

UNIVERZITET U BEOGRADU

FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Dalibor Karačić

**EFEKAT TEMPERATURE I KONCENTRACIJE
RASTVORA HLORIDA ALKALNIH METALA
NA ELEKTROHEMIJSKU REDUKCIJU I
KAPACITIVNOST GRAFEN OKSIDA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dalibor Karačić

**TEMPERATURE AND CONCENTRATION
EFFECT OF ALKALINE METAL CHLORIDE
SOLUTIONS ON ELECTROCHEMICAL
REDUCTION AND CAPACITANCE OF
GRAPHENE OXIDE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2022.

Mentori:

Dr Igor Pašti, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Sanjin Gutić, vanredni profesor

Univerzitet u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet

Članovi Komisije:

Dr Nemanja Gavrilov, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Ivana Stojković-Simatović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Institut Vinča

Dr Uroš Lačnjevac, viši naučni saradnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Za uspješno vođstvo kroz težak i čaroban put nauke gde su mi kao svetionici osvetljavali put, neizmerno se zahvaljujem mentorima dr Igoru Paštiju, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju i dr Sanjinu Gutiću, venrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu. Također se želim zahvaliti institucijama na kojima sam radio eksperimentalna i teorijska istraživanja ove disertacije, a to su laboratorije Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i Prirodno-matematičkom fakultetu u Sarajevu, Katedra za fizičku hemiju. Naravno, bilo bi nezahvalno ne uputiti veliku zahvalnicu za neizmernu podršku osoblju ovih institucija i njihovom strpljenju za moje konstantno dosađivanje. Na kraju za svu podršku kroz život koju sam dobivao od njih neizmerno se zahvaljujem svojim roditeljima Tomislavu i Milanki, sestrama Aniti i Azri i bratu Nedžadu.

Mom bratu Nedžad

Rezime

Elektrohemijska redukcija tankoslojnih filmova grafen oksida (GO) u rastvorima hlorida alkalnih metala se dešava na negativnijim potencijalima u odnosu na rastvore hlorida zemnoalkalnih metala. Kapacitivnost se značajno povećava usled redukcije i E_{red} maksimuma kapacitivnosti zavisi od sastava elektrolita. Elektrohemijskom redukcijom dobijene su maksimalne kapacitivnosti u rasponu od 65-130 F/g, a kapacitivnost je afektirana prisustvom Vulcan XC-72R (provodljivog polimera) u tankom filmu GO. Bitno je naglasiti da je elektrohemijska redukcija u LiCl i KCl brz proces sa relativno niskom energijom aktivacije (ispod 30 kJ mol^{-1}), da se proces odvija lokalizovano i da brzina zavisi od aglomeracije funkcionalnih grupa na bazalnoj ravni. Zavisnost procesa je definisana prirodom inertnog elektrolita. Pošto inertni elektrolit menja energiju aktivacije redukcionog procesa, a i sama priroda elektrolita se menja sa promenom temperature i koncentracije (opisano u literaturnom pregledu ovog poglavlja), može se napraviti hipotetska korelacija uticaja promene hidratacione sfere na proces redukcije. Povećanjem temperature i koncentracije dolazi do značajnog pomeranja pikova redukcije ka pozitivnijim potencijalima. Temperature i koncentracione promene utiču na smanjenje hidratacionih radijusa, što verovatno menja energiju aktivacije procesa redukcije kiseoničnih funkcionalnih grupa, što može imati efekat na olakšanu redukciju i različitu kapacitivnost u zavisnosti od slučaja. Na elektrohemijsku redukciju GO utiče promena sadržaja vode u smesama rastvarača (DMSO/voda, DMF/voda, MeCN/voda), koji sadržavaju inertni elektrolit (0.005 M LiClO₄). Priroda rastvarača koji su pomešani sa vodom utiču na pH vrednosti rastvora, a to za posledicu ima olakšanu ili otežanu redukciju grafen oksida.

Ključne reči: ugljenični nanomaterijali, funkcionalizovani grafeni, elektrohemijski kondenzatori.

Naučna oblast: fizička hemija

Uža naučna oblast: fizička hemija – elektrohemija, fizička hemija materijala

UDK broj: 544.6:537.3

Abstract

Graphene oxide (GO) electrochemical reduction in alkali chloride aqueous solutions is occurring at more negative reduction potentials compared to earth alkaline chloride aqueous solutions. Capacitance is significantly increased after electrochemical reduction and maximum capacitance is directly affected by electrolyte present in solution, and presence of Nafion (conductive polymer). Capacitances obtained after electrochemical reduction were in range 65-130 F/g. Increase of temperature and concentration of inert electrolyte affects graphene oxide reduction where reduction peak potentials shifts to more positive potential values. It is important to point out that the electrochemical reduction in LiCl and KCl solutions is fast process with relative low activation energy (below 30 kJ mol^{-1}). Also reduction occurs locally and rate depends on agglomeration of oxygen functionalities on basal plane. Effect related to reduction of GO under combined temperature/concentration conditions most likely affects hydration radius of ions making variations in reduction in a sense of changing activation energy of process. Different water content in mixtures containing polar aprotic solvents (DMSO/voda, DMF/voda, MeCN/voda) containing (0.005 M LiClO_4) inert electrolyte affects pH value of solutions which eventually makes electrochemical reduction of graphene oxide harder (higher pH) or easier (lower pH).

Keywords: carbon nanomaterials, functionalized graphenes, pseudocapacitors.

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical Chemistry – Electrochemistry, Physical Chemistry of Materials.

UDC number: 544.6:537.3

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. PREDMETI I CILJEVI ISTRAŽIVANJA	2
1.2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....	2
1.3. OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI.....	5
2. OPŠTI DEO	6
2.1. DVOJNI ELEKTRIČNI SLOJ - KAPACITIVNOST I PSEUDOKAPACITIVNOST.....	8
2.1.1. Kapacitivnost i struktura materijala - mikropore.....	9
2.1.2. Pseudokapacitivnost	10
2.2.UGLJENIČNI MATERIJALI I NJIHOVA PRIMENA U ELEKTROHEMIJSKIM SISTEMIMA ZA SKLADIŠTENJE ENERGIJE	12
2.2.1. Opšte osobine grafenskih materijala.....	13
3. ELEKTROHEMIJSKA REDUKCIJA U RASTVORIMA ALKALNIH I ZEMNOALKALNIH HLORIDA	15
3.1. PREGLED LITERATURE	15
3.2. EKSPERIMENTALNI DEO	15
3.2.1. Merenje redukcionih potencijala i kapacitivnosti u rastvorima alkalnih i zemnoalkalnih hlorida.....	15
3.2.2. Proračuni.....	15
3.3. REZULTATI I DISKUSIJA	16
4. OBNAVLJANJE PROVODLJIVOSTI	21
4.1. PREGLED LITERATURE	21
4.2. EKSPERIMENTALNI DEO	22
4.2.1. Elektrohemijaska redukcija tankih GO filmova.....	22
4.2.2. <i>In situ</i> merenje otpora u toku redukcije tankog GO filma.....	22
4.2.3. SEM, Ramanska spektroskopija i AFM karakterizacija redukovanih GO filmova	23
4.2.4. Teoretski račun	24
4.3. REZULTATI I DISKUSIJA	24
4.3.1. Elektrohemijaska redukcija GO filmova-pregled i energija aktivacije	24
4.3.2. Bočna provodljivost i redukcija GO filmova	26
4.3.3. Redukcija i transferzalna provodljivost elektrohemijaski redukovanih filmova	31
4.3.4. Teoretsko modelovanje GO redukcije.....	33
5. ELEKTROHEMIJSKA REDUKCIJA GRAFEN OKSIDA KROZ PRIZMU PROMENE HIDRATAZIONE SFERE	36
5.1. PREGLED LITERATURE	36
5.2. EKSPERIMENTALNI DEO	38

5.2.1. Merenje uticaj različiti koncentracija i temperature rastvora alkalnih hlorida na redukciju GO	38
5.3. REZULTATI I DISKUSIJA	39
6. VEZA IZMEĐU UDELA VODE I ELEKTROHEMIJSKE REDUKCIJE GRAFEN OKSIDA U POLARNIM APROTIČNIM RASTVARAČIMA	42
6.1. PREGLED LITERATURE	42
6.2. EKSPERIMENTALNI DEO	42
6.2.1. Merenje uticaja prisustva vode u aprotičnim polarni rastvaračima na redukciju GO	42
6.2.2. Referentna elektroda.....	43
6.3. REZULTATI I DISKUSIJA	44
6.3.1. GO redukcija u smesi DMSO/voda	44
6.3.2. GO redukcija u smesi DMF/voda	47
6.3.3. GO redukcija u smesi MeCN/voda.....	50
7. ZAKLJUČAK.....	55
8. LITERATURA	57
BIOGRAFIJA.....	69
IZJAVA O AUTORSTVU.....	70
IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA	71
IZJAVA O KORIŠĆENJU	72

1. UVOD

Otkad je otkriven, grafen je našao mnogobrojne primene u različitim naučnim i tehnološkim oblastima kao što su skladištenje i konverzija energije, biomedicinsko inženjstvo, elektronika, senzori, primena u svemirskom programu i dr. [1]. Grafenski materijali su u današnje vreme naširoko prepoznati u svetu nauke kao obećavajući materijali za višenamensku upotrebu pogotovo u elektronskim uređajima kao što su baterije, superkondenzatori, senzori, solarne ćelije itd. [2–9]. Razlog zbog kojeg su ovi materijali našli široku upotrebu leži u njihovim fizičkim osobinama. Veliki broj postojećih publikacija idealizuju grafensku plohu (beskonačnu dvodimenzionalnu ravan koja se sastoji od heksagona ugljikovih atoma) a determinanta koja određuje ta svojstva su velika specifična površina, dobra mehanička svojstva [1]. Ove se konstatacije mogu smatrati preterivanjem jer idealni grafen praktično ne postoji. Velike grafenske strukture bi imale slabije performanse u elektrohemijским sistemima zbog malog relativnog doprinosa efekata na rubovima i ne bi bile adekvatne za primenu u nekim tehnologijama, kao što je elektrohemijška konverzija i skladištenje energije [10]. Ovo stajalište je našlo uporište u činjenici da grafenski bridovi u odnosu na bazalnu ravan pokazuju do četiri puta veću kapacitivnost koja je povezana sa naelektrisanjem dvostrukog sloja kao i veće brzine prenosa elektrona i relativno umerenu elektrokatalitičku aktivnost u zavisnosti od reakcije [11]. Za većinu elektrohemijških uređaja karakteristike savršenog grafena (sa velikom specifičnom površinom i visokom električnom provodljivošću) sa značajnim brojem strukturnih nesavršenosti uz prisustvo hemijski aktivnih mjesta (funktionalnih grupa) [12–14] su poželjne. Njihova poroznost, velika aktivna površina, električna i termalna provodljivost, mogućnost skladištenja naelektrisanja, čvrstoća ih čine poželjnim industrijskim materijalima [15,16]. Zbog poteškoća u procesu eksfolijacije grafita u grafen, grafen oksid (GO) postaje dobar kandidat kao polazni materijal za različite svrhe. Grafen oksid se vrlo lako može proizvesti u velikoj količini [17]. Grafenska struktura (sp^2 hibridizovani ugljikovi atomi koji su kovalentno povezani čineći kontinuiranu površinu koja se sastoji od šestočlanih prstenove heksagonskog oblika) se donekle može obnoviti u procesu redukcije GO. Obnova grafenske površine (sp^2 hibridizovanog sistema) uslovljava pojavu nekih fizičkih karakteristika kao što su hidrofobnost, provodljivost [9] i u određenom smislu uzrokuje povećanje kapacitivnosti [18].

Svedočimo značajnom porastu spoznaje o grafenu i grafenske materijalima, kao i potrebi za razvojem novih tehnologija za jeftinu i industrijski skalabilnu proizvodnju različitih nanostrukture baziranih na grafenu [19,20]. Naučna znatiželja nije jedina zaslužna za razvoj ovih materijala već potreba i moguća potencijalna upotreba ovih materijala skoro u svim oblastima moderne nauke i tehnologije. Jedinstvena svojstva materijala koji se baziraju na grafenu koja su značajna u skladištenju i pretvorbi energije su već poznata i koriste se u različitim sistemima [14,21,22]. Među svim različitim metodama proizvodnje grafena, mokra metoda omogućava jeftinu proizvodnju većih količina grafena „niskog kvaliteta“ [23]. Sa elektrohemijškog stanovišta grafen „niskog kvaliteta“ je najzanimljiviji jer se na grafenskoj bazalnoj ravni odvijaju procesi značajni za primenu u elektrohemijским sistemima, aktivna mesta kod ovakvih materijala su vakancije i funkcionalne grupe. Što se tiče skladištenja naelektrisanja od strane grafenskih materijala, prihvaćeno je da kiseonične i azotne funkcionalne grupe [22,24–27] doprinose kapacitivnosti kroz pseudokapacitivne procese. Nedavni radovi su pokušali opisati preciznu modifikaciju grafenskih materijala uvođenjem, uklanjanjem, agregacijom funkcionalnih grupa, kao i fizičkim stvaranje defekata na grafenskoj ravni (npr. korištenje ultrazvuka) grafena i grafen oksida (GO) s ciljem da se precizno prilagode fizička, hemijska i elektrohemijška svojstva [26,28–31]. Među različitim predloženim metodama, elektrohemijška redukcija GO se čini kao najprihvatljiviji pristup zbog jednostavne manipulacije redukcionog procesa kroz kontrolu potencijala i vremena redukcije, skalabilnosti i smanjenja upotrebe toksičnih agenasa [32–35].

Neredukovani GO pokazuje jako malu provodljivost, tj. ima jako veliki otpor prvenstveno zbog specifične elektronske strukture sistema gdje je većina ugljenikovih atoma sp^3 hibridizovana, što smanjuje količinu slobodnih elektrona, a ovakva struktura je posljedica visokog stepena

oksidovanosti [36,37] i značajno je istaći da neredukovani GO podleže ireverzibilnoj elektrohemijskoj redukciji. Metoda elektrohemijske redukcije ne omogućava obnavljanje grafenske površine. Međutim nakon procesa redukcije, na površini i dalje zaostaje određeni broj kiseoničnih funkcionalnih grupa [38], potpuno obnavljanje grafenske površine u toku elektrohemijske redukcije je vrlo malo verovatno. Precizno kontrolisanje stehiometrije na površini GO elektrohemijском redukcijom je teško izvodiv proces.

Teoretska razmatranja međudelovanja alkalnih metala sa kiseoničnim funkcionalnim grupama su pokazala da se preneseno naelektrisanje sa metalnog atoma lokalizuje u blizini kiseoničnih funkcionalnih grupa koje reaguju sa metalnim atomom [25]. To omogućava lakšu redukciju kiseoničnih grupa i njihovo lakše uklanjanje s bazalne površine što je pokazano u radu Karačić i dr. [18] preko DFT računa gdje je energija interakcije za alkalne i zemnoalkalne jone kvantifikovana kao adsorpciona energija E_{ads} . Iz rezultata je zaključeno da joni koji imaju manje naelektrisanje, koji su veći i udaljeniji (mogući efekat hidrataciona sfere) od kiseonika iz kiseoničnih grupa slabije lokalizuju naelektrisanje u kiseoničnim funkcionalnim grupama. To uzrokuje otežano skidanje funkcionalnih grupa u toku potenciodinamičke redukcije GO i potencijali redukcije su negativniji.

Procesi elektrohemijskih redukcija se mogu odvijati unutar filmova ili na granicama čvrsto-tečnih faza [38]. U tečne faze ovih sistema se ubrajaju: vodeni rastvori elektrolita [18,38–40], eutektnični rastopi [41], jonske tečnosti [42] i rastvori organskih rastvarača i elektrolita. [15,43]

1.1. PREDMETI I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Ovaj rad će istražiti uticaj katjona alkalnih (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ i Cs^+) i zemljoalkalnih (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+}) metala na elektrohemijšku redukciju GO filma. Ovi metali imaju vrlo niske standardne redoks potencijale i njihovi katjoni ne mogu biti redukovni u vodenim rastvorima. Cilj je ispitati u kojoj meri inertni elektrolit koji sadrži ove jone utiče na redukciju GO i kako se to odražava na kapacitivna svojstva redukovanog grafen oksida rGO.

