

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa  
Sekcija za makromolekule HDKI-ja  
Sekcija za kemijsko inženjerstvo HDKI-ja  
Hrvatska gospodarska komora

# V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

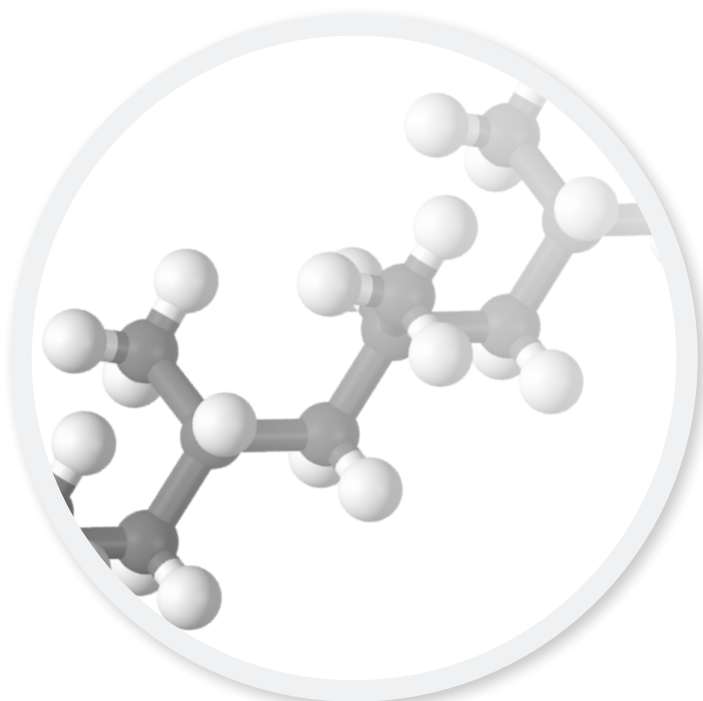
u funkciji pametne specijalizacije

14. lipnja 2016.

Hrvatska gospodarska komora

Roosveltov trg 2

10 000 Zagreb



## ZBORNİK RADOVA

# POVRŠINSKA MODIFIKACIJA GRAFENOVA OKSIDA AROMATSKIM AMINIMA

## SURFACE MODIFICATION OF GRAPHENE OXIDE WITH AROMATIC AMINES

Ivan Spajić, Denis Sačer, Marijana Kraljić Roković, Zoran Mandić

Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,  
10 000, Zagreb, Hrvatska, zmandic@fkit.hr

### Sažetak

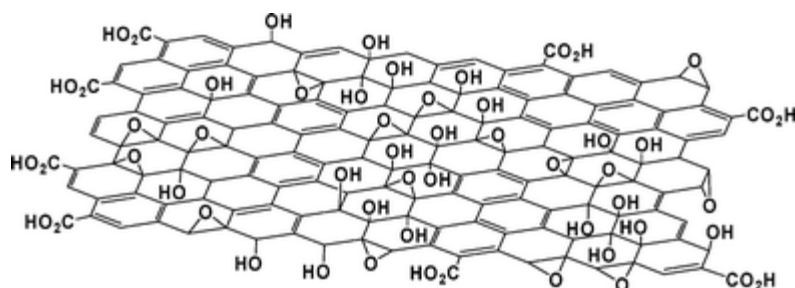
U ovom radu grafenov oksid (GO) je modificiran s molekulama anilina s ciljem poboljšanja elektrokemijskih svojstava materijala. GO je nanesen u tankom sloju na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu te je nakon toga modificiran u različitim otopinama anilina. Ispitivanja modificiranih GO elektroda su provedena metodom cikličke voltametrije (CV), elektrokemijske kvarc kristalne nanovage (EQCM), rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) i infracrvene spektroskopije (FTIR). Modificirani GO je pokazao vrlo dobra elektrokemijska svojstva, dobru električnu provodnost te obećavajuće rezultate za primjenu na području pametnih specijalizacija i u spremnicima energije kao što su superkondenzatori.

**Ključne riječi:** grafenov oksid (GO), anilin, modifikacija

### 1. UVOD

Grafenov oksid (GO), je dvodimenzionalna makromolekula koja je u novije vrijeme privukla veliku pažnju zbog svojih odličnih fizikalno-kemijskih svojstava. Osim odličnih mehaničkih, toplinskih, elektronskih i optičkih svojstava uz veliku specifičnu površinu, GO u svojoj strukturi posjeduje različite kisikove skupine (epoksidne, hidroksilne, karbonilne i karboksilne) zaostale nakon procesa oksidacije grafita. Ove skupine osim što definiraju fizikalno-kemijska svojstva GO-a, pružaju i reaktivna mjesta za daljnju kemijsku modifikaciju GO-a čime se otvara širok spektar mogućnosti sinteze pametnih makromolekularnih materijala specifičnih svojstava.

