцију молекула водене паре. Дисперзије графена су добијене методом течне ексфолијације користећи ултразвучну кадицу, сонду и електрохемијски поступак, док су танки филмови формираны користећи LB методу депозиције. Показано је да су сензори присуства водене паре израђени од различитих врста графена осетљиви и ултрабрзи, што отвара могућност за различите примене.

У првом делу дисертације представљен је процес графенске синтезе од полазног елемента, односно графита па све до крајњег филма. Синтеза је подељена у два дела. У првом делу се добија графен у течној фази, диспергован у NMP растварачу. У другом делу се диспергован графен наноси на подлогу користећи LB технику формирања танког филма. Добијени филмови су карактерисани разноврсним методама помоћу којих је утврђен макроскопско-микроскопски изглед уз хемијску структуру. Утврђене су сличности али и разлике између слојева графена добијених на три начина течне ексфолијације.

Најочљивија разлика између слојева добијених на три различита начина је њихова дебљина, која у најмање повољном случају износи $10 \sim \text{nm}$ за Г-ЕХ, односно оптичка пропустљивост износи 33%, док дебљина слојева Г-УК и Г-УС износи $\sim 3,45 \text{ nm}$ и $\sim 2,55 \text{ nm}$, редом. Хемијски састав је анализиран Раманском спектроскопијом и методом XPS. Добијени резултати указују на присуство кисеоника у различитим једињењима. За Г-УК и Г-ЕХ је доминантна хидроксилна група, док је за Г-УС доминантна карбоксилна.

Посебна пажња у овој тези је усмерена на сензорску примену графена добијеног различитим поступцима течне ексфолијације. Детаљна карактеризација израђених сензора на различитим подлогама спроведена је електричним мерењима, односно једноставним мерењем отпора у конфигурације са два или четири контакта. Коришћене су подлоге које одговарају потребама индивидуалне експерименталне поставке, како би се свако мерење спровело на најефикаснији начин.

Одређивање влажности ваздуха приликом цикличних промена је вршено у посебно конструисаној комори за дате потребе. Одзив графенских сензора на цикличне промене је приказан у облику хистерезисне криве, при чему Г-ЕХ сензор показује најпоузданији циклични одзив, са најмањом површином хистерезиса. Такође је праћен одзив сензора на степенасте промене влажности ваздуха, у циљу провере линеарности коришћених графенских материјала. Вредност Pearson-овог коефицијента (r) за све три врсте графена превазилази 0,9 имплицирајући висок степен линеарности. Брзина одзива сензора на присуство/одсуство водене паре је реда величине десет милисекунди за Г-УК и Г-УС и стотину милисекунди за Г-ЕХ. Брза детекција присуства/одсуства водене паре указује на могућност примене ових сензора за праћење дисања. Мерења за праћење дисања су спроведена на ригидној и флексибилној структури, у три режима рада: брзо, нормално и споро дисање. ПЕТ подлога је коришћен у исправљеном и савијеном стању показујући у оба случаја задовољавајуће перформансе, за јасан увид у дисање појединца. Промене у отпорности графенског сензора, тј. одзив, износе и до 44% за споро дисање, на ригидној подлози.

Показано је да се сензори на бази течне ексфолираног графена могу успешно користити и у детекцији присуства/одсуства прста, као и за мерење удаљености прста од сензора. Показана је

детекција на 5 nm раздаљине, са променом у реалном времену, која се објашњава брзим одзивом графена на присуство водене паре, реда величине десетак милисекунди.

Последњи сегмент дисертације је посвећен теоријском објашњењу ефеката који се јављају приликом интеракције између графена и молекула воде применом компјутационе хемије. LPE графен се састоји од љуспица које су дисперговане у раствору, те даље формирају филм. Главна карактеристика насталог филма су ивице на поменутиим љуспицама чија средња вредност латералних димензија износи 147, 444 и 1052 nm за Г-УК, Г-УС, Г-ЕХ, редом. Како ивице не могу бити слободне, примарно се за њих веже водоник, након тога кисеоник и кисеоничне групе (хидроксилне и карбоксилне), чиме се добија другачији ефекат у интеракцији са водом у односу на "чист" графен, мењајући одзив електричног мерења у смеру пораста отпорности материјала, као последица ширења енергетског процепа.

Приказани резултати показују да независно од начина течне екслолијације (ултразвук или електрохемијско раздвајање) филмови направљени LB методом из добијених дисперзија представљају ефикасан начин за добијање графенских сензора чији одзив је једнозначан.

Свака од описаних врста графена поседује одређене специфичне предности и недостатке у односу на другу. Избор најбољег графена за израду сензора зависи од потенцијалне примене, односно зависи од потреба детекције, конструкције целокупног анализатора као и спољашњих параметара. На пример, када је потребан танак филм, који апроксимативно одређује присуство водене паре, пожељно је користити Г-УС. За потребе брзог одзива и прецизнијег одређивања влажности, уколико транспарентност слоја није посебно важна, најбољи резултати се постижу са Г-ЕХ. За потребе израде савитљивих транспарентних сензора најпогоднији је Г-УК, за који су карактеристични танки и хомогени слојеви уз адекватну поновљивост.