Također će se ispitati efekat promene koncentracije i temperature na redukciju i kapacitivnost GO i ustanoviće se termodnamika i kinetika procesa.

Ustanoviće se i uticaj različitih smesa polarnih aprotičnih rastvarača i vode na elektrohemijšku redukciju grafen oksida, a cilj bi bio da se odredi u kojoj meri različite smese rastvarača utiču na proces redukcije, na kinetiku i termodinamičke procese i u kojoj meri se menja površinska struktura GO.

1.2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom radu je ispitivan materijal grafen oksid (Graphenea, Spain). Metode koje su korištene za karakterizaciju materijal su infracrvena spektroskopija sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR) i ramanska spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija rendgeno difrakcija, s24 merenje otpora i skenirajuća mikroskopija sila (C-AFM).

Tehnika infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR) se pokazala efikasnijom u odnosu na klasičnu skenirajuću infracrvenu spektroskopiju, vreme snimanja je dosta kraće, a to uzrokuje smanjenje šuma signala. Ova karakteristika FTIR-a omogućava praćenje elektrohemijskih reakcija na površini elektrode in-situ. FTIR se zasniva na matematičkoj obradi polihromatskog zračenja i prikazivanju monohromatske komponente u vidu spektra frekvencija-intenzitet. Nedestruktivna je tehnika za snimanje grafenskih materijala. FTIR omogućava kvalitativno i kvantitativno utvrđivanje sadržaja funkcionalnih grupa na grafenskoj površini.

Princip rada ramanske spektroskopije se zasniva na merenju promene frekvencije upadne monohromatske laserske svetlosti do koje dolazi usled rasejavanja, odnosno apsorpcije upadnog fotona i naknadne emisije fotona sa izmenjenom frekvencijom (Ramanov efekat). Iz ovog efekta se mogu izvući podaci o vibracionim, rotacionim i ostalim niskofrekventnim prelazima u molekulama. Također je kao i FTIR brza i nedestruktivna metoda. Grafenski spektar grafena daje karakteristične trake na sledećim vrednostima talasnog broja pri pobuđivanju sa leserskim zračenjem talasne dužine 514 nm: 1350 cm^{-1} (D-traka), 1580 cm^{-1} (G-traka) i 2700 cm^{-1} (2D-traka). Informacije koje pruža ova metoda govore o debljini, o defektima, o orijentaciji slojeva, o ivičnim ravnima, o prisutnim dopantima, naprezanju i termalnoj provodljivosti grafena [44].

Analiza rendgenskom difrakcijom je jedna vrlo moćna tehnika za strukturnu analizu. Omogućava analizu kristalne strukture, razmak između atomskih slojeva i broja slojeva čvrstog materijala. Referentni materijal za određivanje udaljenosti kristalne strukture i grafenskih slojeva grafen oksida je grafit oksid. Rendgenska difrakcija daje jako korisne informacije nakon redukcije grafen oksida kao što je smanjenja međuslojnih razmaka, a to daje važan podatak u određivanju stepena grafitizacije i pojavi pilarenja grafena [32].

Još jedna metoda koja je korišćena u ovom radu pri karakterizacije grafen oksida je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka. Podaci koji se dobiju su vezani za morfologiju površine i njen elementarni sastav. Princip rada je baziran na bombardovanju uzorka elektronima visoke energije nakon čega materijal emituje snop pobuđenih niskoenergetskih sekundarnih elektrona i taj snop se zatim analizira. Dobiju se mikrografije jako visoke rezolucije. U dubljim delovima uzorka deo elektrona se elastično rasejava i dobija se slika lošijeg kvaliteta, ali je dovoljna za određivanje područja različitog elementarnog sastava. Ovi elektroni iz dubljeg područja se zovu povratno rasejanim elektronima. Još se dešava emisija rendgenskih zraka usled interakcije snopa i materijala. One su posledica relaksacije atoma i te zrake su korisne za utvrđivanje elementarnog sastava.

Što se tiče elektrohemijskog ispitivanja uzoraka, korištene su sljedeće metode: linearna i ciklična voltametrija, hronoamperometrija.

Metoda ciklične voltametrije je jako značajna u određivanju procesa i karakteristika grafen oksida. Omogućava određivanje specifične kapacitivnosti i daje uvid u kapacitivna svojstva grafenskih materijala. S njom se može pratiti termodinamički i kinetički aspekt reverzibilnih i ireverzibilnih procesa na grafenskim materijalima. Merenja se rade u troelektrodnom sistemu, gde se uzorak koji je nanešen na radnu elektrodu podvrgava promeni potencijala u određenom rasponu pri definisanoj brzini promene (potenciodinamička metoda). Potencijal se iskazuje u odnosu na referentnu elektrodu (definisani potencijal), kroz referentnu elektrodu ne protiče struja, a to se rešava uvođenjem pomoćne elektrode koja zatvara strujno kolo. Prikaz merenja je iskazan kao zavisnost struje od potencijala (mora se navesti brzine polarizacije).

Potenciostatička metoda koja se koristila u ovom radu za kontrolisanu modifikaciju materijala je hronoamperometrija. Ova metode se može koristiti i za ispitivanje svojstava materijala. Rezultat se prikazuje kao zavisnost promene struje u toku vremena pri zadatom potencijalu radne elektrode.

Za teoretski deo analize i proračuna vezanih za interakciju grafen oksida i elektrolita korišćena je teorije funkcionala gustine (idealna za procenu strukture i hemizama u kondenzovanim sistemima gde se za procenu koristi funkcional elektronske gustoće).

Sistem s 24 merenja otpora predstavlja ekvivalentno kolo koje se sastoji od vodljivog polimera (u našem slučaju rGO) i četverotrakaste savijene zlatne elektrode. Istosmerna struja prolazi kroz naznačeni otpor i R2 (koji je zbir masenog i dva kontaktna otpora) je određen iz izmerene struje i primenjenog niskonaponskog pulsa V2. Maseni otpor između dve unutrašnje elektrode je označen kao R4 i određuje se iz vrednosti struje koja prolazi kroz film i vrednosti pada napona V1 koji je izmeren sa visokoimpedancijskim voltmetrom. Presavijena struktura povećava dužinu merenja na

kompaktnom području i smanjuje mereni otpor, što je od značaja za niskoprovodljive filmove. Da bi se kontrolisalo oksidacijsko stanje GO, uključen je izvor programiranog potencijala između elektrode „Source low“ i rastvor Ag/AgCl elektrode. Optička i SEM mikroskopija rešava dimenzione kaakteristike ispitivanih delova uzorka na zlatnoj elektrodi [45].

Provodljiva skenirajuća mikroskopija sila (Atomic Force Microscopy C-AFM) je tip AFM koji snima tok struje na nano kontaktu vrh/uzorak i daje topografiju uzorka. Struktura C-AFM je vrlo slična standardnom AFM samo postoje tri razlike: (i) sonda mora biti provodljiva, (ii) izvor napona mora da obezbedi razliku u potencijalima između vrha i držača uzorka i (iii) pretpojačalo se koristi da konvertuje (analogni) strujni signal u (digitalnu) voltažu koju može da bude očitana od strane računara. U C-AFM eksperimentima, uzorak se obično fiksira na držač uzorka sa provodljivom trakom ili pastom. Korišćenje Faradejevog kaveza je također zgodno kod ovih merenja radi izolacije uzorka od bilo koje eksterne električne interferencije. Kada se nametne razlika potencijala između vrha i uzorka stvara se električno polje, koje uzrokuje ukupan protok struje od vrha kroz uzorak i obratno. To omogućava praćenje lokalnih električnih svojstava materijala na uzorku u nanometarskoj rezoluciji. Struje prikupljene sa C-AFM slede jednačinu (1.1), u kojoj je I ukupan strujni protok između nanokontakta vrh/uzorak, J je gustoća struje, a A_{eff} je efektivna emisione površina kroz koju elektroni mogu da protiču

$$I = J \times A_{eff} \quad (1.1.)$$

Vrednost J prvenstveno zavisi od provodljivosti sistema vrh/uzorak i primenjenog potencijala između njih i pod značajnim je uticajem unutrašnjih nehomogenosti u uzorku, kao što su fluktuacije debljine uzorka, lokalni defekti i dopiranje [46].

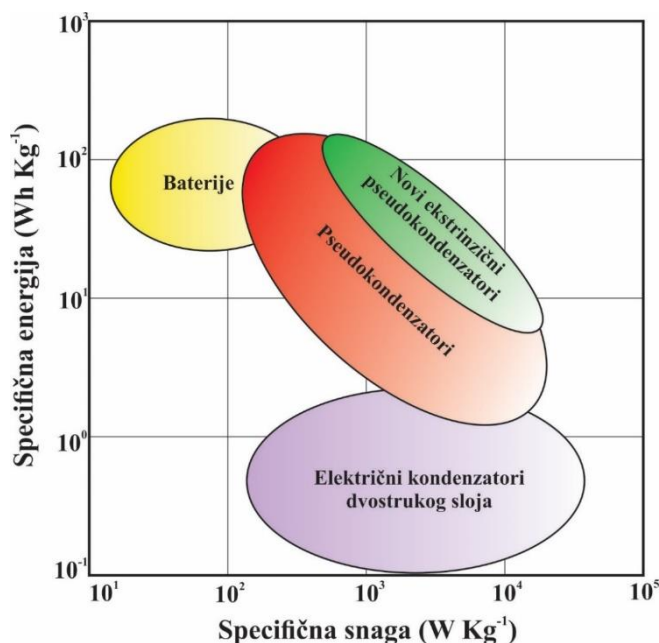
1.3. OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI

Na osnovu rezultata dobivenih tokom izrade disertacije, do momenta pisanja ovog teksta, objavljena su dva naučna rada i dva konferencijska saopštenja:

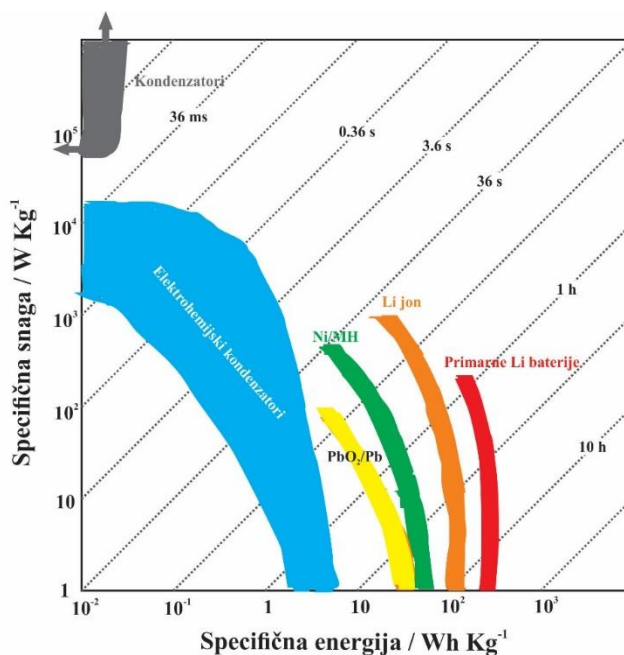
1. D. Karačić, S. Korać, A. S. Dobrota, I. A. Pašti, N. V. Skorodumova, S. J. Gutić, When supporting electrolyte matters - Tuning capacitive response of graphene oxide via electrochemical reduction in alkali and alkaline earth metal chlorides, *Electrochimica Acta* 297 (2019) 112-117.
2. D. Karačić, S. J. Gutić, B. Vasić, V. M. Mirsky, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I. A. Pašti, Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions – Restoration of conductivity, *Electrochimica Acta* 410 (2022) 140046.
3. Karačić, D., Korać, S., Pašti, I. A. and Gutić, S. J. (2018). Electrochemical control of the capacitive properties of reduced graphene oxide in aqueous electrolytes. Book of abstracts: 5. Dan elektrokemije and 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, 5.
4. Karačić, D., Korać, S., Pašti, I. A. Sačer, D. and Gutić, S. J. (2018), Alkali metal cations in electrochemical reduction of graphene oxide: effects on capacitive performance. Book of abstracts: 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 24-25.

2. OPŠTI DEO

Elektrohemijski sistemi za skladištenje energije su autonomni uređaji koji baziraju svoj rad na elektrohemijskim fenomenima koji daju električnu energiju u momentima kada električna mreža nije u stanju. S ovom spoznajom njihov aplikativni značaju u današnjem svetu je jako važan. Elektrohemijski fenomeni su fundamentalni procesi koji definišu kvalitetne karakteristike skladištenja i isporuke energije ovih sistema. Podela ovih sistema vrši na osnovu specifične energije koju mogu da skladište i snage koju mogu da isporuče tokom rada. Ove dve odrednice definišu dve vrste sistema za skladištenje energije, a to su baterije i elektrohemijski kondenzatori. Odnos specifične energije i snage sistema prikazan je Ragoneovom dijagramu na slici 2.1. i 2.2.



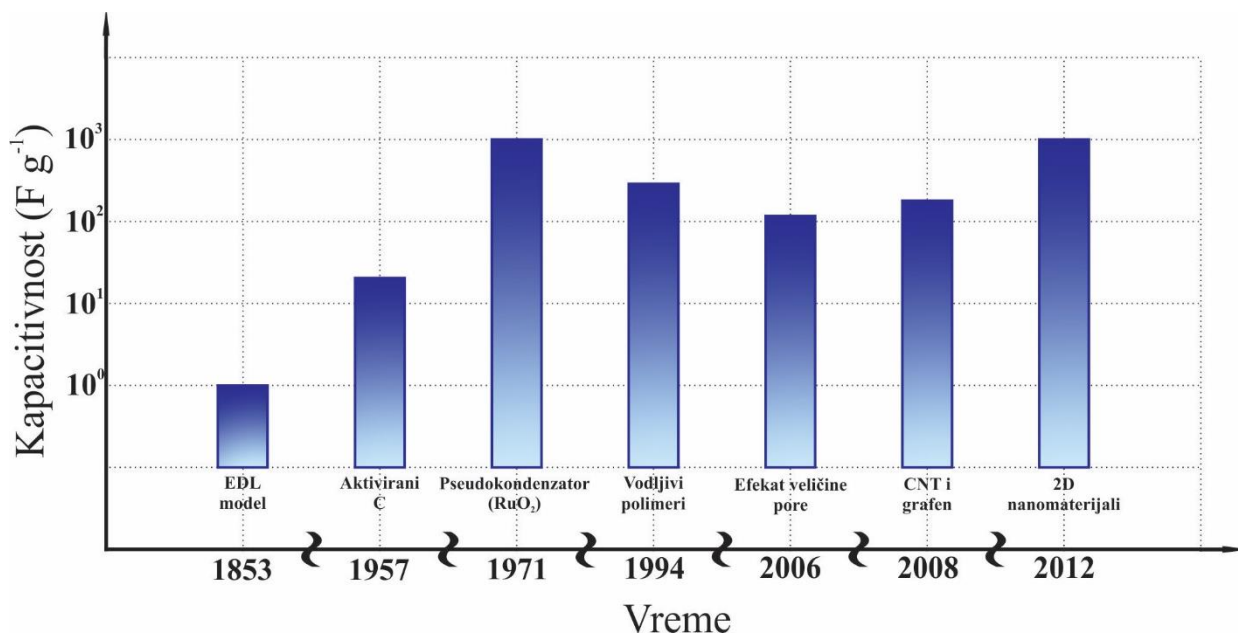
Slika 2.1. Ragoneov dijagram pokazuje odnos specifične snage i energije za različite sisteme za pohranu električne energije. (preuzeto i prilagođeno iz ref. [47] uz odobrenje od Wiley Advanced Energy Materials).



Slika 2.2. Odnos specifične snage i energije za različite sisteme za pohranu električne energije. Vremena na dijagramu predstavljaju vremensku konstantu sistema. (Preuzeto i prilagođeno iz ref. [48] uz odobrenje od Springer Nature, Nature Materials).