Prema opće prihvaćenom strukturalnom modelu GO, epoksidne i hidroksilne skupine vezane su iznad i ispod ravnine ugljikovih atoma, a karboksilne skupine vezane su uglavnom na krajevima grafenova lista (slika 1). Osim navedenih skupina slojevi GO-a mogu imati vezane i druge skupine kao naprimjer fenolne i kinonske skupine, ovisno o tome koji su oksidansi korišteni za oksidaciju grafita [1,2].

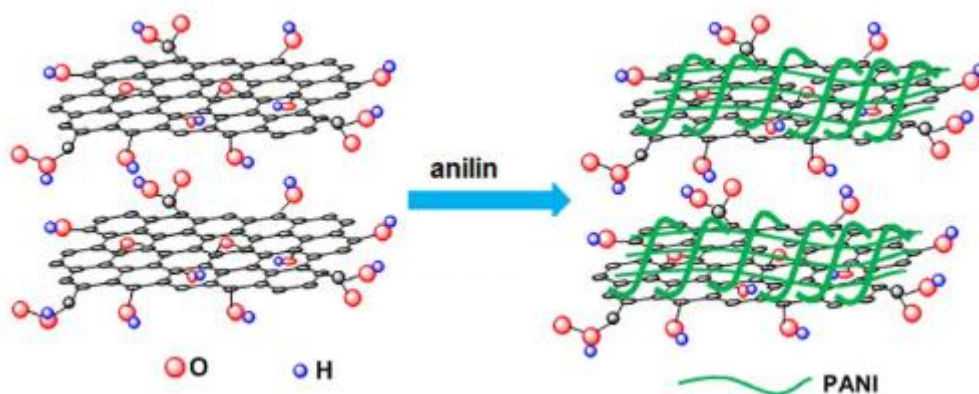


**Slika 1.** Lerf-Klinowski strukturalni model GO-a [3]

Kisikove funkcionalne skupine, njihova raspodjela te stupanj oksidacije uvelike određuju svojstva ovih materijala i u kolikoj mjeri se ta svojstva razlikuju od svojstava čistog grafena. Naime, vezanjem različitih skupina na  $sp^2$  hibridizirane ugljikove atome grafena, narušava se njegova pravilna konjugirana struktura i pojavljuju se defekti odnosno  $sp^3$  hibridizirana područja, čime se

smanjuje broj dvostrukih veza u strukturi i električna vodljivost opada. Električna vodljivost čistog grafena je vrlo visoka i iznosi čak i do  $10^6$  S/m [4], dok vodljivost GO-a može biti vrlo niska i do 0,02 S/m [1], što može znatno ograničiti upotrebu GO-a kao elektroaktivnog materijala. Međutim, redukcijom GO-a odnosno uklanjanjem određene količine kisikovih skupina vodljivost se može povećati na oko 2500 S/m [1]. S druge strane prisutnost različitih skupina, koje predstavljaju reaktivna mjesta u strukturi GO-a, omogućuju funkcionalizaciju GO-a različitim molekulama, te sintezu novih materijala specifičnih svojstava. Osim toga, GO ima puno bolju disperznost u usporedbi s čistim grafenom pa je puno bolje topljiv u većini otapala ili stvara stabilne suspenzije. Kao rezultat toga, GO se lako nanosi na različite podloge, pa se mogu pripremati vrlo tanki slojevi što je posebno pogodno za pripremu elektroda od GO i za njihovu funkcionalizaciju [2].

U ovom radu je provedena funkcionalizacija GO aromatskim aminom, anilinom, s ciljem da se u naknadnom koraku elektrokemijskom polimerizacijom sloj GO prevuče polianilinom (PANI) (slika 2). Ideja je da se kombinacijom kapacitivnih svojstva grafena i pseudokapacitivnih svojstva navedenih vodljivih polimera priredi materijal sa superiornim svojstvima u odnosu na pojedinačne komponente za primjenu kao aktivnih elektrodnih materijala u elektrokemijskim kondenzatorima.