Литература

1. Javaid, M.; Haleem, A.; Rab, S.; Pratap Singh, R.; Suman, R. Sensors for Daily Life: A Review. *Sensors Int.* **2021**, *2*, doi:10.1016/J.SINTL.2021.100121.
2. Shafiq, M.; Gu, Z.; Cheikhrouhou, O.; Alhakami, W.; Hamam, H. The Rise of “Internet of Things”: Review and Open Research Issues Related to Detection and Prevention of IoT-Based Security Attacks. *Wirel. Commun. Mob. Comput.* **2022**, *2022*, doi:10.1155/2022/8669348.
3. <https://www.precedenceresearch.com/sensor-market>.
4. Fraden, J. Handbook of Modern Sensors. *Handb. Mod. Sensors* **2010**, doi:10.1007/978-1-4419-6466-3.
5. Hugh Fan, Z. Chemical Sensors and Microfluidics. *J. Biosens. Bioelectron.* **2013**, *04*, 1–2, doi:10.4172/2155-6210.1000e117.
6. Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. Chemical Sensors Definitions and Classification. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247–1250, doi:10.1351/pac199163091247.
7. Lamkin-Kennard, K.A.; Popovic, M.B. *Sensors: Natural and Synthetic Sensors*; Elsevier Inc., 2019; ISBN 9780128129395.
8. Kohl, D. Function and Applications of Gas Sensors. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2001**, *34*, doi:10.1088/0022-3727/34/19/201.
9. Mukherjee, M.; Shu, L.; Hu, L.; Hancke, G.P.; Zhu, C. Sleep Scheduling in Industrial Wireless Sensor Networks for Toxic Gas Monitoring. *IEEE Wirel. Commun.* **2017**, *24*, 106–112, doi:10.1109/MWC.2017.1600072WC.
10. Lee, H.J.; Park, K.K.; Kupnik, M.; Melosh, N.A.; Khuri-Yakub, B.T. Mesoporous Thin-Film on Highly-Sensitive Resonant Chemical Sensor for Relative Humidity and CO₂ Detection. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3063–3066, doi:10.1021/ac300225c.
11. Tai, H.; Wang, S.; Duan, Z.; Jiang, Y. Evolution of Breath Analysis Based on Humidity and Gas Sensors: Potential and Challenges. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, *318*, 128104, doi:10.1016/j.snb.2020.128104.
12. Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors (Switzerland)* **2012**, *12*, 9635–9665, doi:10.3390/s120709635.
13. Xiao, S.; Nie, J.; Tan, R.; Duan, X.; Ma, J.; Li, Q.; Wang, T. Fast-Response Ionogel Humidity Sensor for Real-Time Monitoring of Breathing Rate. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 484–491, doi:10.1039/c8qm00596f.
14. Sakib, M.N.; Hasan Sohel, M.M.; Islam, S.; Islam, M. Smart Solution for Low Humidity Problems Using Automatic Ultrasonic Humidifier (AUH). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2021**, *1078*, 012035, doi:10.1088/1757-899x/1078/1/012035.
15. Blank, T.A.; Eksperiandova, L.P.; Belikov, K.N. Recent Trends of Ceramic Humidity Sensors Development: A Review. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *228*, 416–442, doi:10.1016/j.snb.2016.01.015.
16. Seman, M.T.; Abdullah, M.N.; Ishak, M.K. Monitoring Temperature, Humidity and Controlling System in Industrial Fixed Room Storage Based on IOT. *J. Eng. Sci. Technol.* **2020**, *15*, 3588.
17. Wu, Z.; Cheng, T.; Wang, Z.L. Self-Powered Sensors and Systems Based on Nanogenerators. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, doi:10.3390/s20102925.
18. Nikolic, M.V.; Vasiljevic, Z.Z.; Lukovic, M.D.; Pavlovic, V.P.; Vujancevic, J.; Radovanovic, M.; Krstic, J.B.; Vlahovic, B.; Pavlovic, V.B. Humidity Sensing Properties of Nanocrystalline Pseudobrookite (Fe₂TiO₅) Based Thick Films. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *277*, 654–664, doi:10.1016/j.snb.2018.09.063.
19. Dubourg, G.; Segkos, A.; Katona, J.; Radović, M.; Savić, S.; Niarchos, G.; Tsamis, C.;

- Crnojević-Bengin, V. Fabrication and Characterization of Flexible and Miniaturized Humidity Sensors Using Screen-Printed TiO₂ Nanoparticles as Sensitive Layer. *Sensors (Switzerland)* **2017**, *17*, doi:10.3390/s17081854.
20. Velumani, M.; Meher, S.R.; Alex, Z.C. Composite Metal Oxide Thin Film Based Impedometric Humidity Sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *301*, 127084, doi:10.1016/j.snb.2019.127084.
 21. Gao, N.; Li, H.Y.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Zeng, Y.; Zhixiang, H.; Liu, J.; Jiang, J.; Miao, L.; Yi, F.; et al. QCM-Based Humidity Sensor and Sensing Properties Employing Colloidal SnO₂ Nanowires. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *293*, 129–135, doi:10.1016/j.snb.2019.05.009.
 22. Bade, B.R.; Rondiya, S.; Bhopale, S.R.; Dzade, N.Y.; Kamble, M.M.; Rokade, A.; Nasane, M.P.; More, M.A.; Jadkar, S.R.; Funde, A.M. Investigation of Growth Mechanism for Highly Oriented TiO₂ Nanorods: The Role of Reaction Time and Annealing Temperature. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1–13, doi:10.1007/s42452-019-0978-2.
 23. Chen, Z.; Lu, C. Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. *Sens. Lett.* **2005**, *3*, 274–295, doi:10.1166/sl.2005.045.
 24. Yavari, F.; Koratkar, N. Graphene-Based Chemical Sensors. **2012**, doi:doi.org/10.1021/jz300358t.
 25. Popov, V.I.; Nikolaev, D. V.; Timofeev, V.B.; Smagulova, S.A.; Antonova, I. V. Graphene-Based Humidity Sensors: The Origin of Alternating Resistance Change. *Nanotechnology* **2017**, *28*, doi:10.1088/1361-6528/aa7b6e.
 26. Lee, K.; Szydłowska, B.M.; Hartwig, O.; Synnatschke, K.; Tywoniuk, B.; Hartman, T.; Tomašević-Ilić, T.; Gabbett, C.P.; Coleman, J.N.; Sofer, Z.; et al. Highly Conductive and Long-Term Stable Films from Liquid-Phase Exfoliated Platinum Diselenide. *J. Mater. Chem. C* **2023**, 593–599, doi:10.1039/D2TC03889G.
 27. O'Brien, M.; Lee, K.; Morrish, R.; Berner, N.C.; McEvoy, N.; Wolden, C.A.; Duesberg, G.S. Plasma Assisted Synthesis of WS₂ for Gas Sensing Applications. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *615*, 6–10, doi:10.1016/j.cplett.2014.09.051.
 28. Lee, K.; Gatensby, R.; McEvoy, N.; Hallam, T.; Duesberg, G.S. High-Performance Sensors Based on Molybdenum Disulfide Thin Films. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6699–6702, doi:10.1002/adma.201303230.
 29. Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nat.* **1985**, *318*, 162–163, doi:10.1038/318162a0.
 30. Backes, C.; Abdelkader, A.M.; Alonso, C.; Andrieux-Ledier, A.; Arenal, R.; Azpeitia, J.; Balakrishnan, N.; Banszerus, L.; Barjon, J.; Bartali, R.; et al. Production and Processing of Graphene and Related Materials. *2D Mater.* **2020**, *7*, doi:10.1088/2053-1583/ab1e0a.
 31. Cooper, D.R.; D'Anjou, B.; Ghattamaneni, N.; Harack, B.; Hilke, M.; Horth, A.; Majlis, N.; Massicotte, M.; Vandsburger, L.; Whiteway, E.; et al. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2012**, *2012*, 1–56, doi:10.5402/2012/501686.
 32. Geim A.K., N.K.S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191, doi:org/10.1038/nmat1849.
 33. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80-)*. **2008**, *321*, 385–388, doi:10.1126/science.1157996.
 34. Papageorgiou, D.G.; Kinloch, I.A.; Young, R.J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *90*, 75–127, doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
 35. Frank, I.W.; Tanenbaum, D.M.; van der Zande, A.M.; McEuen, P.L. Mechanical Properties of Suspended Graphene Sheets. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2007**, *25*,