Na Ragoneovom dijagramu (slika 2.1) su prikazane razlike u snazi i energiji osnovnih izvora energije. Vidljivo je da elektrostatički kondenzatori imaju veću snagu u odnosu na baterija, ali zato imaju manje vrednosti energije. Drugi Ragoneov dijagram (slika 2.2) je nešto specifičniji i daje uvid u moderne baterije. Može se videti da moderni baterijski sistemi imaju izraženiju mogućnost skladištenja veće količine energije u odnosu na klasične baterije, ali opet imaju manju snagu u poređenju s elektrohemijским kondenzatorima. S obzirom na to da se u današnje vreme nastoji proizvesti sistem koji će imati obostrano veliku mogućnost pohrane energije i veliku specifičnu snagu, a pošto elektrohemijški kondenzatori imaju širok raspon vrednosti snage i relativno prihvatljiv raspon energije (mada značajno manji od baterije) kandidati su za taj naslov. Kod elektrohemijških kondenzatora, proces skladištenja i isporuke energije je vezan za mehanizam brzih procesa koji se odvijaju u dvojnog električnog sloju.

Generalno, mehanizmi procesa kod elektrohemijških sistema za skladištenje energije definišu odnos energije i snage. Kod baterija je mehanizam direktno vezan za transformaciju mase aktivnih materijala na elektrodama uz kompenzaciju negativnog naelektrisanja (elektrona) koji teku kroz spoljašnje strujno kolo. Elektrohemijški kondenzatori imaju drugačiji mehanizam, kod kojeg se skladištenje naelektrisanja odvija putem reverzibilne adsorpcije jona u dvojnog električnog sloju (Slika 2.3). Treba napomenuti da kod elektrohemijških kondenzatora u ukupnoj kapacitivnosti ulogu neće samo imati spomenuti reverzibilni proces, već će ukupna kapacitivnost biti značajno afektirana redoks procesima koji se dešavaju na funkcionalnim grupama (pseudokapacitivnost) koji se nalaze na elektrodnom materijalu. Pseudokapacitivnost je odlika superkondenzatora. Slika 2.3. prikazuje hronologiju razvoja superkondenzatora.



Slika 2.3. Shematska ilustracija hronologije značajnih otkrića vezanih za superkondenzatore. (preuzeto i prilagođeno iz ref. [47] uz odobrenje od Wiley Advanced Energy Materials).

Zašto baterije mogu da pohrane veću količinu energije u odnosu na kondenzatore? Kapacitet baterije zavisi od mase materijala elektroda i redoks procesi su raspšeni kroz celu masu, što implicira da ako je veća masa, biće veći kapacitet sistema. Baterije mogu da pohrane dosta naelektrisanja, ali je brzina te pohrane ograničena dinamičkim parametrima kao što je kinetika redoks procesa i difuzija elektrolita. Kod elektrohemijških kondenzatora, kapacitivnost je definisana specifičnom površinom materijala koji je dostupan elektrolitu. Razlog tome je što se na faznoj granici formira dvojni električni sloj u kojem se dešavaju procesi adsorpcije i desorpcije jona. Ono što sprečava kondenzatore u

ostvarivanju značajnije pohrane naelektrisanja jeste u najvećoj meri ograničena površina, međutim brzina adsorpcije/desorpcije uzrokuje brzo punjenje/praznjenje, a to definiše veliku specifičnu snagu kondenzatora. Još jedna značajna karakteristika koja razlikuje baterije od kondenzatora je stabilnost pri ponovljenim ciklusima punjenja/praznjenja [49]. Elektrojni materijali baterije prolaze kroz redoks transformaciju za razliku od kondenzatora (osim u slučaju kod superkondenzatora). U konačnici, i napon sistema određuje finalnu količinu energije koju ovi sistemi mogu isporučiti, a njega definiše upotrebljeni elektrolit. Mali napon razlaganja vode je uzročnik skladištenja manje količine energije u sistemima sa vodom u odnosu na sisteme koji sadrže organske rastvarače i jonske tečnosti, međutim vodeni sistemi zbog svoje veće provodljivosti imaju veću specifičnu snagu [50,51].

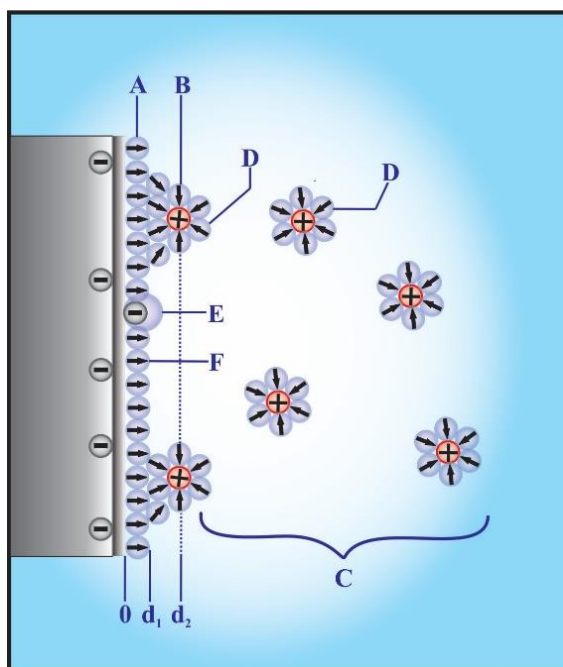
2.1. DVOJNI ELEKTRIČNI SLOJ - KAPACITIVNOST I PSEUDOKAPACITIVNOST

Da bi se bolje razumele pojave u dvojnog električnom sloju i njihova veza s kapacitivnošću u kondenzatorima, treba razumeti modele koji opisuju dvojni električni sloj i povući paralelu sa realnim dešavanjima na faznoj granici elektronski provodnik/elektrolit. Jedan od prvih modela dvostrukog električnog sloja za visoke koncentracije elektrolita dao je Helmholtz. Taj model je analogan svim slučajevima kondenzatora. Helmholtzov dvojni električni sloj sastoji se iz jona koji su čvrsto adsorbovani na površini provodnog materijala. Ploče kondenzatora po Helmholtzovom modelu čine površina čvrstog provodnika i površina koja prolazi kroz centar adsorbovanih jona. Ovaj model definiše zavisnost kapacitivnosti od dielektrične propustljivosti sredine, ϵ , i rastojanja između ploča δ_H (jednačina 2.1.). Helmholtz tvrdi da je kapacitivnost nezavisna od potencijala i koncentracije, a da je gustina površinskog naelektrisanja, σ , linearna funkcija potencijala, φ (jednačina 2.2.), što u realnim sistemima nije u potpunosti ispunjeno [45, 47, 48].

$$C_{DL} = \frac{\epsilon}{\delta_H} \quad (2.1.)$$

$$\sigma = C_{DL}\varphi \quad (2.2.)$$

S obzirom na to da Helmholtzov model nije mogao u potpunosti da opiše realan sistem, napravljene su korekcije. Novi modeli su obuhvatili uticaj koncentracije elektrolita, naelektrisanje elektrodne površine, promenu dielektrične propustljivosti rastvarača pod uticajem električnog polja jona, postojanje hidratacione sfere jona i njeno narušavanje usled adsorpcije jona, orijentaciju molekula. Gouy-Chapmanov, Sternov i Grahamov model su bili smernice da se definišu postavke dvostrukog električnog sloja, date kroz Bockris-Devanathan-Müllerov (BDM) model uz Parsonsove korekcije [52]. Po Devanathan-Müllerov (BDM) modelu, formira se kompaktni sloj orijentisanih molekula rastvarača i delimično desolvatisanih specifično adsorbovanih jona na površini čistog provodnika sa velikom gustinom naelektrisanja. Kroz centar adsorbovanih jona prolazi unutrašnja Helmholtzova ravan. Interakcije dipola molekula rastvarača i naelektrisane površine, uzrokuje opadanje permitivnosti rastvarača približavajući se limitirajućoj Maxwellovoj vrednosti u tom lokalnom delu u odnosu na permitivnost u ostatku rastvarača. Hemisorpcija uzrokuje gubljenje solvacionog sloja zbog oslobođenja energije u procesu. Sadržaj slojeva po ovom modelu je sljedeći: spoljašnja Helmholtzovu ravan (predstavlja adsorbovane jone sa svojim solvatnim omotačem), difuzni sloj (u ovom sloju koncentracija solvatisanih jona eksponencijalno opada sa razmakom od elektrode) (slika 2.4) [53–55].



Slika 2.4. Shematski prikaz dvostrukog sloja na elektrodi (BMD) model. A. Unutrašnja Helmholtzova ravan, d_1 , B. Vanjska Helmholtz ravan, d_2 , C. Difuzni sloj, D. Solvatisani joni (kationi) E. Specifično adsorbovani joni (redoks jon, koji doprinosi pseudokapacitivnosti), F. Molekule rastvarača.

Pomoću savremenog komputacionog modela koji je zasnovan na modifikovanoj Poisson-Boltzmanove (MPB) jednačini ustanovljen je relativni uticaj ključnih parametara na gravimetrijsku kapacitivnost koje prate sledeći niz: specifična površina > relativna permitivnost elektrolita > dijametar hidratisanog jona > koncentracija jona [56]. Model je realniji u odnosu na druge jer uzima nakupljanje solvatisanog naelektrisanja sa konačnim dimenzijama na površini materijala kao ograničavajući faktor za kapacitivnost, što nije slučaj u drugim modelima gde se naelektrisanja posmatraju kao tačkasta.

2.1.1. Kapacitivnost i struktura materijala - mikropore

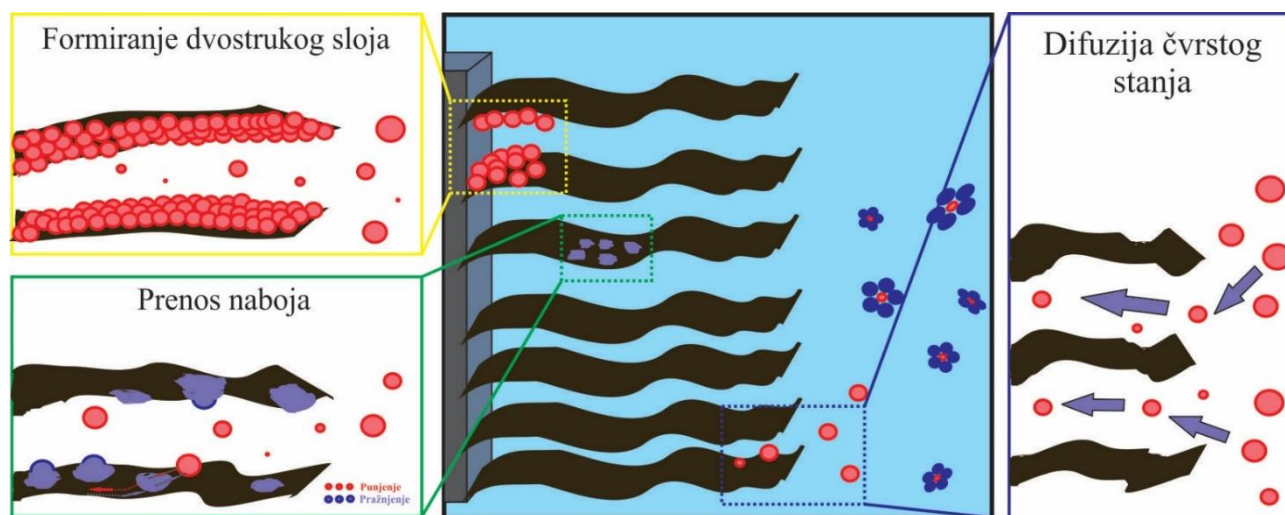
Da bi se shvatila dešavanja u vezi s kinetikom adsorpcijskih i desorpcijskih procesa, kao i efekti koji utiču na kapacitivnost materijala, potrebno je razmotriti strukturu elektrodnih materijala i solvatacionu prirodu jona i njihovo međudelovanje. Prvotna istraživanja ugljeničnih materijala koji su se koristili u kondenzatorima, ustanovila su da nema linearne zavisnosti između gravimetrijske kapacitivnosti i specifične površine, kao i da podešavanje veličine mezopora nema značajan uticaj na kapacitivnost [48]. Veličina mezopora od 2-5 nm smatrala se idealnom za postizanje maksimalne kapacitivnosti. Ova veličina pora je najčešće veća od veličine hidratisanih jona u rastvoru i samim tim njihov ulazak u mezopore je nesmetan.

Nova istraživanja na ovom polju su ipak utvrdila da modifikacija veličine mezopore i smanjivanje dimenzija pora ispod 1 nm (mikropore) uzrokuje porast specifične kapacitivnosti, iako je ta dimenzija ispod veličine solvatisnog jona [57–59]. Objašnjenje ovog ponašanja leži u mogućem narušavanju strukture solvatnog omotača jona (delimična desolvatacija ili promjena geometrije) u procesu migracije jona u mezopore ili mikropore [60–62]. Nakon ulaska ovakvog jona u strukturu ugljeničnog materijala, razmak između zidova i jona sa promenjenom solvatacionom sferom je manji, što uzrokuje povećanje specifičnog kapaciteta.

Model dvojnog električnog sloja u porama nije isti kao u slučaju dvojnog električnog sloja na površini ugljičnih materijala. U mikroporama joni su sabijeni, efektivno pokrivaju naelektrisanu površinu, što povećava efikasnost skladištenja naelektrisanja. To nije slučaj s površinskim jonima čija je interakcija sa naelektrisanom površinom zasjenjena sa susednim slojevima kontra jona [63,64]. Takođe, priroda materijala (struktura pora) bez obzira što je dimenzija pora 1 nm, utiče na desolvataciju jona [65]. U radu [66] je utvrđeno da geometrija pora mezopornih materijala (dužina i promer) ima uticaj na kapacitivnost dvostrukog sloja i na transport jona. Mehanizam transporta jona kroz materijale sa subnanometarskim porama se bazira na višestrukim površinskim adsorpcijama i desorpcijama, gde jon u svakom koraku gubi određeni broj molekula rastvarača iz solvatacione sfere i ponovo ih dobija u procesu desorpcije [67]. Korelacija velike kapacitivnosti i mikroporoznih materijala zaista postoji, međutim, postavljeni modeli koji opisuju ovu korelaciju se ne trebaju smatrati idealnim, jer pri njihovom formiranju postoje mnoge računsko-eksperimentalne zapreke [68].

2.1.2. Pseudokapacitivnost

Materijali koji daju linearni odziv količine uskladištenog naelektrisanja i potencijala ponašaju se kao kondenzatori [69]. Na njima se odigravaju jako brzi reverzibilni redoks procesi. Ovi brzi reverzibilni procesi odgovaraju faradejskim procesima kao u baterijama, a imaju jako brzi elektrohemijski odziv, što je karakteristika kondenzatora. Energija pohranjena kroz ovakve procese se zove pseudokapacitivnost, a uređaj se zove pseudokondenzator.



Slika 2.5. Shematska ilustracija ključnih elementarnih koraka u stvaranju pseudokapacitivnosti 2D nanomaterijala. (Preuzeto i prilagođeno iz ref. [47] uz odobrenje od Wiley Advanced Energy Materials).

Materijali koji pokazuju pseudokapacitivnost su: provodni polimeri, metalni oksidi, ugljeni materijali sa određenim funkcionalnim grupama koje podliježu ovim brzim procesima. Oni mogu imati veće vrednosti specifične kapacitivnosti nego materijali koji baziraju skladištenje energije na nefaradejskim procesima [70]. Pseudokapacitivnost može da ima značajan doprinos ukupnoj kapacitivnosti u funkcionaliziranim ugljeni materijalima. Na slici 2.5. su prikazani elementarni koraci u stvaranju pseudokapacitivnosti. Tabela 2.1. prikazuje vrednosti nekih 2D pseudokapacitivnih materijala.

Tabela 2.1. Kapacitivne performanse 2D materijala koji daju doprinos sa pseudokapacitivnošću. (preuzeto i prilagođeno iz ref. [47] uz odobrenje od Wiley Advanced Energy Materials).