**Slika 2.** Makromolekula GO-a modificirana vodljivim polimerom

Kompozitni materijali priređeni od grafena ili GO te vodljivih polimera su do sad istraživani u literaturi. Tako su *Liu i suradnici* prvo proveli funkcionalizaciju GO s karboksilnim skupinama, te nakon toga proveli *in-situ* polimerizaciju anilina na GO pri čemu je dobiven kompozitni materijal [5]. *Zhang i suradnici* su proveli elektropolimerizaciju anilina na GO, čime je dobiven vrlo stabilan elektrodni materijal s nanovlaknima polianilina na površini, ali i između slojeva GO, pri čemu su dobiveni vrlo visoki kapaciteti kondenzatora od čak 1136,7 F/g [6]. Slične eksperimente provode i *Wang i suradnici*, s razlikom što su anilin *in-situ* polimerizirali u prisutnosti GO, tako da je dobiven kompozit vlaknastog polianilina dopiran s GO, koji u superkondenzatorima postiže kapacitete od 531 F/g [7]. Osim poboljšanja elektrokemijskih svojstava GO, brojni autori provode i istraživanja s grafenom modificiranim vodljivim polimerima, te postižu vrlo dobra elektrokemijska i mehanička svojstva, fleksibilnost kompozita i kapacitete do oko 500 F/g [8-11].

Za razliku od pripreve grafen/polianilin kompozitnih materijala, naš pristup u ovom radu je jedinstven jer je modifikacija elektrodne površine anilinom put prema sintezi novih funkcionalnih materijala sa sinergijskim djelovanjem. Vezanje aromatskih amina na GO se može postići kemijskim putem što uključuje stvaranje amidnih veza između karboksilnih funkcionalnih skupina i amina ili nastajanje Schiffovih baza.

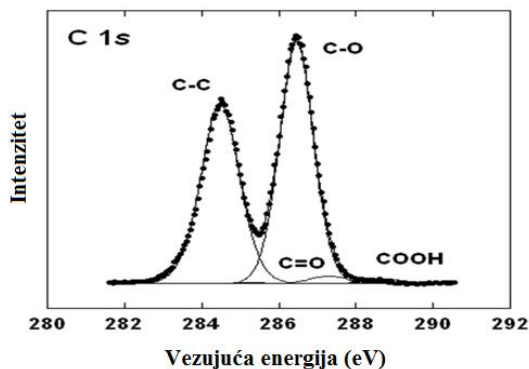
Druga mogućnost vezanja aromatskih amina na GO je preko fizikalnih interakcija što može uključivati elektrostatsko privlačenje između negativno nabijene površine GO-a i pozitivno nabijenih protoniranih amina u kiselom mediju, ugradnju molekula amina između slojeva GO, ili možda postojanje  $\pi$ - $\pi$  interakcija.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Priprava grafenovog oksida

Za dobivanje GO korištena je Hofmannova metoda u kojoj je polazna sirovina prirodni grafit u pahuljicama („flake graphite“). Oksidacijom prirodnog grafita ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ) priredio se grafitov oksid, a raslojavanjem grafitovog oksida dobiveni su listići GO, koji su pročišćavani od zaostalih nečistoća dijalizom u trajanju od 7 dana.

Iz XPS spektra i karakterističnih energija veze (slika 3) vidi se da su kod GO najzastupljenije C–O veze (što upućuje na hidroksilne i epoksidne skupine) i naravno C–C veze (uglavnom iz osnovnog grafenskog sloja). Prisutnost C=O veza znatno je manja, što govori da je zastupljenost karbonilnih i karboksilnih skupina mala.



Slika 3. C1s XPS spektar dobivenog GO [12]

### 2.2. Modifikacija grafenovog oksida i priprava elektroda za ispitivanje

GO se nanosio iz suspenzije na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu, metodom „spin coating“. Nanesen tanki sloj GO funkcionalizirao se s anilinom u različitim sustavima otopina na način da su se elektrode uranjale u otopine tijekom 24 h. Pripravljene su različite otopine 0,1 M anilina:

1. anilin/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ );
2. anilin/  $\text{HCl}$  (36 %);
3. anilin/  $\text{H}_2\text{O}$ /  $\text{MeOH}$  (96 %);
4. anilin/ fosfatni pufer (PBS,  $\text{pH}=5$ ).

Nakon 24 sata stajanja elektroda u navedenim otopinama, elektrode su temeljito isprane deioniziranom vodom i metanolom te sušene preko noći na sobnoj temperaturi. Tako pripremljenim elektrodama određena su elektrokemijska i kapacitivna svojstva te su okarakterizirane ATR-FTIR spektroskopijom. Elektrode su nakon 25 uzastopnih ciklusa polarizacije temeljito isprane deioniziranom vodom, sušene preko noći na sobnoj temperaturi te okarakterizirane ATR-FTIR spektroskopijom kako bi se uočile razlike u spektrima nastale tijekom polarizacije elektroda.