- 2558, doi:10.1116/1.2789446.
36. Tiwari, S.K.; Kumar, V.; Huczko, A.; Oraon, R.; Adhikari, A. De; Nayak, G.C. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2016**, *41*, 257–317, doi:10.1080/10408436.2015.1127206.
 37. Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907, doi:10.1021/nl0731872.
 38. Tavman, I.H. Preparation and Characterization of Conductive Polymer Nanocomposites Based on Ethylene–Vinylacetate Copolymer (EVA) Reinforced with Expanded and Unexpanded Graphite. *Adv. Mater. Res.* **2015**, *1114*, 92–99, doi:10.4028/www.scientific.net/amr.1114.92.
 39. Hippalgaonkar, K.; Hun Seol, J.; Xu, D.; Li, D. *Experimental Studies of Thermal Transport in Nanostructures*; 1st ed.; Elsevier Inc., 2017; ISBN 9780323473460.
 40. Kumanek, B.; Janas, D. Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Networks: A Review. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 7397–7427, doi:10.1007/s10853-019-03368-0.
 41. Wang, J.; Ma, F.; Liang, W.; Wang, R.; Sun, M. Optical, Photonic and Optoelectronic Properties of Graphene, h-NB and Their Hybrid Materials. *Nanophotonics* **2017**, *6*, 943–976, doi:10.1515/nanoph-2017-0015.
 42. Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A.C. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 611–622, doi:10.1038/nphoton.2010.186.
 43. Bhatt, M.D.; Kim, H.; Kim, G. Various Defects in Graphene: A Review. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 21520–21547, doi:10.1039/d2ra01436j.
 44. Kim, J.; Lee, N.; Min, Y.H.; Noh, S.; Kim, N.K.; Jung, S.; Joo, M.; Yamada, Y. Distinguishing Zigzag and Armchair Edges on Graphene Nanoribbons by X-Ray Photoelectron and Raman Spectroscopies. *ACS Omega* **2018**, *3*, 17789–17796, doi:10.1021/acsomega.8b02744.
 45. Wadhwa, P.; Kumar, S.; Dhilip Kumar, T.J.; Shukla, A.; Kumar, R. Effect of Edge Defects on Band Structure of Zigzag Graphene Nanoribbons. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 1–6, doi:10.1063/1.5011310.
 46. Matković, A.; Milošević, I.; Milićević, M.; Tomašević-Ilić, T.; Pešić, J.; Musić, M.; Spasenović, M.; Jovanović, D.; Vasić, B.; Deeks, C.; et al. Enhanced Sheet Conductivity of Langmuir-Blodgett Assembled Graphene Thin Films by Chemical Doping. *2D Mater.* **2016**, *3*, doi:10.1088/2053-1583/3/1/015002.
 47. Gao, Y.; Xu, D.; Cui, T.; Li, D. Stability of Hydrogen-Terminated Graphene Edges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 13261–13266, doi:10.1039/d1cp01384j.
 48. Sultanov, F.R.; Daulbayev, C.; Bakbolat, B.; Mansurov, Z.A.; Urazgaliyeva, A.A.; Ebrahim, R.; Pei, S.S.; Huang, K.P. Microwave-Enhanced Chemical Vapor Deposition Graphene Nanoplatelets-Derived 3D Porous Materials for Oil/Water Separation. *Carbon Lett.* **2020**, *30*, 81–92, doi:10.1007/s42823-019-00073-5.
 49. Le Fevre, L.W.; Cao, J.; Kinloch, I.A.; Forsyth, A.J.; Dryfe, R.A.W. Systematic Comparison of Graphene Materials for Supercapacitor Electrodes. *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 418–428, doi:10.1002/open.201900004.
 50. Nigar, S.; Zhou, Z.; Wang, H.; Imtiaz, M. Modulating the Electronic and Magnetic Properties of Graphene. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 51546–51580, doi:10.1039/c7ra08917a.
 51. Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F.M. Adsorption of H₂O, N₂, CO, N₂O, and NO on Graphene: A First-Principles Study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 1–6, doi:10.1103/PhysRevB.77.125416.
 52. Carvalho, A.; Costa, M.C.F.; Marangoni, V.S.; Ng, P.R.; Nguyen, T.L.H.; Castro Neto, A.H. The Degree of Oxidation of Graphene Oxide. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1–8, doi:10.3390/nano11030560.