Materijali	Kapacitivnost
Co₃O₄ nanoslojevi	1500 F g ⁻¹ pri 1 A g ⁻¹
α-Ni(OH)₂ nanoslojevi	4172.5 F g ⁻¹ pri 1 A g ⁻¹
NiO nanoslojevi	2236 F g ⁻¹ pri 0.5 A g ⁻¹
V₂O₅ nanoslojevi	408 F g ⁻¹ pri 1 A g ⁻¹
VOPO₄ nanoslojevi	154 mA h g ⁻¹ pri 0.1 C
Co₃O₄ nanoslojevi	1719 F g ⁻¹ pri 5 mV s ⁻¹
TiO₂(B) nanoslojevi	518 F g ⁻¹ pri 3.35 A g ⁻¹
β-Co(OH)₂ nanoslojevi	2028 F g ⁻¹ pri 5 A g ⁻¹
Ti₃C₂T_x	900 F cm ⁻³ pri 2 mV s ⁻¹
FeS₂	4200 mA h g ⁻¹ pri 4 A g ⁻¹
Ti₃C₂T_x/GO	435 F cm ⁻³ pri 2 mV s ⁻¹
WS₂-grafen	838 mA h g ⁻¹ pri 0.1 A g ⁻¹
MoS₂ nanoslojevi	700 F cm ⁻³ pri 5 mV s ⁻¹
Ti₂CT	175 mA h g ⁻¹ pri 20 mA g ⁻¹
T-Nb₂O₅	186.8 mA h g ⁻¹ pri 0.5 C
Fukcionalisani CNT	200 mA h g ⁻¹ pri 0.4 A g ⁻¹
Fukcionalisani CNT/grafen	135 mA h g ⁻¹ pri 0.1 A g ⁻¹
RGO film	165 mA h g ⁻¹ pri 0.05 A g ⁻¹

2.2. UGLJENIČNI MATERIJALI I NJIHOVA PRIMENA U ELEKTROHEMIJSKIM SISTEMIMA ZA SKLADIŠTENJE ENERGIJE

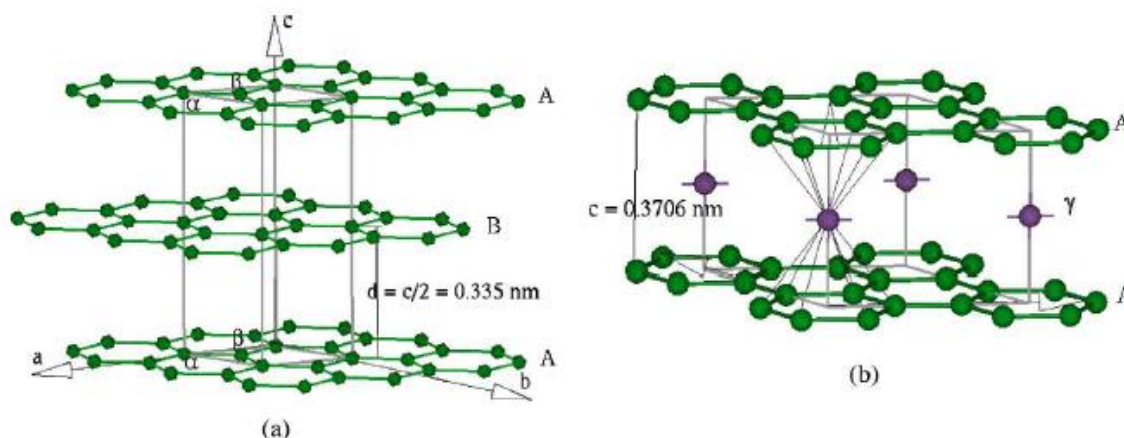
Zbog svoje karakteristične elektronske strukture i pozicije u periodnom sistemu elemenata ugljenik ima mogućnost formiranja jednostrukih i višestrukih kovalentnih veza sa drugim nemetalima. To svojstvo mu omogućava da gradi preko 18 miliona spojeva. Njegova specifičnost leži u mogućnosti formiranja raznovrsnih alotropskih modifikacija sa specifičnim karakteristikama. Dijamant je nadasve poznata kristalična alotropska modifikacija ugljenika, kao i grafit i amorfni ugljenik, ali tu se ne završava priča, jer je laboratorijski dobijen značajan broj alotropa ovog elementa sa fascinantnim fizičko-hemijskim svojstvima [71–74].

U fokusu elektrohemijjskih istraživanja su oni alotropi koji imaju dobru električnu provodljivost ili visoku specifičnu površinu (zavisi da li se materijal koristi za baterije ili kondenzatore). Ugljenik je našao primenu u litijum jonskim baterijama, gde se najčešće koristi kao anodni materijal. U litijum jonskim baterijama litijumovi joni se reverzibilno interkaliraju između grafitnih površina u procesu punjenja (slika 2.6.), kao što se može videti u jednačini:



Maksimalan odnos interkaliranog litijuma i ugljenika definiše maksimalni kapacitet grafitne anode [74]. Formiranje interkalatnog jedinjenja LiC_6 nije samo značajno zbog pohrane naelektrisanja, već i sprečava formiranje dendrita litijumovog metala, što u finalnom aspektu štiti bateriju od uništenja. Napon otvorenog kola litijum jonske baterije koji koristi grafit kao anodni materijal je nešto niži zbog pozitivnijeg potencijala na kojem se odvija interkalacija litijumovog jona u odnosu na redukciju litijumovog jona.

Poboljšanje litijum jonskih baterija je danas orijentisano na nanostrukturisane grafenske materijale. Oni imaju sva potrebna svojstva za kvalitetan anodni materijal, kao što su značajna provodljivost, male dimenzije, poroznost. Ove karakteristike povećavaju kapacitet ovih baterija [72,73].



Slika 2.6. Struktura grafita u Bernalovoj konfiguraciji (levo) i interkalatnog jedinjenja LiC_6 (desno) (Preuzeto iz ref. [75] uz odobrenje od The American Physical Society).

Funkcionalizovani ugljeni materijali imaju kapacitivnost koja je suma kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (vezana za procese adsorpcije/desorpcije) i pseudokapacitivnosti (reverzibilni redoks proces koji se dešava na funkcionalnim grupama). Pošto sadržaj funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala varira, zajedno s njima varira i specifična kapacitivnost. Kapacitivnost dvojnog električnog sloja je vezana za slobodnu specifičnu površinu, dok je pseudokapacitivnost vezana za količinu funkcionalnih grupa (kiseoničnih ili nitrogenovih) koje se nalaze na toj površini [76–78]

Parametri kao što su visoka kapacitivnost i retencija kapaciteta su bitni za definisanje kapacitivnosti sistema. Literaturne vrednosti kapaciteta su obično dobijene pri sporim i malim strujnim opterećenjima, a to ne odgovara uslovima rada kondenzatora koji brzo isporučuju energiju, pri čemu se javlja retencija kapacitivnosti. Faktori koji utiču na ova dva parametra su distribucija veličine pora, geometrija pora i prisustvo redoks aktivnih funkcionalnih grupa [59,66,79,80].

Kod grafitnih ugljenika, funkcionalne grupe koje doprinose kapacitivnosti se nalaze na ivicama, a kod ugljeničnih nanomaterijala one su raspoređene po bazalnoj površini [81,82].

2.2.1. Opšte osobine grafenskih materijala

Grafen je strukturalno definisan kao beskonačna dvodimenzionalna rešetka sastavljena od kontinuirano povezanih heksagonskih jedinica u kojima je sp^2 hibridizovani ugljenik povezan kovalentnim vezama. Debljina grafena je monoatomska do diatomska. Plastičnost grafenske površine je značajna jer omogućava njeno savijanje bez da se poremeti raspored atoma. To omogućava formiranje drugih ugljeničnih struktura kao što su 0-D fulereni ili 1-D nanocevi, a slaganjem grafenskih slojeva se dobija struktura grafita.

Struktura jedinične ćelije monoslojnog grafena se bazira na dva neekvivalentna ugljenikova atoma koji svaki pojedinačno formiraju trougaonu dvodiemenzionalnu mrežu. Struktura grafita je trodimenzionalna i nastaje ređanjem pojedinačnih heksagonskih površina duž vertikalne osi. Četiri ugljenikova atoma čine jediničnu ćeliju grafita i oni se nalaze na dve susedne površine. Jedinična ćelija dvoslojnog grafena se podudara sa jediničnom ćelijom grafita (također ima četiri atoma u jediničnoj ćeliji). Dvoslojni grafen se dobija u procesu mehaničke eksfolijacije.

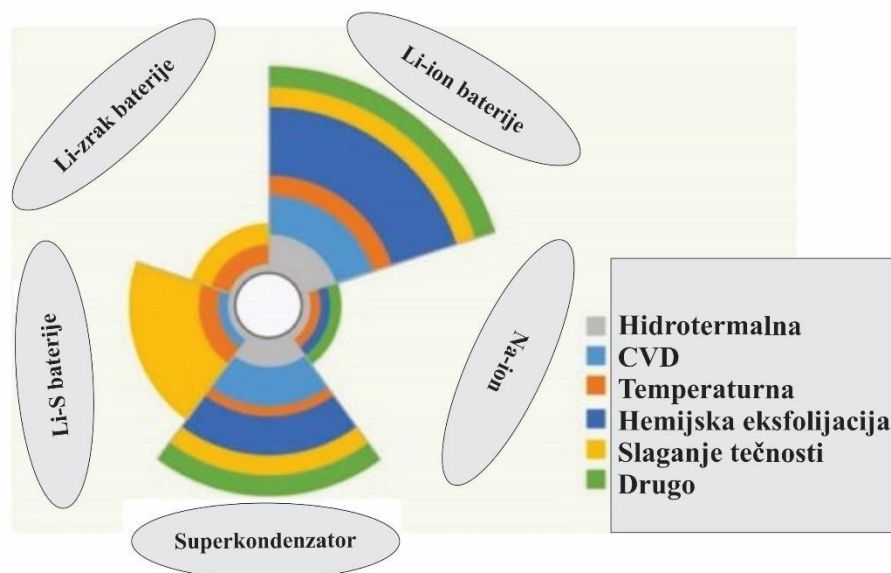
Značajne karakteristike grafena kao materijala su njegova visoka termalna i električna provodljivost [83,84]. Spada u poluprovodnike sa nultim energetskeg procepom [84]. Sa relativističkog aspekta čestice koje su nosioci naelektrisanja u grafenu ne slede relativistički put, stoga je neupotrebljiva Schrödingerova jednačina u njihovom opisivanju već se koristi Diracova [85]. Razlog ovog dešavanja je formiranje tzv. Diracovih fermiona, kvazičestica. One nastaju usled interakcije elektrona sa periodičnim potencijalom grafenske mreže, a suštinski su to elektroni koji su izgubili masu mirovanja.

Grafen je idealan za primenu u modernim elektrohemijским sistemima prvenstveno zbog svojih značajnih fizičko-hemijških osobina kao što su visoka električna provodljivost, zadovoljavajuće mehaničke osobine, velika specifična površina, hemizama koji se odvijaju na površini i električna provodljivost [70].

Četiri su glavne metode za dobijanje grafena: mikromehanička eksfolijacija grafita, depozicija hemijske pare (CVD), epitaksijalni rast na izolujućim površinama kao što je SiC i redukcija grafenoksida [86]. Na slici 2.7. prikazane su različite metode među kojima su i ove nabrojane za dobijanja nanokompozita i njihova aplikativna upotreba u uređajima.

Najveće količine grafena se mogu pripremiti redukcijom grafen oksida. Grafen oksid se priprema oksidacijom grafita sa smjesom jakih oksidanata (Hammersova metoda koristi $KMnO_4$ i H_2SO_4), a

zatim se vrši eksfolijacija ultrazvukom [86]. Redukcija se može vršiti hemijskim putem sa hidrazinom, zatim visokotemperaturnim putem (u struji vodonika ili nekog inertnog gasa) ili elektrohemijском redukcijom (katodnom polarizacijom GO filma ili redukcijom suspenzije grafenoksida). Problem kod redukcije grafen oksida leži u nepotpunom otklanjanju kiseoničnih grupa u procesu [86,87] zbog toga se ovakav produkt označava kao redukovani grafen oksidi, a ne grafen. Merenja koje su poželjnija za klasifikaciju ugljeničnih materijala koji sadrže kisik radi njihove jednostavnije klasifikacije se temelje na merenju makroskopski karakteristika hidrofилности, provodljivosti, transparentnosti, također je od pomoći elektrohemijска impedansna spektroskopija [88,89].



Slika 2.7. *Različite metode sinteze grafenskih nanokompozita i njihova upotreba u različitim sistemima za pohranu energije. (Preuzeto i prilagođeno iz ref. [47] uz odobrenje od Wiley Advanced Energy Materials).*

Pored toga što se danas iznalaze načini za razvijanje brzih i kvantitativnijih metoda za proizvodnju ovih materijala, težište se usmjerava na teoretska i eksperimentalna istraživanja, s ciljem da se grafen kontrolisano funkcionalise sa različitim grupama i defektima i da se ispituju fundamentalna elektrohemijска svojstva takvih materijala.

3. ELEKTROHEMIJSKA REDUKCIJA U RASTVORIMA ALKALNIH I ZEMNOALKALNIH HLORIDA

3.1. PREGLED LITERATURE

U literaturi [32–36,41,91] se mogu naći mnogobrojni eksperimentalni uslovi i njihovi efekti na redukcione procese i krajnja svojstva redukovanog GO (rGO). Nedavno su pokazani neki generalni trendovi u prilagođavanju kapacitivnih svojstava GO [36]. Tokom redukcije GO dešava se deoksigenacija, a povećava se provodljivost. Kapacitivnost je maksimalizovana kada se uspostavi adekvatna ravnoteža između kiseoničnih funkcionalnih grupa i provodljivosti. Ovi trendovi su uočeni za brojne GO materijale. Poznato je da je redukcija GO zavisna od pH vrijednosti [41,91], a pitanje je da li redukcija GO u rGO može da bude pod uticajem drugih faktora? Posebno je zanimljiv mogući uticaj inertnog elektrolita u procesu elektrohemijske redukcije GO. Elektrohemijska literatura govori o podržavajućem elektrolitu kao inertnom, međutim postoje radovi koji pokazuju značajan efekt na različite elektrohemijske procese [91–94].

3.2. EKSPERIMENTALNI DEO

3.2.1. Merenje redukcionih potencijala i kapacitivnosti u rastvorima alkalnih i zemnoalkalnih hlorida

Vodeni rastvor suspenzije grafena oksida (standardni rastvor 4 mg/ml; Graphenea, Spain [95]) je razblažen na 1 mg/ml u smesi voda/etanol 6:4. Također je pripremljen GO disperzija sa dodatkom 0.1 mg/ml Vulcan XC-72R provodljivog aditiva. Za svaki eksperiment rađeno je intenzivno ozvučivanje suspenzije, nakon čega je nakapavanjem nanešeno 10 μ l na glassy carbon disk (0.196 cm^2). Elektroda sa nanešenom suspenzijom je sušena pod vakuumom na sobnoj temperaturi. Za merenje je korišten trielektrodni sistem sa kontra elektrodom (Pt elektroda površina platinskog listića 1 cm^2) i referentnom elektrodom (Ag/AgCl (zasićeni KCl)). Svi su potencijali mereni u odnosu na ovu referentnu elektrodu s ovim uslovima. Za merenje je korišten sistem PAR 263A potentiostat/galvanostat, kontrolisan sa Power SUITE interfejsom. Elektrohemijska merenja su rađena u vodenim rastvorima alkalnih (Li, Na, K, Rb i Cs) i zemnoalkalnih (Mg, Ca, Sr, Ba) hlorida (0.1 mol/dm³), gdje je pH podešen na 5.5 ± 0.1 . Nakon što je pripremljena, GO elektroda je prenešena u odgovarajući rastvor i zatim je meren kapacitivni odziv u potencijalnom prozoru (od -0.5 do +0.8 V). Posle prvog merenja elektroda je podvrgnuta redukciji (potenciostatskoj, 10 s) na različitim potencijalima redukcije (E_{red}) od -0.8 do -1.6 V. Posle svake redukcije snimana je kapacitivnost u potencijalnom prozoru od -0.5 do 0.8 V. Faktor relativnog porasta kapacitivnosti (CIF) je određen na svakom pojedinačnom potencijalu redukcije i snimljena je kapacitivnost neredukovanog GO. Pošto nam je poznata masa izračunata je specifična kapacitivnost preko izraza $C_{spec} = q / (2 \times m \times \Delta V)$ (q je naboj iz cikličnog voltamograma, a ΔV je potencijalni prozor u kojem je merena kapacitivnost, 1.3 V). Greška nanosa GO se kreće od oko 5 % (iskazana je na osnovu 5 merenja kapacitivnog odziva merenog u istom elektrolitu pri istim uslovima).