### 2.3. Određivanje elektrokemijskih i kapacitivnih svojstava modificiranih GO elektroda

Za određivanje elektrokemijskih svojstava modificiranih GO elektroda korištena je metoda cikličke voltametrije uz istovremeno praćenje promjene mase na elektrodi. Elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu EG&G Princeton Applied Research, model 263A i kvarc kristalnoj nanovagi Stanford Research System, QCM200, a elektrokemijski sustav se sastojao od tri elektrode: EQCM zlatna elektroda (5 MHz AT – rez) površine,  $A = 1,22 \text{ cm}^2$  i osjetljivosti  $C_f = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$  kao radna elektroda, Pt-lim površine,  $A = 1 \text{ cm}^2$  kao protu elektroda te zasićena kalomel elektroda kao referentna elektroda.

Mjerenja su provedena u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolitu, u promjenjivom rasponu potencijala od  $E_{\text{poč}} = -0,2 \text{ V}$  do  $E_{\text{kon}} = 1,0 \text{ V}$  i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

## 2.4. Ispitivanje uzoraka infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom

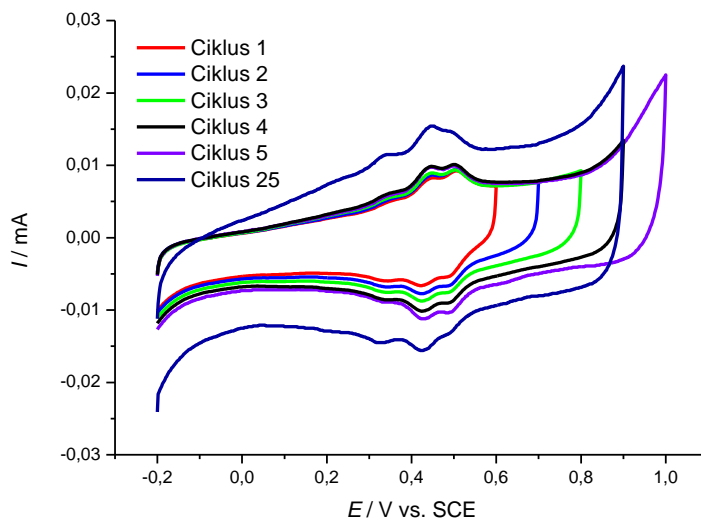
Modificirane elektrode kvalitativno su okarakterizirane infracrvenom spektroskopijom, ATR-FTIR, pomoću spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom. Spektri su snimljeni u području valnih brojeva od 2000 do 500  $\text{cm}^{-1}$ , pri rezoluciji od 4  $\text{cm}^{-1}$  kroz 16 ciklusa.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

Površinska modifikacija GO anilinom obuhvaća dva koraka: vezanje monomernih jedinki na GO te njihovu naknadnu polimerizaciju, rezultirajući novim funkcionalnim materijalima za koje se očekuje da će imati bolja kapacitivna svojstva od polaznih materijala.

Nastajanje polimera iz monomernih jedinki praćeno je metodom cikličke voltametrije kroz 25 ciklusa promjene potencijala u širokom rasponu potencijala koji je uključivao i potencijale oksidacije monomera. Istovremeno je praćena i promjena mase na elektrodi za vrijeme reakcija. Budući da postoje različite mogućnosti vezanja monomera na GO koje obuhvaćaju kemijske reakcije i adsorpciju, inkubacija monomera provedena je iz vodenih otopina različitih pH vrijednosti kako je opisano u eksperimentalnom dijelu.

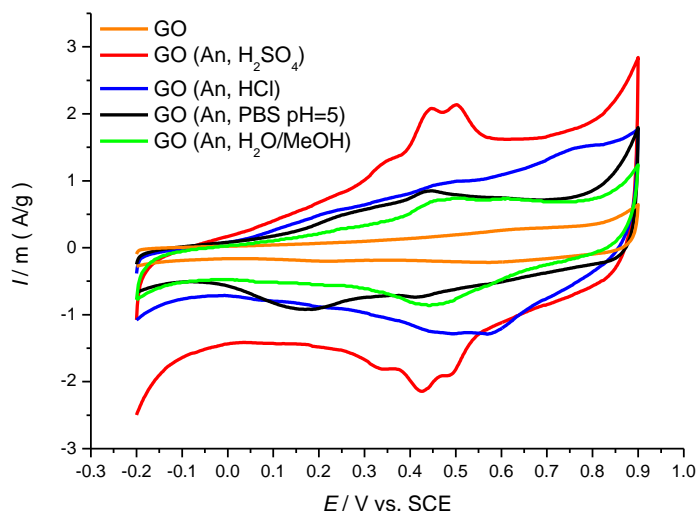
Ciklički voltamogrami snimljeni kroz 25 ciklusa promjene potencijala za elektrodu koja je inkubirana anilinom u sulfatnom kiselom mediju prikazani su na slici 4.