53. Gupta, V.; Sharma, N.; Singh, U.; Arif, M.; Singh, A. Higher Oxidation Level in Graphene Oxide. *Optik (Stuttg)*. **2017**, *143*, 115–124, doi:10.1016/j.ijleo.2017.05.100.
54. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Ruoff, R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924, doi:10.1002/adma.201001068.
55. Ricci, A.; Cataldi, A.; Zara, S.; Gallorini, M. Graphene-Oxide-Enriched Biomaterials: A Focus on Osteo and Chondroinductive Properties and Immunomodulation. *Materials (Basel)*. **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15062229.
56. Tarcan, R.; Todor-Boer, O.; Petrovai, I.; Leordean, C.; Astilean, S.; Botiz, I. Reduced Graphene Oxide Today. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 1198–1224, doi:10.1039/c9tc04916a.
57. Gomez-Navarro, C.; Weitz, R.T.; Bittner, A.M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. Erratum: Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets (Nano Letters (2007) 7:11 (3499-3503)). *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2206, doi:10.1021/nl901209z.
58. Lesiak, B.; Trykowski, G.; Tóth, J.; Biniak, S.; Kövér, L.; Rangam, N.; Stobinski, L.; Malolepszy, A. Chemical and Structural Properties of Reduced Graphene Oxide—Dependence on the Reducing Agent. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 3738–3754, doi:10.1007/s10853-020-05461-1.
59. Gerani, K.; Mortaheb, H.R.; Mokhtarani, B. Enhancement in Performance of Sulfonated PES Cation-Exchange Membrane by Introducing Pristine and Sulfonated Graphene Oxide Nanosheets Synthesized through Hummers and Staudenmaier Methods. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2017**, *56*, 543–555, doi:10.1080/03602559.2016.1233260.
60. Raslan, A.; Saenz del Burgo, L.; Ciriza, J.; Luis Pedraz, J. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide-Based Scaffolds in Regenerative Medicine. *Int. J. Pharm.* **2020**, *580*, 119226, doi:10.1016/j.ijpharm.2020.119226.
61. Šiškins, M.; Lee, M.; Wehenkel, D.; van Rijn, R.; de Jong, T.W.; Renshof, J.R.; Hopman, B.C.; Peters, W.S.J.M.; Davidovikj, D.; van der Zant, H.S.J.; et al. Sensitive Capacitive Pressure Sensors Based on Graphene Membrane Arrays. *Microsystems Nanoeng.* **2020**, *6*, doi:10.1038/s41378-020-00212-3.
62. Yang, J.; Wei, D.; Tang, L.; Song, X.; Luo, W.; Chu, J.; Gao, T.; Shi, H.; Du, C. Wearable Temperature Sensor Based on Graphene Nanowalls. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 25609–25615, doi:10.1039/c5ra00871a.
63. Smith, A.D.; Elgammal, K.; Niklaus, F.; Delin, A.; Fischer, A.C.; Vaziri, S.; Forsberg, F.; Rålander, M.; Hugosson, H.; Bergqvist, L.; et al. Resistive Graphene Humidity Sensors with Rapid and Direct Electrical Readout. *Nanoscale* **2015**, *7*, 19099–19109, doi:10.1039/c5nr06038a.
64. Smith, A.D.; Elgammal, K.; Fan, X.; Lemme, M.C.; Delin, A.; Rålander, M.; Bergqvist, L.; Schröder, S.; Fischer, A.C.; Niklaus, F.; et al. Graphene-Based CO₂ Sensing and Its Cross-Sensitivity with Humidity. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22329–22339, doi:10.1039/c7ra02821k.
65. Yang, S.; Jiang, C.; Wei, S. huai Gas Sensing in 2D Materials. *Appl. Phys. Rev.* **2017**, *4*, 021304.
66. Lv, C.; Hu, C.; Luo, J.; Liu, S.; Qiao, Y.; Zhang, Z.; Song, J.; Shi, Y.; Cai, J.; Watanabe, A. Recent Advances in Graphene-Based Humidity Sensors. *Nanomaterials* **2019**, *9*, doi:10.3390/nano9030422.
67. Demon, S.Z.N.; Kamisan, A.I.; Abdullah, N.; Noor, S.A.M.; Khim, O.K.; Kasim, N.A.M.; Yahya, M.Z.A.; Manaf, N.A.A.; Azmi, A.F.M.; Halim, N.A. Graphene-Based Materials in Gas Sensor Applications: A Review. *Sensors Mater.* **2020**, *32*, 759–777, doi:10.18494/SAM.2020.2492.
68. Radeva, E.; Georgiev, V.; Spassov, L.; Koprinarov, N.; Kanev, S. Humidity Adsorptive Properties of Thin Fullerene Layers Studied by Means of Quartz Micro-Balance. *Sensors*