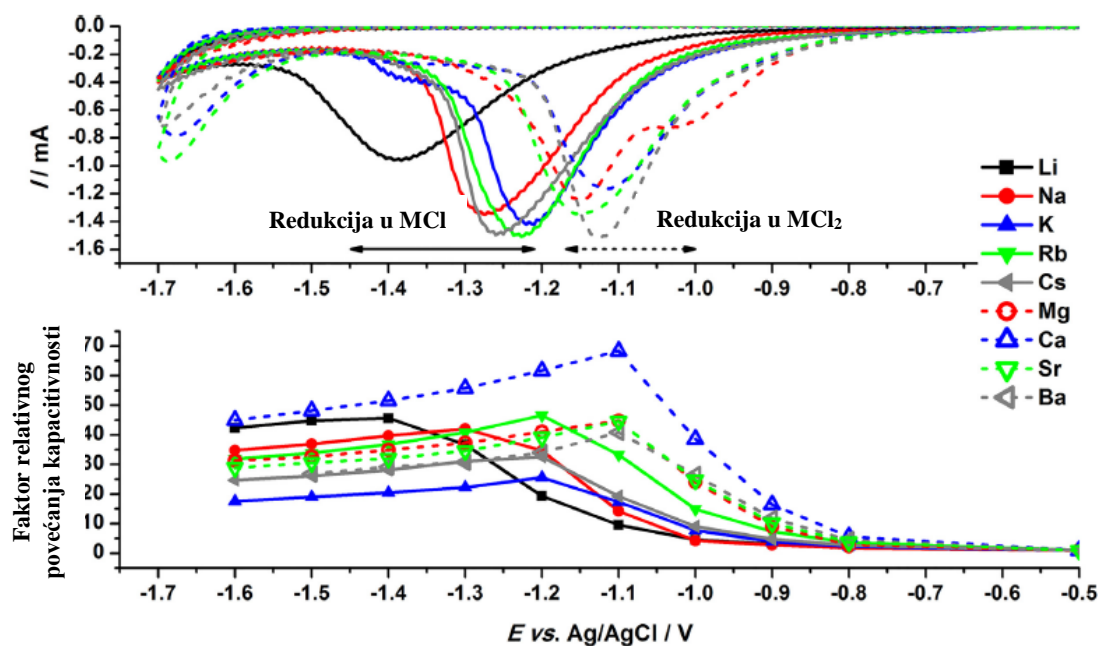
3.2.2. Proračuni

DFT kalkulacije prvog principa su izvršene sa Vienna ab initio simulation code (VASP) [96–99]. Korištena je generalizovana gradijentna aproksimacija (GGA) u parametrizaciji od Perdew-a, Burk-a i Ernzerhof-a [100] kao i projector augmented wave (PAW) metoda [101,102]. Korišteni su PAW potencijali, koji uključuju polu-jezgrena stanja u valentnoj traci. Za okupaciju elektronskih nivoa je korištena Cut-off energija od 600 eV i Gausovo ramazivanje sa širinom od $\sigma = 0.025$ eV.

Također je korištena Monkhorst-Pack Γ -centrirana $6 \times 6 \times 1$ k-tačkasta mreža. Relaksacija svih atoma unutar simulacione ćelije je neograničena. Relaksaciona procedura je zaustavljena sa Hellmann-Feynman silama na svim atomima ispod 10^{-2} eV \AA^{-1} . U razmatranje je uzeta spin-polarizacija u svim proračunima.

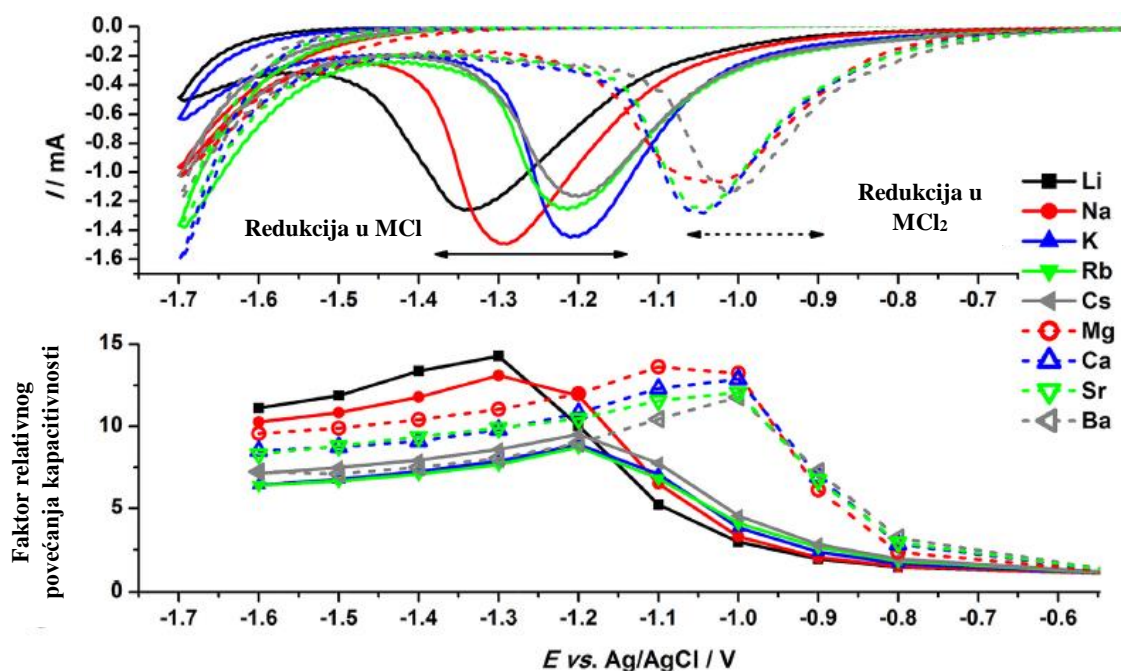
3.3. REZULTATI I DISKUSIJA

Korišćeni uzorak GO u ovom radu sadržava visoke koncentracije kiseoničnih funkcionalnih grupa (C:O odnos je blizu 1) i male koncentracije heteroatoma (S i N; ukupno ispod 5%). Zbog visokog oksidacijskog stepena ne pokazuje provodljivost, kao što je već poznato [36,37]. Podleže nereverzibilnoj elektrohemijskoj redukciji, koja je posmatrana pod potenciodinamičkim i potencioštatičkim uslovima. Redukcija je moguća bez dodatka provodljivog aditiva, kao što se može videti iz cikličnih voltamograma GO redukcije (slika 3.1. gornji panel) u MCl i MCl₂ rastvorima (M je alkalni ili zemnoalkalni metal). Jasno se vidi da se redukcija odvija na pozitivnijim potencijalima u MCl₂ nego u MCl rastvorima, što govori o zavisnosti redukcije o prisutnom katjonu. Potencijal redukcionog pika je najnegativniji za LiCl (-1.4 V) i pomera se ka pozitivnijim potencijalima u NaCl i KCl rastvorima. Potencijali redukcionih pikova zemnoalkalnih metala su pozitivno pomereni za najmanje 0.1 V. Ono što se da uočiti jeste da se naelektrisanje (površina ispod pikova redukcije) povećava od Li do Rb (od 23.4 mC do 31.5 mC) i ostaje gotovo konstantan u seriji zemnoalkalnih metala (unutar eksperimentalne greške, oko 30 mC). Također je uočeno da potencijali pikova potenciodinamičke redukcije koreliraju sa E_{red} na kojoj se nalazi najveća vrijednost CIF posle potencioštatičke redukcije različitih uzoraka GO [89]. Kao što se može videti na slici 3.1. ovo ponašanje je isto za sve slučajeve u različitim rastvorima elektrolita. Nakon redukcije GO u MCl i MCl₂ rastvorima početna kapacitivnost (u rasponu od 1.5 do 3.2 F/g u zavisnosti od elektrolita) se povećava 20 do 70 puta (na E_{red} koji odgovara maksimalnom CIF). Pored očite zavisnosti redukcionog procesa od sastava „inertnog“ elektrolita i odvajanja pikova redukcije između alkalnih i zemnoalkalnih metala teško je uočiti jasne trendove na slici 3.1.



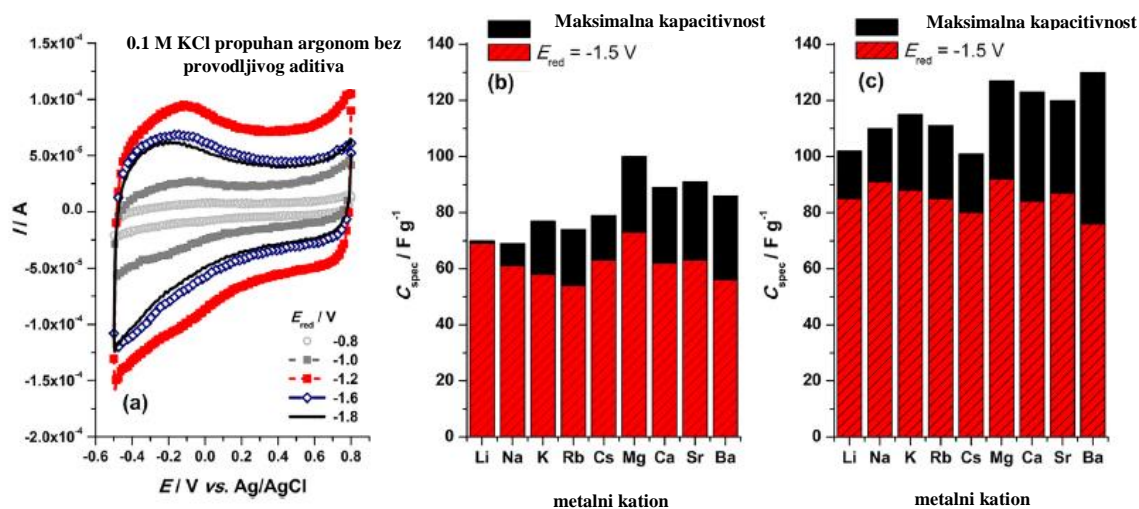
Slika 3.1. Ciklični voltamogrami GO redukcije u MCl and MCl₂ rastvorima (0.1 M) (pune linije predstavljaju alkalne metale, isprekidane linije zemnoalkalne metale); Faktor relativnog povećanja kapacitivnosti u funkciji potencijala redukcije.

Kada se koriste materijali za elektrohemijske kondenzatore, česta je praksa da se dodaje vodljivi aditiv kod formiranja elektrode iz razloga da se pojača efikasnost prikupljanja struje. U sledećem setu eksperimenata korišćena je strategija dodavanja provodljivog aditiva u GO film i ispitana je GO redukcija u MCl and MCl_2 rastvorima (slika 3.2.). Ponovo je uočeno da se redukcija u MCl rastvorima odvija na negativnijim potencijalima u odnosu na MCl_2 rastvore. Poređenje ove redukcije sa slučajem gde nije dodavan provodljivi aditiv (slika 3.2.), da se uočiti pomeranje pikova redukcije ka pozitivnijim potencijalima u svim slučajevima. Ovaj efekat se pripisuje povećanoj provodljivosti GO filmova sa provodljivim aditivom. U ovom slučaju integrisani naboji ispod površine GO redukcionih pikova manje više ostaju konstantni (sa eksperimentalnom greškom oko 30 mC za redukciju u MCl rastvor i 29 mC za MCl_2 rastvor). Nadalje, iz slike 3.2. se može videti da je generalno pomeranje potencijala redukcionih pikova ka pozitivnijim potencijalima povezano sa porastom kristalografskih radijusa katjona (npr. hidratni radijusi se smanjuju [103]) u seriji alkalnih i zemnoalkalnih metala. Na sličan način se CIF smanjuje. Kada se CIF uporede sa rezultatima prikazanim na slici 3.2. može se uočiti da su CIF vrednosti dosta niže u slučaju gde je dodan provodljivi aditiv.



Slika 3.2. Ciklični voltamogrami GO redukcije u MCl and MCl_2 rastvorima (0.1 M) (pune linije predstavljaju alkalne metale, isprekidane linije zemnoalkalne metale); Faktor relativnog povećanja kapacitivnosti u funkciji potencijala redukcije. GO filmovi sadržavaju provodljivi aditiv Vulcan XC-72R.

Kao što je ranije objašnjeno [36] ovo nije negativni efekat dodanog provodljivog ugljika u GO sloj već posledica povećanih početnih kapacitivnosti GO zbog veće provodljivosti GO/provodljiva komponenta filma. Naime, izmerena je početna specifične kapacitivnosti (prije redukcije) GO/Vulcan XC-72R i ona je iznosila oko 10 F/g. Na slici 3.3.(a) je prikazan razvoj kapacitivnog odziva GO filma u KCl rastvoru pri različitim potencijalima. Pojava pseudokapacitivnosti je vidljiva kao široka grba u potencijalnom prozoru između -0.5 i 0.3 V. Procenjene specifične kapacitivnosti C_{spec} na različitim potencijalima redukcije E_{red} su prikazane na slici 3.3.(b) i 3.3.(c).



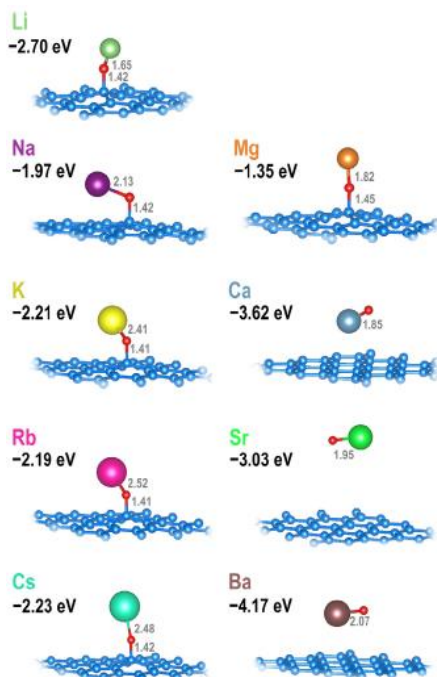
Slika 3.3. (a) Napredak kapacitivnog odziva GO usled redukcije u rastvoru KCl pri različitim potencijalima (bez provodljivog aditiva); (b) Maksimalna specifična kapacitivnost (C_{spec}) GO (odgovara kapacitivnostima merenim pri E_{red} koji odgovaraju maksimalnim CIFovima) i C_{spec} mereno posle redukcija na potencijalu -1.5 V bez prisustva vodljivog aditiva; (c) isti slučaj kao kod (b) ali bez provodljivog aditiva u GO filmu.