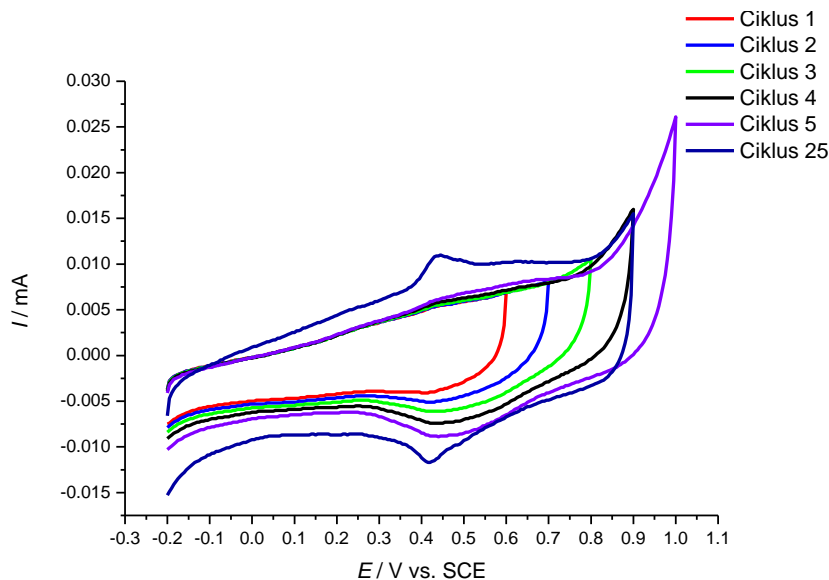
**Slika 4.** Ciklički voltamogrami snimljeni kroz 25 ciklusa promjene potencijala za elektrodu koja je inkubirana anilinom u sulfatnom kiselom mediju

Na slici 4 se primjećuje jedan par strujnih vrhova na potencijalima između 0,35-0,50 V, a na potencijalima višim od 0,8 V dolazi do porasta struje što je posljedica oksidacije vezanog anilina. Svakim sljedećim ciklusom struja u cijelom području potencijala raste, a najviše je izražen porast na potencijalima strujnog vrha. Ovaj strujni vrh se može pripisati redoks reakciji dimera anilina, p-aminodifenilamina ili njegovih oligomernih spojeva. Nedostatak strujnih vrhova na ostalim potencijalima ukazuje da nije došlo do nastanka visokomolekularnih lanaca polianilina. Budući da se registrirani par strujnih vrhova pojavio već u prvom ciklusu promjene potencijala i prije nego što je došlo do anodne oksidacije anilina očito je da vezanje anilina na GO uključuje i redoks reakciju između anilina i GO pri čemu nastaje dimer ili oligomer polianilina i reducirani GO, rGO. Postojanje ove redoks reakcije potvrđeno je i FTIR metodom. Utjecaj osnovnog elektrolita i pH

vrijednosti otopine na vezanje molekule anilina na GO ispitan je u različitim elektrolitima kako je dano u Eksperimentalnom dijelu, a rezultati su prikazani na slici 5 kao usporedba cikličkih voltamograma nemodificiranog GO i cikličkih voltamograma snimljenih nakon 25 ciklusa promjene potencijala u svakom od ispitivanih elektrolita. U svim elektrolitima se javlja par strujnih vrhova na potencijalima 0,35-0,50 V. Međutim, visina strujnih vrhova se razlikuje što ukazuje da je količina vezanog anilina u različitim elektrolitima različita. Kiseli medij pogoduje vezanju anilina pa su registrirane struje najveće u kiselom mediju posebno ako je anilin vezan iz sulfatno kisele otopine.