- Actuators, B Chem.* **1997**, *42*, 11–13, doi:10.1016/S0925-4005(97)80306-1.
69. Plutnar, J.; Pumera, M.; Sofer, Z. The Chemistry of CVD Graphene. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 6082–6101, doi:10.1039/c8tc00463c.
 70. Ricciardella, F.; Polichetti, T.; Vollebregt, S.; Alfano, B.; Massera, E.; Sarro, P.M. Analysis of a Calibration Method for Non-Stationary CVD Multi-Layered Graphene-Based Gas Sensors. *Nanotechnology* **2019**, *30*, doi:10.1088/1361-6528/ab2aac.
 71. Seekaew, Y.; Wongchoosuk, C. A Novel Graphene-Based Electroluminescent Gas Sensor for Carbon Dioxide Detection. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *479*, 525–531, doi:10.1016/j.apsusc.2019.02.100.
 72. Andric, S.; Sarajlic, M.; Frantlovic, M.; Jokic, I.; Vasiljevic- Radovic, D.; Spasenovic, M.C. Carbon Dioxide Sensing with Langmuir – Blodgett Graphene Films. **2021**, doi:10.3390/chemosensors9120342 Academic.
 73. Stanford, M.G.; Yang, K.; Chyan, Y.; Kittrell, C.; Tour, J.M. Laser-Induced Graphene for Flexible and Embeddable Gas Sensors. *ACS Nano* **2019**, *13*, 3474–3482, doi:10.1021/acsnano.8b09622.
 74. Fan, X.; Elgammal, K.; Smith, A.D.; Östling, M.; Delin, A.; Lemme, M.C.; Niklaus, F. Humidity and CO₂ Gas Sensing Properties of Double-Layer Graphene. *Carbon N. Y.* **2018**, *127*, 576–587, doi:10.1016/j.carbon.2017.11.038.
 75. Ricciardella, F.; Vollebregt, S.; Polichetti, T.; Sarro, P.M.; Duesberg, G.S. Low-Humidity Sensing Properties of Multi-Layered Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, 1–12, doi:10.3390/s20113174.
 76. Taylor, A.P.; Velásquez-García, L.F. Electrospray-Printed Nanostructured Graphene Oxide Gas Sensors. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 505301, doi:10.1088/0957-4484/26/50/505301.
 77. Wee, B.H.; Khoh, W.H.; Sarker, A.K.; Lee, C.H.; Hong, J.D. A High-Performance Moisture Sensor Based on Ultralarge Graphene Oxide. *Nanoscale* **2015**, *7*, 17805–17811, doi:10.1039/c5nr05726d.
 78. Borini, S.; White, R.; Wei, D.; Astley, M.; Haque, S.; Spigone, E.; Harris, N.; Kivioja, J.; Ryhänen, T. Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11166–11173, doi:10.1021/nn404889b.
 79. Jiang, B.; Bi, Z.; Hao, Z.; Yuan, Q.; Feng, D.; Zhou, K.; Zhang, L.; Gan, X.; Zhao, J. Graphene Oxide-Deposited Tilted Fiber Grating for Ultrafast Humidity Sensing and Human Breath Monitoring. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *293*, 336–341, doi:10.1016/j.snb.2019.05.024.
 80. Zhang, D.; Tong, J.; Xia, B. Humidity-Sensing Properties of Chemically Reduced Graphene Oxide/Polymer Nanocomposite Film Sensor Based on Layer-by-Layer Nano Self-Assembly. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *197*, 66–72, doi:10.1016/j.snb.2014.02.078.
 81. Chen, C.; Wang, X.; Li, M.; Fan, Y.; Sun, R. Humidity Sensor Based on Reduced Graphene Oxide/Lignosulfonate Composite Thin-Film. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 1569–1576, doi:10.1016/j.snb.2017.08.168.
 82. Farahani, H.; Wagiran, R.; Hamidon, M.N. *Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review*; 2014; Vol. 14; ISBN 6038946632.
 83. Gutiérrez-Cruz, A.; Ruiz-Hernández, A.R.; Vega-Clemente, J.F.; Luna-Gazcón, D.G.; Campos-Delgado, J. A Review of Top-down and Bottom-up Synthesis Methods for the Production of Graphene, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *J. Mater. Sci.* **2022**, *57*, 14543–14578, doi:10.1007/s10853-022-07514-z.
 84. Kataria, S.; Wagner, S.; Ruhkopf, J.; Gahoi, A.; Pandey, H.; Bornemann, R.; Vaziri, S.; Smith, A.D.; Ostling, M.; Lemme, M.C. Chemical Vapor Deposited Graphene: From Synthesis to Applications. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2014**, *211*, 2439–2449, doi:10.1002/pssa.201400049.