Dobijene C_{spec} nakon redukcije pokazuju disperziju između 65 i 130 F/g (vrednosti odgovaraju maksimumima CIFova, slika 3.1. i 3.2.). Ovo pokazuje efikasno podešavanje kapacitivnosti sa elektrohemijском redukcijom. Kapacitivnosti merene nakon redukcije u rastvorima MCl su tipično niže u odnosu na one merene u MCl₂ rastvorima. Kako u svim slučajevima maksimumi CIFova odgovaraju potencijalima pikova potenciodinamičke redukcije, GO nije začuđujuće zašto hloridi alkalnih i zemnoalkalnih metala pokazuju slične kapacitivne vrijednosti. U svim slučajevima maksimalna kapacitivnost se postiže kada se provodljivost izjednači sa koncentracijom kiseoničnih funkcionalnih grupa koje doprinose pseudofaradejskim procesima. Ovo stanje odgovara uklanjanju od oko (55 ± 5) % kiseoničnih funkcionalnih grupa sa površine GO bez obzira na korišteni elektrolit (procenjeno preko integrisanog naelektrisanja ispod cikličnih voltamograma GO redukcije). Varijacije u C_{spec} su zbog specifičnih interakcija M^+ i M^{2+} sa kiseoničnim funkcionalnim grupama preostalih na površini redukovanog GO. Takođe, merene C_{spec} u prisustvu provodljivog aditiva su veće u odnosu na čiste GO filmove. Ovaj rezultat se objašnjava preko povećane provodljivosti redukovani GO/Vulcan XC-72R filmove i otvorenijom strukturom filmove koji sadržavaju Vulcan XC-72R. Naime, 50 nm globularne čestice Vulcan XC-72R [104] sprečavaju značajnije lepljenje GO slojeva i omogućavaju lakši pristup elektrolitu u toku potenciodinamičkog cikliranja. Treba napomenuti da dublje razumevanje kapacitivnog odziva elektrohemijски dobijenog GO može da ima koristi od poznavanja specifične površine dobijenog rGO korištenjem Brunauer-Emmett-Teller (BET) analize. Zbog vrlo male količine korišćenog GO (ispod 10 mg po eksperimentu) ovo merenje je otežano, a proizvodnja velike količine rGO bi donela značajnu nesigurnost u merenju. Suštinski postojeća literatura ne obezbeđuje podatke vezane za promenu specifične površine usled elektrohemijske redukcije GO. Čvrsto je uverenje da kratki redukcionni procesi (<10 s) u toku kojih je GO imobilizovan na elektrodi u formi filma, ne dozvoljavaju da GO slojevi migriraju niti da se značajno reorijentišu. Zbog toga se ne očekuju značajnije promene površine izazvane lepljenjem grafenskih slojeva, kao što je slučaj kod hemijske ili termalne redukcije GO. U ovom radu se pokazuje vidljiva razlika u potencijalima redukcionnih pikova GO u različitim elektrolitima (slika 3.1. i 3.2.). Nezavisno o dodatku vodljivog aditiva, redukcija se odvija na negativnijim potencijalima u rastvorima hlorida alkalnih metala. U prisustvu Vulcan XC-72R, redukcijski potencijali se pomeraju ka pozitivnijim vrednostima u smeru od LiCl, NaCl do KCl, dok kod RbCl i CsCl potencijali pikova

su bliski potencijalu KCl. U slučaju MCl_2 rastvora pikova potencijala su bliski jedni drugima za $MgCl_2$, $CaCl_2$ i $SrCl_2$, dok je potencijal $BaCl_2$ pozitivniji. Pošto se redukcija odvija pri prilično dubokim katodnim potencijalima objašnjenje ovog ponašanja se može tražiti u interakciji katjona sa kiseoničnim funkcionalnim grupama na GO. Teoretska razmatranja interakcije između metala i kiseoničnih funkcionalnih grupa [25] su pokazala da se naelektrisanje prenesen sa metalnog atoma lokalizuje u blizini kiseonične funkcionalne grupe koja ostvaruje interakciju sa metalni atomom. Na osnovu ovih rezultata očekuje se da dvostruko naelektrisanje dovedeno u GO slojeve i na taj način značajnije aktiviraju redukciju kiseoničnih funkcionalnih grupa i olakšavaju njihovo uklanjanje sa GO površine u odnosu na katjone alkalnih metala. Sa ciljem testiranja ove hipoteze istražili smo interakciju atoma alkalnih i zemnoalkalnih metala s grafenom koji je funkcionaliziran sa epoksidnim funkcionalnim grupama na bazalnoj ravni, koristeći DFT račun. Odabrane su epoksidne funkcionalne grupe zbog toga što je korišćen GO sa velikim udelom C-O veza utvrđenih iz C1s XPS spektara visoke rezolucije [31]. Jedna epoksidna grupa je uvedena u grafensku simulacijsku ćeliju koja sadržava 32 atoma ugljika (ćelija 4 x 4). Energija interakcije je kvantifikovana kao adsorpciona energija (E_{ads}):

$$E_{ads} = EM@epoksi-grafen - Eepoksi-grafen - EM \quad (3.1.)$$

gde je: EM@epoksi-grafen, Eepoksi-grafen i EM predstavljaju ukupnu energiju metala M koji stupa u interakciju epoksi-grafenom, ukupnu energiju ogoljene epoksi-grafen površine i ukupnu energiju izolovanog atoma M. Dobijeni rezultati (slika 3.4.) prikazuje da alkalni metali u interakciji sa epoksi-grafenom otvaraju epoksi grupu pomjerajući O atom iz C-C mosta u C-vrh poziciju (slika 3.4). Situacija je ista za Mg, međutim, drugi atomi zemnoalkalnih metala spontano redukuju epoksi grafen. Za slučaj Ca, Sr i Ba dolazi do obnove grafenske površina i formiraju se MO fragmenti (slika 3.4). Ovaj proces je praćen značajnim oslobađanjem energije, mnogo većim nego u slučaju otvaranja epoksi grupe. Uzimajući u obzir značajan efekat katjona alkalnih i zemnoalkalnih metala na elektrohemijsku redukciju GO zanimljivo je povući paralelu sa efektima istih katjona na proces pirolize celuloze [105].



Slika 3.4. Optimizovane strukture alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su interakciji sa epoksi-grafenom. U sliku su uključene: izračunate adsorpcijske energije (u eV po atomu) kao M-O i O-C dužina veza (u Å).

Shimada i dr. [105] su pokazali da dodatak NaCl i KCl ne menjaju temperaturu gubitka težine celuloze, dok MgCl₂ i CaCl₂ značajno snižavaju temperaturu. U oba slučaja elektrohemijske redukcije GO i pirolize celuloze, potreban je manji dovod energije u reakciju u kojoj se nalaze kationi zemnoalkalnih metala. Prezentovana analiza interakcije epoksi-grafena sa metalnim atomima bez prisustva elektrolita (može da ima značajni uticaj na E_{ads}) pomaže u racionalizaciji eksperimentalnog ponašanja, posebno pomeranje pikova redukcije ka pozitivnim potencijalima u slučaju MCl₂ rastvora. Na osnovu prikazanih trendova u serijama MCl i MCl₂, očekujemo da joni sa istim naelektrisanjem (1+ ili 2+) i većom hidratacionom sferom slabije lokalizuju naelektrisanje, pošto su udaljeniji od GO površine. Zbog ovog razloga redukcija u LiCl rastvoru započinje na negativnijim potencijalima u poređenju sa NaCl i KCl. Cs⁺ i Rb⁺ imaju sličan radijus hidratiranih jona kao K⁺ (oko 230 pm [103]) i zbog toga su potencijali pikova redukcije ovih jona bliski (slika 3.2.). Na kraju treba istaći da ovi rezultati mire neke radove sa oprečnim stavovima u vezi s nastajanjem kiseoničnih funkcionalnih grupa usled elektrohemijske redukcije [34,106]. Naime, efekat različite pH vredosti i prisustvo različitih katjona u elektrolitu značajno utiče na elektrohemijsku redukciju GO i rezultuje stvaranje drugačijih hemijskih grupa na površini rGO.

4. OBNAVLJANJE PROVODLJIVOSTI

4.1. PREGLED LITERATURE

Željena hemijski aktivna mesta i defekti na grafenu se na primer mogu postići selektivnom oksidacijom [107]. Dobijanje redukovanog grafen oksida (rGO) interesantnog za elektrohemijsku primenu je moguće putem hemijske eksfolijacije oksidovanog grafita u procesu hemijske, termalne ili elektrohemijske redukcije [32,39]. Usled GO redukcije, bez obzira koju tehniku koristili, uočeno je poboljšanje svojstava, kao što je kapacitivnost i prenos naelektrisanja zajedno sa smanjivanjem odnosa O/C, koji je povezan sa porašću provodljivosti rGO [39,108]. Da bi se postigla optimalna kapacitivnost, potrebno je naći pravu ravnotežu između količine funkcionalnih grupa i provodljivosti rGO [18,36]. Ovako precizno podešavanje i kontrolisana modifikacija strukturnih i hemijskih svojstava grafen oksida su od velike važnosti za primenu u različitim elektrohemijskim sistemima [107]. Podešavanje se može vrlo lagano izvesti elektrohemijskom redukcijom definišući elektrodni potencijal s kojim se kontroliše stepen redukovanosti finalnog rGO.

Elektrohemijska redukcija GO se može provesti u suspenzije ili nanošenjem na površinu elektrode u vidu tankog filma [32]. Redukcija se prvotno obavljala u vodenim i nevodenim rastvorima elektrolita [9], dok se karakterizacija radila *ex-situ* tehnikama (X-ray fotoelektronska spektroskopija, XPS, Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom, FTIR, Ramanska spektroskopija). U redukcionim procesima je pokazano [9,109–111] da se različite O-funkcionalne grupe redukuju pri različitim potencijalima kao i efekat rastvarača i pH na elektrohemijsko ponašanje dobijenog rGO. Redukcija GO je prilično kompleksan proces i zavisi od podržavajućeg inertnog elektrolita [18]. Efekti redukcije GO se manifestuju na elektrohemijska svojstva rGO. Tehnikama kao što su XPS, FTIR i temperaturno programirana desorpcija (TPD) otkriva se postojanje različitih funkcionalnih grupa na rGO površini, a Ramanskom spektroskopijom se utvrđuju strukturne nepravilnosti. Kao dodatak procene makroskopskih svojstava za procenu prenosa naelektrisanja u rGO, koristi se elektrohemijski test gvožđe/gvožđecijanid sistem. Još uvek nam nije poznato kako se odvija elektrohemijska redukcija na submikronskom nivou u smislu lokalne distribucije redukovanih domena i njihov uticaj na provodljivost elektrohemijski redukovanih GO filmova. Provodljivost elektrodnih materijala ima ukupan uticaj na njihove performanse. Prilagođavanje provodljivosti rGO je od velike važnosti za prilagođavanje kapacitivnog odziva [18]. Takođe, razumevanje GO redukcionih procesa je neophodno za formiranje rGO kompozita sa visokom katalitičkom aktivnosti [111]. Nedostatak informacija u vezi s dešavanjima na atomskom nivou je očit i u toku pisanja ovog rada objavljena je studija koja kombinuje skenirajuću transmisiju mikroskopiju X-zraka i kelvin probe force mikroskopiju [112]. U radu Rodriguez et al. su se fokusirali na lokalne varijacije funkcije rada, gdje pokazuju da se one povećavaju usljed postojanja kiseoničnih funkcionalnih grupa, a to je od velike važnosti za fotonaponsko ponašanje [112].

U ovom poglavlju je obrađena elektrohemijska redukcija tankih GO filmova u vodenim rastvorima LiCl i KCl sa eksperimentalnim tehnikama kao ciklična voltometrija, *in situ* simultano merenja otpora 2-tačke i 4-tačke i *ex-situ* provodljiva skenirajuća mikroskopija sila. Rezultati su pokazali da elektrohemijska redukcija GO ima prividno nisku aktivacijsku energiju i proces redukcije počinje lokalno. Vodljiva ostrvca se počinju širiti pri dubokim negativnim potencijalima, čineći film potpuno provodnim. Nadalje, razlike u redukcionom procesu GO filma u LiCl i KCl rastvorima su objašnjene semiempirijskim kvantno hemijskim i DFT proračunima.

4.2. EKSPERIMENTALNI DEO

4.2.1. Elektrohemijska redukcija tankih GO filmova

Redukcija GO tankih filmova pri različitim temperaturama i u različitim elektrolitima je urađena kako sledi. Prvo je vodena GO suspenzija (standardni rastvor 4 mg ml^{-1} , potvrđeno gravimetrijskim mjerenjem; Graphenea, Spain [95]) razblažena da bi se dobio rastvor masene koncentracije 1 mg/ml u smesi rastvarača voda/etanol (v/v) 6:4. Posle ozvučivanja (2 puta po 5 minuta sa periodom mirovanja od 1 minute, 35 W) nakapano je $10 \text{ } \mu\text{l}$ GO suspenzije na bakrenu foliju, zatim je folija sušena pod vakuumom na sobnoj temperaturi, na foliji je zaostajao GO film cirkularnog oblika promera (3.2 ± 0.1) mm. Koristeći 3D SEM površinsku rekonstrukciju, procenjena debljina filma je iznosila (250 ± 30) nm. Pre nakapavanja suspenzije GO, bakrena folija je (99.99% Cu) je mehanički očišćena (ispolirana sa česticama Al_2O_3 promera $0.05 \text{ } \mu\text{m}$) zatim isprana sa 0.1 mol dm^{-3} HNO_3 i dejonizovanom vodom. Kao kontra elektroda se koristila Pt folija, a Ag/AgCl (zasićeni KCl) kao referentna elektroda. Pre merenja Pt kontra elektroda je čišćena plamenim žarenjem, dok se potencijal referentne elektrode redovno proveravao sa reverzibilnom vodonikovom elektrodom (0.1 mol dm^{-3} HClO_4) i drugom, zasićenom Ag/AgCl elektrodom. Tolerancija odstupanja potencijala je iznosila 10 mV. Kada se referentna elektroda nije koristila, vraćena je u zasićeni rastvor KCl. Svi potencijali su ustanovljeni na osnovu ove referentne elektrode. Elektrohemijska merenja su rađena u 0.1 M LiCl i KCl rastvorima pri pH vrednosti oko 6.6 ± 0.1 (pH podešena sa rastvorima KOH, LiOH, NaOH i HCl). Redukcija GO je rađena jednim potenciodinamičkom skeniranjem pri 10 mV s^{-1} između -0.5 V (početni potencijal) i -1.6 V (KCl rastvor) ili -1.8 V (LiCl rastvor). Merenja su rađena na četiri različite temperature: 7.5, 20, 30 i 40 °C. Za ovu namjenu je termostatirana ćelija u kojoj se nalaze radna i kontra elektroda, dok se referentna elektroda držala na 25 °C u drugom odeljku i povezana sonim mostom s Luginovom kapilalom s termostatiranim odeljkom. iR pad je kompenziran korištenjem pozitivne povratne sheme. Vrednosti koje su se koristile za kompenzaciju iR pada su mjerene impedansnim merenjima pri 100 kHz pri -0.5 V kontra Ag/AgCl. Dobijene su tipične vrednosti između 10 i 15 Ω za rastvor KCl i 13 do 20 Ω za rastvor LiCl. Sva elektrohemijska merenja su rađena u rastvorima koja su dobro isprana sa N_2 (99.995%) radi uklanjanja rastvorenog kiseonika. Treba naglasiti da je nakon serije ponovljenih mjerenja nakapanog GO na elektrodu varijacija elektrohemijskog odziva iznosila ispod 5%.

4.2.2. *In situ* merenja otpora u toku redukcije tankog GO filma

Električna provodljivost (r)GO filmova je merena kao što je već opisano u radovima [45,113] gde korištena simultana tehnika dve tačke i četiri tačke (s24-tehnika). Ukratko, primenjeni su pulsevi naizmjenične polarnosti od 10 mV i izračunat je ukupni otpor. Ovaj otpor uključuje maseni otpor ispitivanog kompozita i kontaktni otpor (R_c). Ukupan otpor odgovara otporu koji bi bio meren konvencionalnom tehnikom dve tačke i u ovom radu je prikazan kao R_2 . Simultano je meren pad napona između unutrašnjih elektroda unutar četverotrakaste strukture elektrode s elektrometrijskim voltmetrom (Keithley-617) koji je korišten za računanje masenog otpora materijala. Otpor koji odgovara ovom merenju odgovara tehnici četiri tačke i označen je sa R_4 . Kontaktni otpor (R_c) se određuje jednačinom $R_c = R_2 - \alpha \cdot R_4$. Parametar α je vezan za strukturu elektrode, odnosno njenu geometriju i imao je vrednost oko 3 [114]. Alternativno se može koristiti odnos R_2/R_4 za procenu kontaktnog otpora R_c u R_2 . Za geometriju korištenog senzora u ovom merenju R_2/R_4 bi se trebao kretati oko vrednosti 3 u slučaju da se ne desi doprinos kontaktnog otpora u R_2 (20,22). Elektrode su pripremljene nakapavanjem $2.5 \text{ } \mu\text{l}$ razblažene disperzije GO (0.04 wt.% or 0.004 wt.%, Graphenea, Spain [19]). Promer nakapane tačke osušenog GO filma je iznosio (1.5 ± 0.1) mm. Veća koncentracija disperzije (0.04 wt.%) daje oko 2.5 puta manju geometrijsku površinu u poređenju sa filmovima u sekciji 2.1. Pošto je koncentracija 2.5 puta manja, debljina filma je otprilike ista. Za nižu koncentraciju debljina filma je procenjena na oko 25 nm. Prije nakapavanja GO, zlatne elektrode koje

se koriste za s24-mjerenje se isperu acetonom da se ukloni zaštitni polimerni sloj i Pirana rastvorom da se uklone organske nečistoće. Nakon sušenja GO filma, elektrode se premeštaju u elektrohemijsku ćeliju (jednodelna staklena ćelija) i urade se merenja.