**Slika 5.** Ciklički voltamogrami nakon 25 ciklusa polarizacije GO elektroda modificiranih anilinom u različitim otopinama

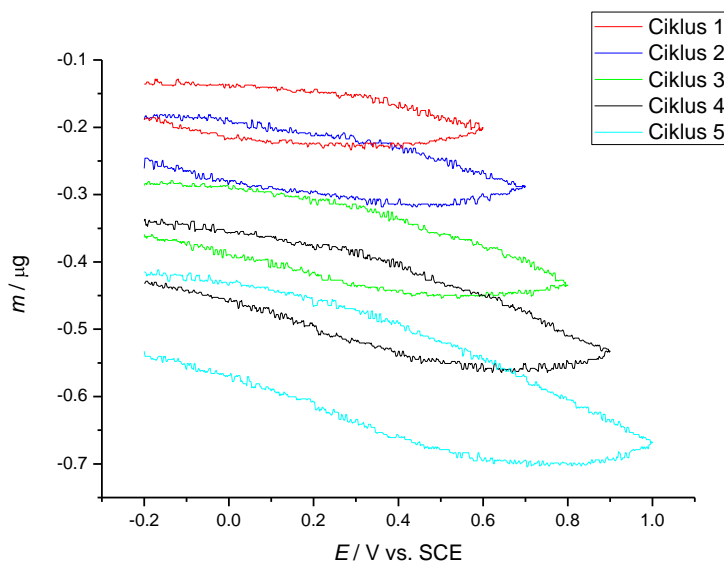


**Slika 6.** Ciklički voltamogrami snimljeni kroz 25 ciklusa promjene potencijala za elektrodu koja je inkubirana anilinom u neutralnom mediju.

Ciklički voltamogram modificiranog GO iz neutralne voda-metanol otopine anilina (slika 6) ne pokazuje u prvom ciklusu strujni vrh dimera anilina već on nastaje kao posljedica oksidacije anilina na potencijalima višim od 0,8 V, a nastali strujni vrh je puno manjeg intenziteta od onog

registriranog u kiselom mediju. Ovakav rezultat se može objasniti s barem dva različita mehanizma kojim se anilin veže na GO. Kemijski mehanizam koji obuhvaća redoks reakciju između anilina i kisikovih funkcionalnih skupina ovisan je o pH i prevladava u kiselom mediju. Odsustvo strujnog vrha dimera anilina kod uzorka inkubiranog u neutralnom mediju otkriva fizikalnu adsorpciju anilina koja se odvija najvjerojatnije ugradnjom molekula anilina između slojeva GO i vjerojatno je potpomognuta  $\pi$ - $\pi$  interakcijama između aromatske jezgre anilina i konjugirane  $\pi$  strukture grafena.

Oksidacija anilina i nastajanje njegovih produkata u kiselom mediju praćeno je i elektrokemijskom kvarc-kristalnom nanovagom. Rezultati su dani kao promjena mase elektroda s potencijalom kroz više ciklusa promjene potencijala (slika 7).