85. Ricciardella, F.; Vollebregt, S.; Tilmann, R.; Hartwig, O.; Bartlam, C.; Sarro, P.M.; Sachdev, H.; Duesberg, G.S. Influence of Defect Density on the Gas Sensing Properties of Multi-Layered Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Carbon Trends* **2021**, *3*, 100024, doi:10.1016/j.cartre.2021.100024.
86. Synthesis, G.; Saeed, M.; Alshammari, Y.; Majeed, S.A. Chemical Vapour Deposition of Graphene Synthesis, Characterisation, Adn Application: A Review. *Molecules* **2020**, *25*, 2–62.
87. Wu, Y.; Wang, S.; Komvopoulos, K. A Review of Graphene Synthesis by Indirect and Direct Deposition Methods. *J. Mater. Res. 2020 351* **2020**, *35*, 76–89, doi:10.1557/JMR.2019.377.
88. Lin, J.; Peng, Z.; Liu, Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.; Samuel, E.L.G.; Yacaman, M.J.; Yakobson, B.I.; Tour, J.M. Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8, doi:10.1038/ncomms6714.
89. Vičentić, T.; Rašljić Rafajilović, M.; Ilić, S.D.; Koteska, B.; Madevska Bogdanova, A.; Pašti, I.A.; Lehocki, F.; Spasenović, M. Laser-Induced Graphene for Heartbeat Monitoring with HeartPy Analysis. *Sensors* **2022**, *22*, doi:10.3390/s22176326.
90. Ye, R.; James, D.K.; Tour, J.M. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1–15, doi:10.1002/adma.201803621.
91. Yi, M.; Shen, Z. A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11700–11715, doi:10.1039/c5ta00252d.
92. Jayasena, B.; Subbiah, S. A Novel Mechanical Cleavage Method for Synthesizing Few-Layer Graphenes. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 1–7, doi:10.1186/1556-276X-6-95.
93. Yang, S.; Ricciardulli, A.G.; Liu, S.; Dong, R.; Lohe, M.R.; Becker, A.; Squillaci, M.A.; Samorì, P.; Müllen, K.; Feng, X. Ultrafast Delamination of Graphite into High-Quality Graphene Using Alternating Currents. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 6669–6675, doi:10.1002/anie.201702076.
94. Bari, R.; Parviz, D.; Khabaz, F.; Klaassen, C.D.; Metzler, S.D.; Hansen, M.J.; Khare, R.; Green, M.J. Liquid Phase Exfoliation and Crumpling of Inorganic Nanosheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9383–9393, doi:10.1039/c5cp00294j.
95. Witomska, S.; Leydecker, T.; Ciesielski, A.; Samorì, P. Production and Patterning of Liquid Phase–Exfoliated 2D Sheets for Applications in Optoelectronics. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1901126, doi:10.1002/adfm.201901126.
96. Sitotaw, Y.W.; Habtu, N.G.; Gebreyohannes, A.Y.; Nunes, S.P.; Van Gerven, T. Ball Milling as an Important Pretreatment Technique in Lignocellulose Biorefineries: A Review. *Biomass Convers. Biorefinery* **2021**, doi:10.1007/s13399-021-01800-7.
97. Karagiannidis, P.G.; Hodge, S.A.; Lombardi, L.; Tomarchio, F.; Decorde, N.; Milana, S.; Goykhman, I.; Su, Y.; Mesite, S. V.; Johnstone, D.N.; et al. Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2742–2755, doi:10.1021/acsnano.6b07735.
98. Punith Kumar, M.K.; Shanthini, S.; Srivastava, C. Electrochemical Exfoliation of Graphite for Producing Graphene Using Saccharin. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53865–53869, doi:10.1039/c5ra07846f.
99. Yu, P.; Lowe, S.E.; Simon, G.P.; Zhong, Y.L. Electrochemical Exfoliation of Graphite and Production of Functional Graphene. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2015**, *20*, 329–338, doi:10.1016/j.cocis.2015.10.007.
100. Ambrosi, A.; Chua, C.K.; Latiff, N.M.; Loo, A.H.; Wong, C.H.A.; Eng, A.Y.S.; Bonanni, A.; Pumera, M. Graphene and Its Electrochemistry—an Update. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2458–2493, doi:10.1039/c6cs00136j.
101. Santhiago, M.; Maroneze, C.M.; Silva, C.C.C.; Camargo, M.N.L.; Kubota, L.T. Electrochemical Oxidation of Glassy Carbon Provides Similar Electrochemical Response as Graphene Oxide

- Prepared by Tour or Hummers Routes. *CEC* **2015**, *2*, 761–767, doi:10.1002/celc.201402387.
102. Wan, Q.; Cai, H.; Liu, Y.; Song, H.; Liao, H.; Liu, S.; Yang, N. Graphene Nanoplatelets: Electrochemical Properties and Applications for Oxidation of Endocrine-Disrupting Chemicals. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 3483–3489, doi:10.1002/chem.201203607.
 103. Coleman, J.N.; Lotya, M.; O’neill, A.; Bergin, S.D.; King, P.J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R.J.; et al. Coleman2011*Science (80-.)* **2011**, *331*, 568–571. DOI: 10.1126/science.1194975
 104. Backes, C.; Smith, R.J.; McEvoy, N.; Berner, N.C.; McCloskey, D.; Nerl, H.C.; O’Neill, A.; King, P.J.; Higgins, T.; Hanlon, D.; et al. Edge and Confinement Effects Allow in Situ Measurement of Size and Thickness of Liquid-Exfoliated Nanosheets. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–10, doi:10.1038/ncomms5576.
 105. Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P.J.; Smith, R.J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L.S.; Blighe, F.M.; De, S.; Zhiming, W.; McGovern, I.T.; et al. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611–3620, doi:10.1021/ja807449u.
 106. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F.M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I.T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun’ko, Y.K.; et al. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568, doi:10.1038/nnano.2008.215.
 107. Backes, C.; Higgins, T.M.; Kelly, A.; Boland, C.; Harvey, A.; Hanlon, D.; Coleman, J.N. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 243–255, doi:10.1021/acs.chemmater.6b03335.
 108. Bergin, S.D.; Nicolosi, V.; Streich, P. V.; Giordani, S.; Sun, Z.; Windle, A.H.; Ryan, P.; Niraj, N.P.P.; Wang, Z.T.T.; Carpenter, L.; et al. Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1876–1881, doi:10.1002/adma.200702451.
 109. Krueger, M.; Berg, S.; Stone, D.; Strelcov, E.; Dikin, D.A.; Kim, J.; Cote, L.J.; Huang, J.; Kolmakov, A. Drop-Casted Self-Assembling Graphene Oxide Membranes for Scanning Electron Microscopy on Wet and Dense Gaseous Samples. *ACS Nano* **2011**, *5*, 10047–10054, doi:10.1021/nn204287g.
 110. Chang, H.; Wang, G.; Yang, A.; Tao, X.; Liu, X.; Shen, Y.; Zheng, Z. A Transparent, Flexible, Low-Temperature, and Solution-Processible Graphene Composite Electrode. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2893–2902, doi:10.1002/adfm.201000900.
 111. Modulation, W.; Guo, Y.; Di, C.; Liu, H.; Zheng, J.; Zhang, L.; Yu, G.; Liu, Y. General Route toward Patterning of Graphene Oxide by a Combination Of. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5749–5754.
 112. Kymakis, E.; Stratakis, E.; Stylianakis, M.M.; Koudoumas, E.; Fotakis, C. Spin Coated Graphene Films as the Transparent Electrode in Organic Photovoltaic Devices. *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 1238–1241, doi:10.1016/j.tsf.2011.04.208.
 113. Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E.; Dai, H. Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538–542, doi:10.1038/nnano.2008.210.
 114. Kim, H.; Mattevi, C.; Kim, H.J.; Mittal, A.; Mkhoyan, K.A.; Riman, R.E.; Chhowalla, M. Optoelectronic Properties of Graphene Thin Films Deposited by a Langmuir-Blodgett Assembly. *Nanoscale* **2013**, *5*, 12365–12374, doi:10.1039/c3nr02907g.
 115. Tomašević-Ilić, T.; Jovanović, Đ.; Popov, I.; Fandan, R.; Pedrós, J.; Spasenović, M.; Gajić, R. Reducing Sheet Resistance of Self-Assembled Transparent Graphene Films by Defect Patching and Doping with UV/Ozone Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 446–453, doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.111.
 116. Hussain, S.A.; Dey, B.; Bhattacharjee, D.; Mehta, N. Unique Supramolecular Assembly through