Merni sistem ima interval uzorkovanja oko tri sekunde što nameće nisku granicu merenja pri potenciodinamičkim uslovim. Iz ovog razloga je redukcija tankog filma GO rađena u koracima koristeći program koji se sastoji od ciklične voltametrije u tri koraka (jedan ciklus rađen na zadani katodni granični potencijal; brzina skeniranja 10 mV s^{-1}) i potencioštatičkog koraka koji se koristi za merenje otpora. Svako snimanje se počinje od -0.5 V naspram Ag/AgCl (zajednički anodni do graničnog potencijala) i rađen je do katodnog graničnog potencijala počevši od -0.8 V do -1.3 V (KCl rastvor) ili do -1.4 V (LiCl rastvor). Poslije svakog ciklusa pri zadatom graničnom katodnom potencijalu urade se s24 merenja pri potencioštatskim uslovima (-0.5 V kontra Ag/AgCl) i izmerene su vrednosti otpora u periodu od jednog minuta. Izmerene vrednosti su izražene kao srednja vrednost u toku perioda uzorkovanja (20 tačaka merenja) isto urađeno i za tri odvojena uzorka. Koraci redukcije su urađeni spajanjem svih kontakata strukture četvertrakaste elektrode na AutoLab potencioštat PGSTAT12. Poslije svakog koraka redukcije, kontakti su ponovo spojeni na s24 merni sistem i snimljeni su otpori.

4.2.3. SEM, Ramanska spektroskopija i AFM karakterizacija redukovanih GO filmova

Tanki filmovi GO koji su redukovani u toku *in-situ* merenja otpora su okarakterisani Ramanskom spektroskopijom. Ramanski spektar (ekscitaciona valna dužina 532 nm) je dobijen na DXR Raman mikroskopu (Thermo Scientific, USA) opremljenim sa Olympus optičkim mikroskopom i CCD detektorom. Laserska zraka je usmerena na uzorak uvećanjem od 50x. Raspršena svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od $900 \text{ linija mm}^{-1}$. Snaga lasera upućenog na uzorku se držala na vrednosti od 2.0 mW . Dobijeni Ramanski spektar predstavlja srednju vrednost 3 snimljena spektra sa površine tačaka lateralne dimenzije $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}$.

SEM sa EDX je urađen sa Phenom ProX (Phenom, The Netherlands). Hemijska analiza je urađena korištenjem ubrzavajućeg napona od 15 kV . SEM slika i 3D rekonstrukcija površine je izrađena korištenjem ubrzavajućeg napona od 10 kV . Dobijena hemijska kompozicija je uprosečena od pet uzorkovanih tačaka i vrijeme uzorkovanja za svaku tačku je iznosilo 1 minut. Uzorci su analizirani kao već pripremljeni bez depozicije vodljivog sloja preko njih.

Za potrebe analize skenirajuće mikroskopije atomskih sila (AFM) napravljene su analogne serije redukovanih tankih GO filmova. Redukovani GO filmovi su pripremljeni nakapavanjem na bakrenu foliju i redukovani su u rastvorima KCl i LiCl (0.1 mol dm^{-3}) na potencijalima između -0.8 i -1.5 V pri čemu je korišten potencioštatski korak u trajanju od 10 s . Rezolucija redukcije je iznosila 0.1 V . Nakon elektrohemijske redukcije elektrode sa nanešenim GO filmom su sušene na sobnoj temperaturi. AFM analiza GO filma je rađena korištenjem Tegra Prime. Lokalne mape struje su izmerene sa vodljivim AFM (conductive C-AFM) i sa dijamantski prevučeni sondama DCP20 od NT-MDT. U toku C-AFM merenja primenjen je prednapon od 10 V na leđnu stranu GO filmova dok je uzemljena sonda skenirala prednji dio površine koristeći kontaktni AFM način rada. Suprotno od već spomenute s24 tehnike u kojoj merenje odgovara bočnom transportu nosača naelektrisanja kroz površinu filma u C-AFM ispitivanju izmerena struja odgovara vertikalnom prenosu naelektrisanja. Put struje je usmeren od vrha AFM šiljka kroz GO film i završava na dnu Cu folije. S ciljem obezbeđivanja stabilnog AFM kontakta uzorka u toku imidžinga primenjeno je dovoljno visoko normalno opterećenje od strane AFM sonde. Za svaki redukcionni potencijal (od -1.5 do -1.8 V kontra zasićene Ag/AgCl, uz rezoluciju od 0.1 V) mereno je pet mapa $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ na različitim lokacijama uzorka. S ciljem karakterizacije provodljivosti uzorka izračunate su dve karakteristične vrednosti za svaku strujnu mapu: srednja vrednost struje i odnos između provodljive i skenirane $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$

površine (izražene u procentim). Rezolucija AFM slika iznosi 256 x 256 tačaka po slici tako da je srednja vrednost struje izračunata kao srednja vrednost odgovarajućih dvodimenzionalnih matriksa. S ciljem izračunavanja odnosa između provodljivog i skeniranog područja, izabrana je struja $I_{thr} = 0.1$ nA kao početna, što znači da su tačke na površini uzorka prikazane kao vodljive samo ako je izmerena struja veća od I_{thr} . I_{thr} je empirijski utvrđen iz histograma strujnih mapa kao maksimalna struja koja odgovara neredukovanim područjima GO filmova. Naposljetku srednja vrednost struje i vodljiva područja za svaki redukcionni potencijal su dobijena svođenjem rezultata na srednju vrednost sa pet različitih lokacija na uzorku.

4.2.4. *Teoretski račun*

Urađeni su teoretski proračuni radi boljeg razumevanja međudelovanja metalnih atoma/katjona sa površinom GO i funkcionalnim grupama na njoj. GO model je postavljen kao konačna ploha sa bridovima zasićenim H atomima i uz prisustvo nekoliko kiseoničnih funkcionalnih grupa. Ispitano je međudelovanje metalnih atoma sa izolovanim i klasterovanim OH grupama u ovom GO modelu.

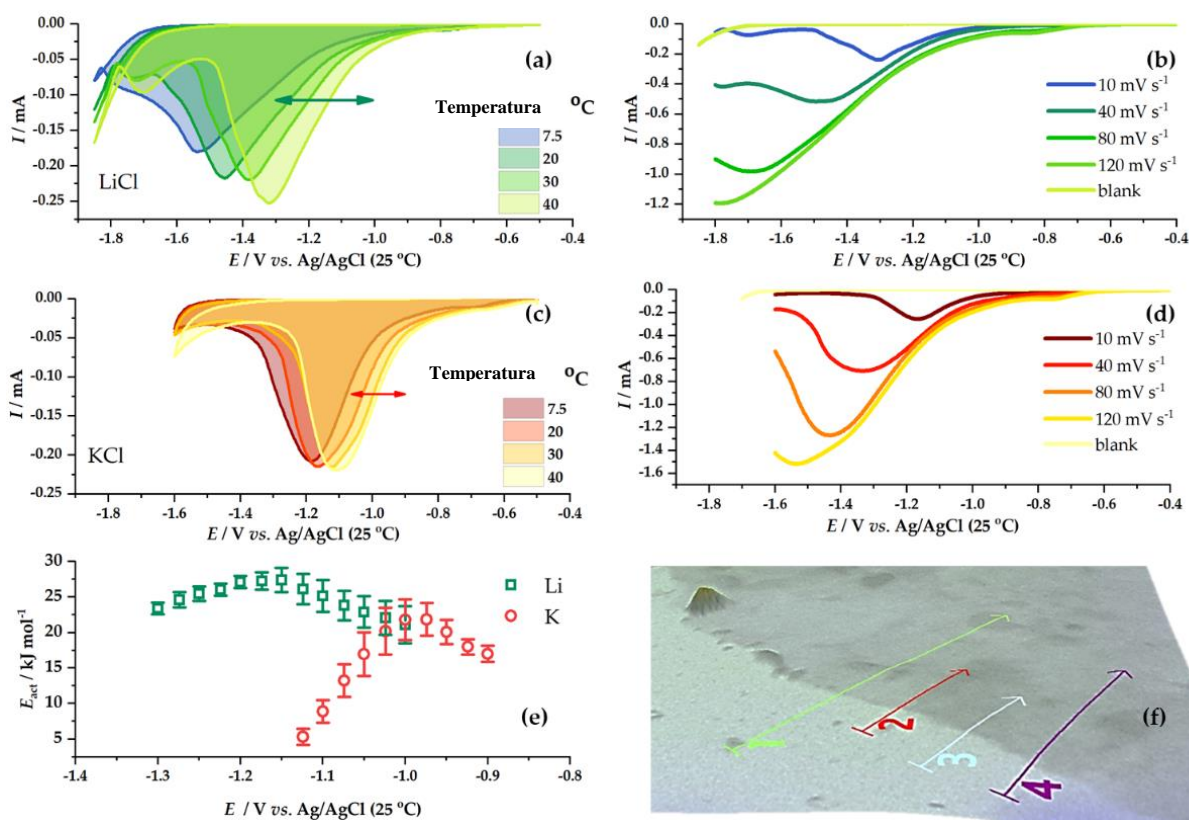
Prvi princip DFT računa je urađen korišćenjem Vienna ab initio simulation code (VASP) [96,98,99]. Generalizovana gradijentna aproksimacija (GGA) je korišćena u parametrizaciji od Perdew, Burk, and Ernzerhof [100] u kombinaciji sa metodom projektor augmentovanog vala (PAW) [101]. Korišćen je limit energije od 450 eV i Gaussianovo raspršenje sa širinom od $\sigma = 0.025$ eV za okupiranje elektronskih nivoa. Brillouin zona je uzorkovana korištenjem Γ -tačke. U toku strukturne optimizacije relaksacija svih atoma je dozvoljena u simulacionoj ćeliji. Relaksacija se odvija sve dok Hellmann–Feynmanove sile koje deluju na atome ne postanu manje od 10^{-2} eV Å⁻¹. Polarizacija spina je uključena u sve proračune.

Poluempirijski proračuni su urađeni korišćenjem MOPAC2016 koda [115] sa PM7 metodom [116]. Urađena je potpuna strukturna relaksacija. Analiza je urađena uz prisustvo vode kao rastvarača. Rastvarač je implicitno uvršten korišćenjem Conductor-like Screening Model (COSMO) metode [117]. Dodatno su uvedene 1-3 eksplicitne molekule vode u solvatacione sfere Li i K. Vizualizacija je urađena sa VESTA [118] i Jmol [119].

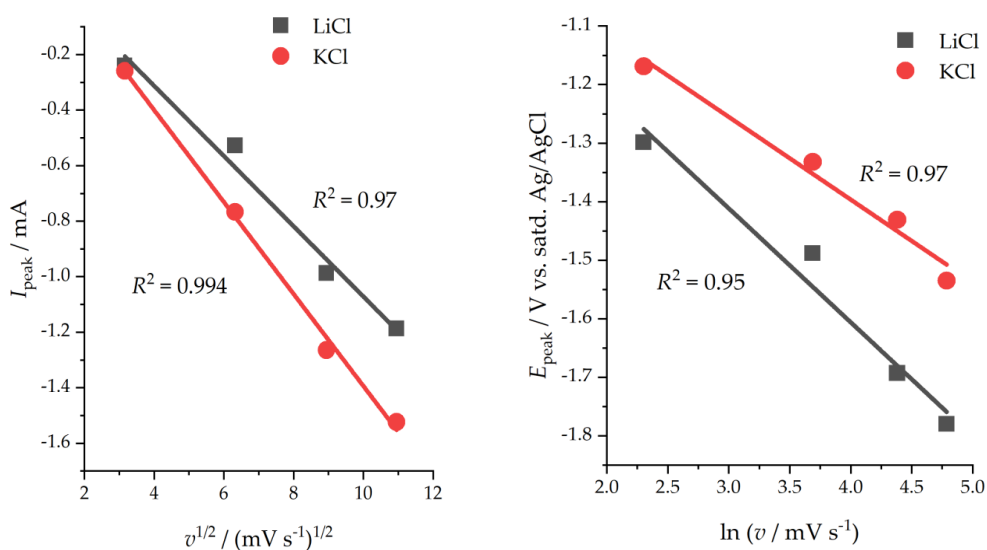
4.3. REZULTATI I DISKUSIJA

4.3.1. *Elektrohemijska redukcija GO filmova – pregled i energija aktivacije*

Elektrohemijska redukcija tankih GO filmova je rađena u 0.1 mol dm⁻³ rastvorima LiCl i KCl sa cikličnom voltametrijom. Kao što je prikazano u dosadašnjem radu [18], redukcionni procesi su brzi i nepovratni (Slika 4.1. pogledati i Sliku 4.2.) što se prati kroz dominantni pik u redukcionom procesu (slika 4.1). Redukcija započinje na niskim potencijalima za LiCl (oko -0.8 V kontra referentne elektrode) i sa smanjenjem temperature od 40 do 7.5 °C redukcionni pik se pomera ka nižim potencijalima (od -1.32 do -1.55 V kontra referentne elektrode). Ista se situacija dešava i u rastvoru KCl, ali se separacija redukcionih pikova intenzivira sa smanjenjem temperature u odnosu na LiCl, pikovi se šire i smanjuje se struja (apsolutne vrednosti).



Slika 4.1. Redukcija tankih GO filmova sa cikličnom voltametrijom: Redukcija tankog GO filma u 0.1 mol dm^{-3} LiCl (a) i linearna voltametrija za četiri različite brzine skeniranja (b). Odgovarajući ciklični voltamogrami za KCl (c) na četiri različite temperature, brzina skeniranja potencijala: 10 mV s^{-1} i linearni voltametri za četiri različite brzine skeniranja (d). Horizontalne strelice prikazuju potencijalne okvire u kojima se nalazi izračunata energije aktivacije za GO redukciju. Graf (e) prikazuje procenjene energije aktivacije dok slika (f) prikazuje 3D SEM rekonstrukciju interfejsa substrat/GO sloj. Uprosečenje visina uz označeni put omogućava procenu debljine filma i ona je procenjena na vrednost $(250 \pm 30) \text{ nm}$.



Slika 4.2. Zavisnost strujnog vrha i vrha potencijalna kod redukcije GO od potencijala brzine skeniranja kod merenja linearnom voltametrijom, temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zavisnost merene struje o temperaturi može se iskazati u opštoj formi kao:

$$i(E) = C(E) * \exp\left(-\frac{E_a(E)}{RT}\right) \quad (4.1.)$$

gde: $C(E)$ (iskazan u amperima) obuhvata sve konstante (uključujući izraz zavisnosti elektrodnog potencijala), R je univerzalna gasna konstanta ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T je apsolutna temperatura (u [K]) dok je ($E_a(E)$) prividna aktivacijska energija za ovaj proces (jedinica [J mol^{-1}]). Za dati elektrodni potencijal E dobijamo izraz,

$$\ln i(E) = \ln C(E) - \frac{E_a(E)}{RT} \quad (4.2.)$$

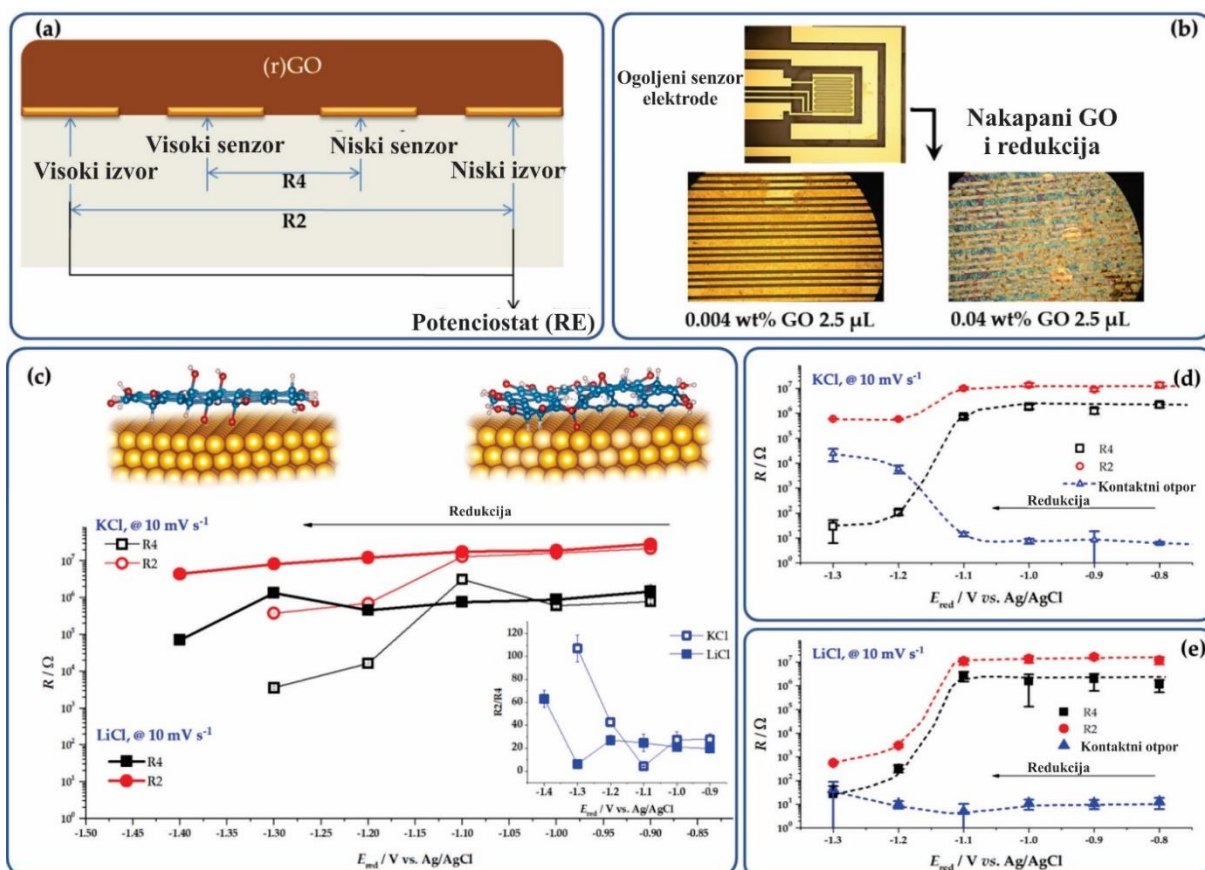
pod uslovom da $C(E)$ nije temperaturno zavisna. Nakon procesiranja I-E krivih, nađeno je da se E_a povećava kako se povećava katodna polarizacija do potencijala koji otprilike odgovaraju 70% vrednosti katodnog pika snimljenog pri temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega dolazi do opadanja. Vrednosti su nešto niže u KCl (22 kJ mol^{-1}) nego u LiCl (27 kJ mol^{-1}).