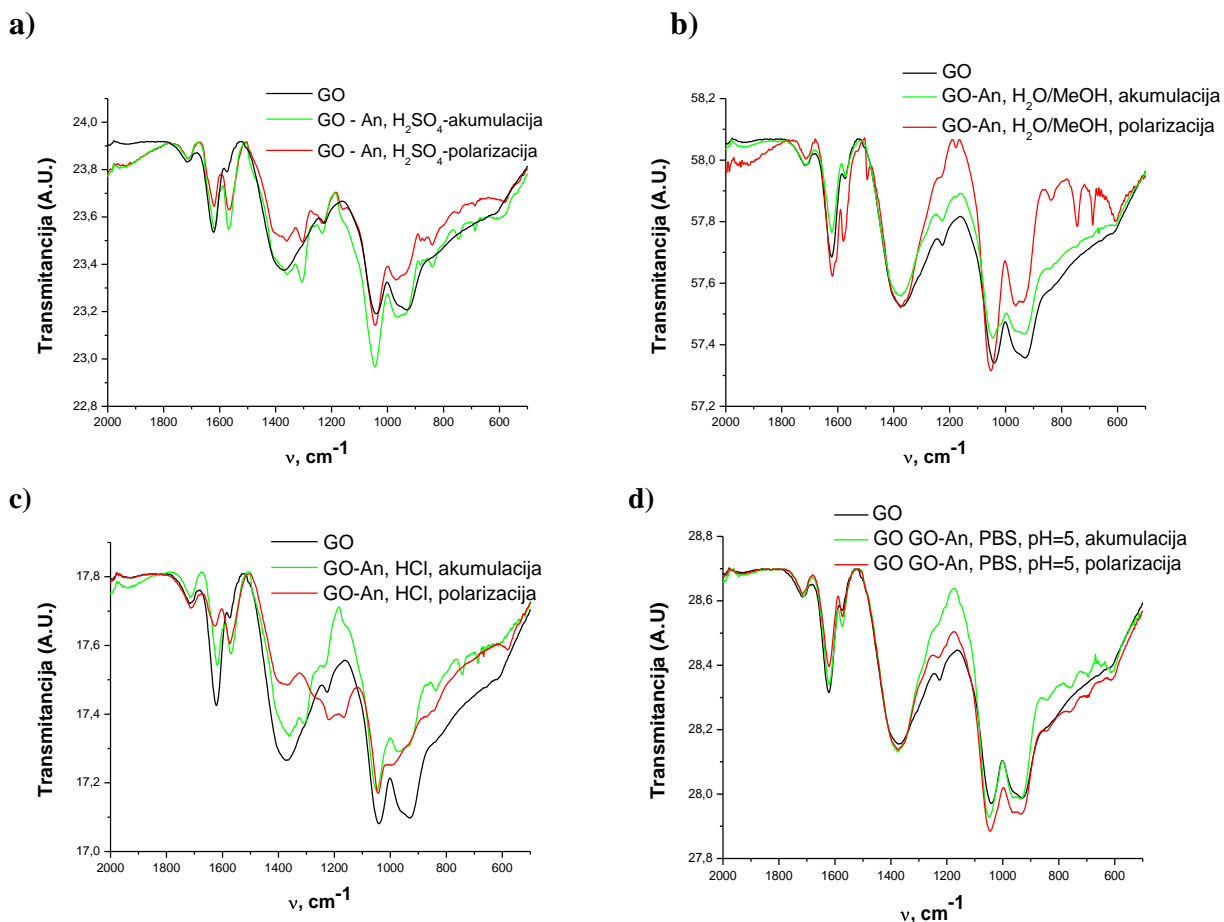


**Slika 7.** Prikaz promjene mase u ovisnosti o potencijalu za elektrodu koja je inkubirana anilinom u sulfatnom kiselom mediju

Masa elektrode opada za vrijeme oksidacije i raste za vrijeme redukcije što se može objasniti otpuštanjem/primanjem protona za vrijeme reakcije. Oksidacijski procesi molekula temeljenih na anilinu otpuštaju protone koji izlaze iz sloja što je praćeno i izlaskom odgovarajućeg broja molekula vode u hidratacijskoj ljuski protona. Međutim, ukupna masa elektrode opada s brojem ciklusa jer su produkti koji nastaju topljivi.

Usporedbom FTIR spektra za GO elektrodu, elektrodu GO s akumuliranim anilinom i elektrodu nakon 25 ciklusa promjene potencijala mogu se donijeti zaključci o strukturi materijala na elektrodi. U slučaju GO široki apsorpcijski maksimum iznad  $3000\text{ cm}^{-1}$  rezultat je rastezних vibracija hidroksilne skupine (-OH) što ujedno dokazuje njezinu prisutnost. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za fenole, alkohole i vodu i najčešće se javlja u području od  $3000$  do  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Slabo izražena vrpca oko  $1720\text{ cm}^{-1}$  odgovara rastezним vibracijama karbonilne skupine (-C=O). Maksimumi oko  $1600\text{ cm}^{-1}$  karakteristični su za rastezne vibracije nesimetričnih C=C veza [13]. Rastezne vibracije -C-O veza uzrokuju apsorpcijske maksimume u obliku dubleta u području  $950$ - $1260\text{ cm}^{-1}$ . Karakteristične vrpce za -C-O skupinu ukazuju na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO. Vrpca na  $1380\text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za etere. Dobivene vrpce ukazuju da su unutar grafenske strukture zastupljene kisikove funkcionalne skupine i u suglasnosti su s rezultatima dobivenim XPS spektroskopijom [12].





**Slika 8.** Rezultati FTIR spektroskopije GO i GO/An elektroda prije i nakon ispitivanja cikličkom voltametrijom; a) akumulacija u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) akumulacija u H<sub>2</sub>O/MeOH c) akumulacija u HCl i d) akumulacija u PBS uz pH=5