- Langmuir – Blodgett (LB) Technique. *Heliyon* **2018**, *4*, e01038, doi:10.1016/j.heliyon.2018.e01038.
117. Gianino, C. Measurement of Surface Tension by the Dripping from a Needle. *Phys. Educ.* **2006**, *41*, 440–444, doi:10.1088/0031-9120/41/5/010.
 118. Deschênes, L.; Lyklema, J.; St-Germain, F. Entropy of Aqueous Surfaces. Application to Polymeric Langmuir Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *247*, 149–162, doi:10.1016/j.cis.2017.04.004.
 119. Zheng, Q.; Ip, W.H.; Lin, X.; Yousefi, N.; Yeung, K.K.; Li, Z.; Kim, J.K. Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir-Blodgett Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6039–6051, doi:10.1021/nn2018683.
 120. Cote, L.J.; Kim, F.; Huang, J. Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1043–1049.
 121. Vafakish, B.; Wilson, L.D. A Review on Recent Progress of Glycan-Based Surfactant Micelles as Nanoreactor Systems for Chemical Synthesis Applications. *Polysaccharides* **2021**, *2*, 168–186, doi:10.3390/polysaccharides2010012.
 122. Sarajlić, M.; Durić, Z.G.; Jović, V.B.; Petrović, S.P.; Dordević, D.S. An Adsorption-Based Mercury Sensor with Continuous Readout. *Microsyst. Technol.* **2013**, *19*, 749–755, doi:10.1007/s00542-012-1679-6.
 123. Zant, P. *Van Microchip Fabrication : A Practical Guide to Semiconductor Processing*; 2000; ISBN 9780071821025.
 124. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
 125. Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Buongiorno Nardelli, M.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M.; et al. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, doi:10.1088/1361-648X/aa8f79.
 126. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 127. Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799, doi:10.1002/jcc.20495.
 128. Stewart, J.J.P. Stewart Computational Chemistry - MOPAC Available online: <http://openmopac.net/>.
 129. Pack, H.J.M. and J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. RE BB* **1976**, *13*, 5188–5192, doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
 130. Momma, K.; Izumi, F. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653–658, doi:10.1107/S0021889808012016.
 131. Stewart, J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-Optimization of Parameters. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1–32, doi:10.1007/s00894-012-1667-x.
 132. Depizzol, D.B.; Paiva, M.H.M.; Santos, T.O. Dos; Gaudio, A.C. MoCalc: A New Graphical User Interface for Molecular Calculations. *J. Comput. Chem.* **2004**, *26*, 142–144, doi:10.1002/jcc.20151.
 133. Tomašević-Ilić, T.; Pešić, J.; Milošević, I.; Vujin, J.; Matković, A.; Spasenović, M.; Gajić, R. Transparent and Conductive Films from Liquid Phase Exfoliated Graphene. *Opt. Quantum Electron.* **2016**, *48*, 1–7, doi:10.1007/s11082-016-0591-1.
 134. Daniels, K.M.; Obe, A.; Daas, B.K.; Weidner, J.; Williams, C.; Sudarshan, T.S.;