Spektar elektrode GO nakon modifikacije pokazuje dodatne vrpce što se može povezati s formiranjem polimernih ili oligomernih struktura nastalih iz molekula anilina. U slučaju kad je akumulacija anilina provedena iz kiseline otopine registrirana je vrpca s maksimumom kod 1560 cm<sup>-1</sup> što odgovara C-N vibraciji kod kinoidne polianilinske strukture, vrpca kod 1260 cm<sup>-1</sup> odgovara C-N vibracijama za benzoidni prsten, kod 1159 cm<sup>-1</sup> i 835 cm<sup>-1</sup> odgovara C-H vibracijama te vrpce kod 743 cm<sup>-1</sup> i 686 cm<sup>-1</sup> odgovaraju deformaciji aromatskog prstena polianilina. S obzirom da su navedene vrpce karakteristične za polianilin i nisu zabilježene u spektru GO može se zaključiti da je u slučaju akumulacije anilina iz kiselih otopina došlo do kemijske reakcije između GO i anilina pri čemu je nastao polianilin ili njegov oligomer. Nakon što je elektroda modificirana polarizacijom tijekom 25 ciklusa promjene potencijala u kiselom mediju dobiveni spektri ostaju slični spektrima nakon akumulacije pa se može zaključiti da su slični produkti prisutni na elektrodi nakon akumulacije i nakon polarizacije.

Akumulacija anilina u otopini pufera nije rezultirala promjenama u strukturi GO, a isto tako do promjene nije došlo ni tijekom naknadne polarizacije što navodi na zaključak da elektrodu nije moguće modificirati u spomenutoj otopini.

Kada je isti postupak proveden u smjesi metanol/voda, tijekom akumulacije nije došlo do značajnijih promjena u strukturi GO no tijekom naknadne polarizacije ove elektrode u kiselini javljaju se vrpce karakteristične za polianilin. U ovom slučaju je izražena i vrpca pri 1496 cm<sup>-1</sup> koja odgovara C-N vibracijama benzoidnog prstena polianilina. Stoga se može zaključiti da tijekom akumulacije nije došlo do oksidacije anilina već samo do fizikalne adsorpcije anilina na strukturu GO. Do oksidacije monomera dolazi tek nakon polarizacije elektrode u kiseloj otopini.



Dosadašnja istraživanja su pokazala da odnos vrpce pri 1620 i 1715  $\text{cm}^{-1}$  može ukazati na stupanj redukcije GO [14]. Naime prilikom redukcije GO smanjuje se intenzitet vrpce pri 1620  $\text{cm}^{-1}$  u usporedbi s intenzitetom vrpce kod 1715  $\text{cm}^{-1}$  što je povezano s uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina. Odnos navedenih vrpce dobiven u raznim otopinama ukazuje da u kiselom mediju dolazi do redukcije GO s anilinom dok u otopini metanola nisu zabilježene promjene koje bi mogle ukazati na njihovu međusobnu reakciju. S obzirom da je prisustvo oligomernih i polimernih struktura za otopinu metanola zabilježeno tek nakon polarizacije elektrode očito je da tijekom akumulacije anilina u otopini metanola dolazi do fizikalne adsorpcije anilina na površinu GO. Adsorbirani anilin tijekom polarizacije se oksidira pri čemu nastaje ili polimerna ili oligomerna struktura.

#### 4. ZAKLJUČCI

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- anilin se veže kemijski preko kisika na GO,
- oksidacijom monomera vezanih za GO moguće je dobiti nove makromolekularne spojeve,
- oksidacijom anilina nastaju polimerni lanci,
- sa stajališta primjene dobivenih materijala u superkondenzatorima, modificirani GO pokazuje bolja svojstva od nemodificiranog GO što je vidljivo iz većih vrijednosti struja po jedinici mase materijala kao i iz reverzibilnijeg izgleda dobivenog cikličkog voltamograma.

#### Zahvala

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta „Elektrokemijski superkondenzator visoke snage i velikog sadržaja energije za primjenu u električnim vozilima“ (IP-11-1013-8825) financiranom od Hrvatske zaklade za znanost.

#### 5. LITERATURA

- [1] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 228–240.
- [2] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.* 11 (2012) 6027–6053.
- [3] H. Y. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, 287 (1998) 53–56.
- [4] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer-Verlag London, London, 2014, 1-6.
- [5] Y. Liu, R. Deng, Z. Wang, H. Liu, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 13619–13624.
- [6] Q. Zhang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 95–100.
- [7] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1158–1161.
- [8] E. Coşkun, E. A. Zaragoza-Contreras, H. J. Salavagione, *Carbon*, 50 (2012) 2235–2243.
- [9] Y. Shao, M. F. El-Kady, L. J. Wang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, M. F. Mousaviae, R. B. Kaner, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 3639–3665.
- [10] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, J. Wu, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 1392–1401.
- [11] S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 2592-2594.
- [12] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Electrochim. Acta*, 193 (2016) 311–320.
- [13] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH / Kemija u industriji, Zagreb, 1982.
- [14] M. Xu, J. Chai, N. Hu, Y. Wang, X. Huang, H. Wei, Z. Yang, Y. Zhang, *Nanotechnology*, 25 (2014) 1–8.