- Chandrashekar, M. Metal Catalyzed Electrochemical Synthesis of Hydrocarbons from Epitaxial Graphene. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, E130–E134, doi:10.1149/2.0791605jes.
135. Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51–87, doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
136. Kudin, K.N.; Ozbas, B.; Schniepp, H.C.; Prud'homme, R.K.; Aksay, I.A.; Car, R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36–41, doi:10.1021/nl071822y.
137. Bracamonte, M. V.; Lacconi, G.I.; Urreta, S.E.; Foa Torres, L.E.F. On the Nature of Defects in Liquid-Phase Exfoliated Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15455–15459, doi:10.1021/jp501930a.
138. Scardaci, V.; Compagnini, G. Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing. *C* **2021**, *7*, 48, doi:10.3390/c7020048.
139. Muhammad Hafiz, S.; Ritikos, R.; Whitcher, T.J.; Md. Razib, N.; Bien, D.C.S.; Chanlek, N.; Nakajima, H.; Saisopa, T.; Songsiriritthigul, P.; Huang, N.M.; et al. A Practical Carbon Dioxide Gas Sensor Using Room-Temperature Hydrogen Plasma Reduced Graphene Oxide. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *193*, 692–700, doi:10.1016/j.snb.2013.12.017.
140. Wahab, H.; Jain, V.; Tyrrell, A.S.; Seas, M.A.; Kotthoff, L.; Johnson, P.A. Machine-Learning-Assisted Fabrication: Bayesian Optimization of Laser-Induced Graphene Patterning Using in-Situ Raman Analysis. *Carbon N. Y.* **2020**, *167*, 609–619, doi:10.1016/j.carbon.2020.05.087.
141. Rubio, N.; Au, H.; Coulter, G.O.; Guetaz, L.; Gebel, G.; Mattevi, C.; Shaffer, M.S.P. Effect of Graphene Flake Size on Functionalisation: Quantifying Reaction Extent and Imaging Locus with Single Pt Atom Tags. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14907–14919, doi:10.1039/d1sc01958a.
142. Childres, I.; Jauregui, L.A.; Park, W.; Caoa, H.; Chena, Y.P. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Dev. Phot. Mater. Res.* **2013**, 403–418.
143. Rakočević, L.; Srejić, I.; Maksić, A.; Golubović, J.; Štrbac, S. Hydrogen Evolution on Reduced Graphene Oxide-Supported PdAu Nanoparticles. *Catalysts* **2021**, *11*, doi:10.3390/catal11040481.
144. Rakočević, L.; Simatović, I.S.; Maksić, A.; Rajić, V.; Štrbac, S.; Srejić, I. PtAu Nanoparticles Supported by Reduced Graphene Oxide as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution. *Catalysts* **2022**, *12*, doi:10.3390/catal12010043.
145. S. Andrić, B. Popović, I. Jokić, M. Frantlović, M.S. Teflonska Komora Za Testiranje Senzora Gasova. *Техничко решење, Министарство просвете, науке и технолошког развоја* **2021**, TP0109/202.
146. Brier, J.; lia dwi jayanti HHH-4000-001-Honeywell. **2020**, *21*, 1–9.
147. Feng, J.; Peng, L.; Wu, C.; Sun, X.; Hu, S.; Lin, C.; Dai, J.; Yang, J.; Xie, Y. Giant Moisture Responsiveness of VS₂ Ultrathin Nanosheets for Novel Touchless Positioning Interface. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1969–1974, doi:10.1002/adma.201104681.
148. Sadasivuni, K.K.; Kafy, A.; Zhai, L.; Ko, H.U.; Mun, S.; Kim, J. Transparent and Flexible Cellulose Nanocrystal/Reduced Graphene Oxide Film for Proximity Sensing. *Small* **2015**, *11*, 994–1002, doi:10.1002/sml.201402109.
149. Dobrota, A.S.; Gutić, S.; Kalijadis, A.; Baljuzović, M.; Mentus, S. V.; Skorodumova, N. V.; Pašti, I.A. Stabilization of Alkali Metal Ions Interaction with OH-Functionalized Graphene: Via Clustering of OH Groups-Implications in Charge Storage Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57910–57919, doi:10.1039/c6ra13509a.
150. Roman Strzelczyk, Cristina E. Giusca, Francesco Perrozzi, Giulia Fioravanti, Luca Ottaviano, O.K. Role of Substrate on Interaction of Water Molecules with Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Carbon N. Y.* **2017**, *122*, 168–175, doi:10.1016/j.carbon.2017.06.035.
151. Program Jmol, Available online: jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.

Биографија

Стеван Андрић рођен је 05. 03. 1994. године у Београду. Након завршене основне и средње школе у Вршцу, уписује основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду 2013. и завршава 2017. године. У току основних студија активно учествује у научним активности попут: ноћи истраживача, науке око нас, фестивала науке и слично. Дипломски рад под називом „Катализатори за реакцију редукције водоник пероксида” одбранио је 29. 09. 2017. године. Исте године уписује мастер академске студије, такође на Факултету за физичку хемију. Студијски програм завршава 2018. године, са мастер радом под називом „Испитивање PtCo електрокатализатора на различитим подлогама за електролизу воде” који је одбранио 29. 06. 2018. године. Након завршених мастер студија одлази у Бангкоку, на Рајамангала Универзитет Технологије, где проводи 3 месеца, и бави се заштитним премазима материјала против корозије. Докторске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписује у октобру 2018. године, 2020. године положио је све испите предвиђене наставним планом докторских студија на Факултету. Од 01. 11. 2018. године је запослен у центру за микроелектронске технологије, Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду. Ангажован је у оквиру истраживања која се реализују по уговору о институционалном финансирању бр. 451-03-68/2020-14/200026 са Министарством просвете, науке и техношког развоја Републике Србије. У периоду од 2020. до 2022. године учествује у Gramulsen пројекту, у којем се бави гасним сензорима на бази 2D материјала, финансираног од стране Фонда за науку Републике Србије.

Публикације проистекле из докторске дисертације

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

S. Andrić, T. Tomašević-Ilić, M.V. Bošković, M. Sarajlić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Smiljanić, M. Spasenović, *Ultrafast humidity sensor based on liquid phase exfoliated graphene*, Nanotechnology 2020, 32(2) 025505, [DOI: 10.1088/1361-6528/abb973](https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb973).

Рад у међународном часопису (M23):

S. Andrić, T. Tomašević-Ilić, L. Rakočević, D. Vasiljević-Radović, M. Spasenović, *Three Types of Films from Liquid-phase-exfoliated Graphene for Use as Humidity Sensors and Respiration Monitors*, Sensors and Materials, Vol. 34, No. 11 (2022) 3933-3947, [DOI: 10.18494/SAM4092](https://doi.org/10.18494/SAM4092)

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

S. Andrić, T. Tomašević-Ilić, M. Sarajlić, Ž. Lazić, K. Cvetanović-Zobenica, M. Rašljčić, M. Smiljanić, M. Spasenović, *Humidity sensing with Langmuir-Blodgett assembled graphene films from liquid phase*, European conference on chemistry of two-dimensional materials, CHEM2Dmat, 03-06. September 2019, Dresden, Germany, [p. 116](#)

Ново техничко решење, није комерцијализовано (M85):

S. Andrić, B. Popović, I. Jokić, M. Frantlović, M. Spasenović, Teflonska komora za testiranje senzora gasova. Beograd, 30. septembar, 2021. godine.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Стеван А. Андрић

Број индекса: 301/2018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**„Синтеза и карактеризација течно ексфолираног графена за примену у детекцији
влажности ваздуха“**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме: Стеван А. Андрић

Број индекса: 301/2018

Студијски програм: Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада: **Синтеза и карактеризација течно ексфолираног графена за примену у детекцији влажности ваздуха**

Ментори: **др Марко Спасеновић, др Ана Доброта**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији којем сам предао за објављивање на порталу у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација течно ексфолираног графена за примену у детекцији влажности ваздуха

које је моје ауторско дело

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делили под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делили под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.