Bilo je očekivano da dobijene vrednosti E_a pri sobnoj temperaturi budu značajno niže od onih na povišenoj temperaturi. Eksperimentalni podaci su to na kraju potvrdili. Na primer, otpor individualne jednoslojne GO pločice iznad $140 \text{ }^\circ\text{C}$ daje energiju aktivacije od $(155 \pm 4) \text{ kcal mol}^{-1}$. U drugu ruku TPD merenja višeslojnih filmova GO ploha su pokazala vrednosti aktivacione energije (134 ± 17) kJ mol^{-1} [120]. U toku niskotemperaturnog žarenja vrednosti izmerenog otpora su dale vrednosti energije aktivacije od 1.65 eV (159 kJ mol^{-1}) [121] što je pripisano procesima desorpcije epoksi i alkoksi kiseoničnih atoma zajedno sa ugljenikom [122] i obnavljanju neoksidovanih grafenskih domena. Očigledno je da se elektrohemijaska redukcija GO završi u nekoliko minuta i da je mnogo brži proces u poređenju sa niskotemperaturnim žarenjem gde proces traje između 2-4 sata [120]. Na kraju se treba naglasiti da se dobijene vrednosti energija aktivacije u ovom radu trebaju tumačiti s oprezom i treba se razmatrati kao energija po Avogadrovom broju hemijskih veza. Naime, zbog raštrkanosti površinskog kiseonika teško je definisati jedan mol GO i molarne vrednosti se generalno ne mogu bez sumnje povezati i uzeti u ozbiljno razmatranje u toku konverzijom jednog mola GO u rGO. Ove dobijene rezultate je najbolje tumačiti preko broja molova hemijskih veza prisutnih u GO koje se prekidaju u toku redukcionog procesa i iskazati ih kao srednju vrednost celine koja se sastoji od raznih funkcionalnih grupa prisutnih u ispitivanom GO. Treba istaći da promena prirode dominantnih kiseoničnih funkcionalnih grupa prisutnih u GO uzorku ne mogu kompenzovati razliku između E_{act} kod elektrohemijske redukcije i niskotemperaturnog žarenja, s obzirom na to da je drugom slučaju ovaj proces mnogo sporiji.

4.3.2. Bočna provodljivost i redukcija GO filmova

Otpor GO filmova se smanjuje u toku procesa žarenja do 7 puta [121], a to se dešava kao posledica otpuštanja kiseonika usled povišenja toplote. Ovde su ispitane promene otpora sa tehnikom simultanog merenja 2-tačke i 4-tačke koje nam daju informacije o bočnom i kontaktnom otporu GO filmova u toku elektrohemijske redukcije (Slika 4.3.). Ustanovljeno je da rezultati merenja zavise od debljine filma. Kod tanjih filmova, R2 se sporije smanjuje krenuvši od visokih vrednosti otpora ($10^7 \text{ } \Omega$) uz povećanje katodnog potencijala i proces je trajao sve dok nije postignut napon od -1.1 V . Nadalje, R2 vrednost se dvostruko spustila usled redukcije filma u KCl i također je opadala u rastvoru LiCl (slika 4.3., c). R4 vrednosti su pokazale sličan trend ali sa karakterističnim povećanjem (slika

4.2., c) na potencijalima bliskim potencijalu redukcionog pika (Slika 4.1.). Ako se posmatraju odnosi R2/R4 (slika 4.3., c) za neredukovane GO filmove, oni su značajno veći od teoretske vrednosti za multi kontaktni otpor (oko 3) i rastu do vrednosti bliskih 20. Ove vrednosti sugerišu slab električni kontakt između GO filma i zlatne elektrode zbog neprovodljive prirode GO filma. Kada krene redukcion proces, vrednost odnosa R2/R4 opadne do vrednosti bliskih 3, nakon čega se značajno povećaju i povećanje je više izraženo kod redukcije u KCl. Ponašanje debljih filmova je slično (Slika 4.3.,d i e), ali su promene otpora naglašenije i R4 vrednost se promeni za šest redova veličine za filmove redukovane u oba rastvora (LiCl i HCl). Vrednost R2 u KCl rastvoru padne za samo jedan red veličine i kontaktni otpor dosegne vrednost od 10 Ω. Filmovi redukovani u LiCl pokazuju promenu R4 vrednosti za četiri reda veličine, a vrednost kontaktnog otpora dosegne 60 Ω.

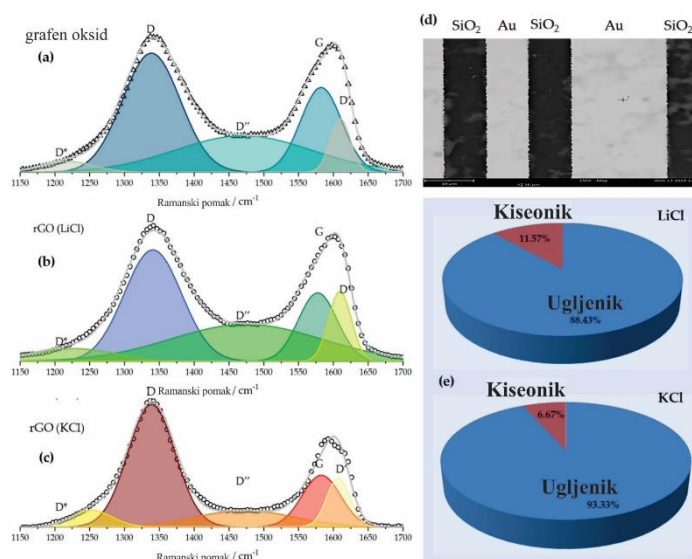


Slika 4.3. Redukcija GO deponovanog na četvertrakastu zlatnu elektrodu uz korištenje s24 merenja. (a) Shematski prikaz spoja četvertrakaste zlatne elektrode za sistem merenja otpora (pune linije) ili za potenciostat (isprekidane linije), komponente za s24 merenja nisu prikazane (za više detalja pogledati reference [45,113,114]), (b) optički mikrofotograf četvertrakaste elektrode i uvećani delovi elektrode sa redukovanim GO filmovima različitih debljina, (c) s24 merenja za GO film, nakapano 2.5 μL, 0.004 wt.% GO disperzije merenje rađeno u KCl i LiCl pri različitim potencijalima koji odgovaraju neredukovanim i redukovanim GO filmovima (shematski prikaz za dva granična potencijala), inset daje R2/R4 odnose za dva elektrolita, (d) s24 merenja za GO film, nakapano 2.5 μL, 0.004 wt.% GO disperzije merenje rađeno u KCl, sa procenjenim kontaktnim otporom (e) isto za (d) samo za redukciju u LiCl rastvoru.

Velika razlika u ponašanju kontaktnog otpora u dva elektrolita se može objasniti bržom redukcijom GO u KCl što uzrokuje naglašeno izdvajanje CO, CO₂ i H₂O sa GO plohe [123]. Treba još u obzir uzeti izdvajanje vodonika na zlatnoj elektrodi, što uzrokuje slabljenje kontakta između GO filma i elektrode. Izdvajanje vodonika na zlatnoj elektrodi je izraženije u elektrolitima sa K⁺ nego u onim sa Li⁺ jonima [124]. Intenzivnije izdvajanje vodonika u KCl rastvoru dodatno slabi kontakt između zlatne elektrode i redukovano GO filma. Trebalo bi se razmišljati na koji načini napraviti poboljšanja

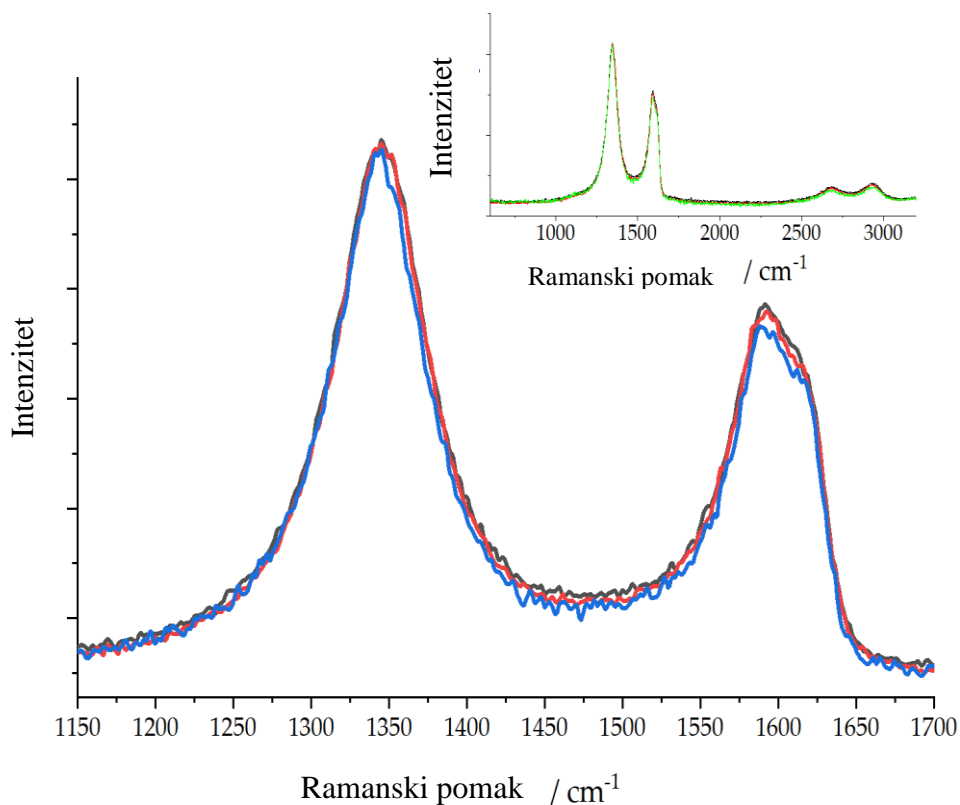
koja će smanjiti ovaj efekat. Prvotno izdvajanje CO, CO₂ i H₂O vjerovatno poboljšava kompaktnost filma i kontakta sa zlatnom elektrodom zato što se uklanjaju površinske grupe van ravni i tako se poboljšava slaganje slojeva redukovano GO. Ova kompaktizacija bi se mogla povezati sa ranije ispitanim promenama (korištena poboljšana *in situ* površinska infracrvena spektroskopije) u dvostrukom sloju na interfejsu GO film – elektrolit i stvaranju vodoničnih veza interkaliranih molekula vode između GO ploča pri umerenim redukcionim potencijalima (-1.1 V za KCl i -1.3 V za LiCl rastvor) i te se promene dešavaju prije nego što počne redukovanja O-funkcionalnih grupa [125]. Kako se izdvajanje gasa nastavlja tako dolazi do formiranja mikrobalončića koji uzrokuju slabljenja kontakta između redukovanih GO površina i zlatne elektrode. Naposljetku, prelazi između neprovodljivog i provodljivog stanja su jasniji za tanje filmove što se vidi iz merenih vrednosti R₂ i R₄ u LiCl i KCl rastvorima (slika 4.3., c). Kod debljih filmova se čini da se promene u otporu dešavaju na istom potencijalu u oba slučaja (nešto ispod -1.1 V, Slika 4.3., d i e). Ovakvo ponašanje debljih filmova je donekle razumljivo, ako se pretpostavi da se formira dovoljna količina redukovanih GO površina u oba elektrolita, izgradi se provodljiva mreža radi čega se lateralna provodljivost poveća. Druga mogućnost je da usled ponovljenog cikliranja GO filma do progresivno visokih graničnih katodnih potencijala dođe do povećanja stepena redukcije iznad vrednosti koja odgovara postignutom stepenu redukcije nakon jednog snimanja sa odgovarajućim graničnim katodnim potencijalom. Ovaj scenario je moguć pošto je utvrđeno da je elektrohemijaska redukcija GO takođe osetljiva na brzinu skeniranja i pokazuje povratni karakter, tako da se može postići visoki stepen redukcije pri nižim potencijalima sa vrlo sporim skeniranjem.

Da bi se ustanovila razlika između GO filmova redukovanih u LiCl i KCl rastvorima (efekat inertnog elektrolita), redukovani GO filmovi na zlatnoj elektроди koji su korišćeni u merenjima otpora podvrgnuti su Ramanskoj i EDX analizi (Slika 4.4.). Treba naglasiti da je snimljeni Ramanski spektar potpuno redukovano rGO pokazivao jako dobru ponovljivost kao što je prikazano na slici 4.5. Zbog toga prikazani intenziteti traka pokazuju relativnu nesigurnost manju od 5% što je povezano sa ponovljivošću nakapavanja i grešaka u procedurama podešavanja krivih. Ramanski spektar u regiji između 1150 i 1700 cm⁻¹ je dekonvoluiran u pet komponenti korištenjem Gaussianovih profila. Iz ovog razloga su odnosi intenziteta traka prikazani preko površina pikova [126]. Za neredukovane GO filmove G traka je locirana na 1582 cm⁻¹ dok I_D/I_G odnos iznosi 2.0. Filmovi redukovani u LiCl rastvoru pokazuju G traku na 1577 cm⁻¹, a oni u KCl pokazuju trku na 1583 cm⁻¹. Odgovarajući I_D/I_G odnosi iznose za LiCl 2.4 i za KCl 2.9.



Slika 4.4. Ex-situ karakterizacija GO filmova na četverotrakastoj zlatnoj elektроди. Ramanski spektar GO tankog filma nanešenog na četverotrakastu zlatnu elektrodu (2.5 μL, 0.004 wt.% GO) prije redukcije (a) i posle elektrohemijske redukcije u LiCl rastvoru (b) i KCl rastvoru (c). Oba filma su redukovana jednokratnom cikličnom voltametrijom, sken rađen u potencijalnom prozoru od -0.5 do -1.3 V vs. Ag/AgCl sa brzinom skeniranja potencijala od 10 mV s⁻¹. Na desnoj strani se nalazi SEM

slika četvertrakaste zlatne elektrode sa rGO filmom (d), i rezultati EDX hemijske analize GO filma u LiCl (C:O odnos 7.6 ± 1.2) i KCl (C:O odnos 13.9 ± 3.4).



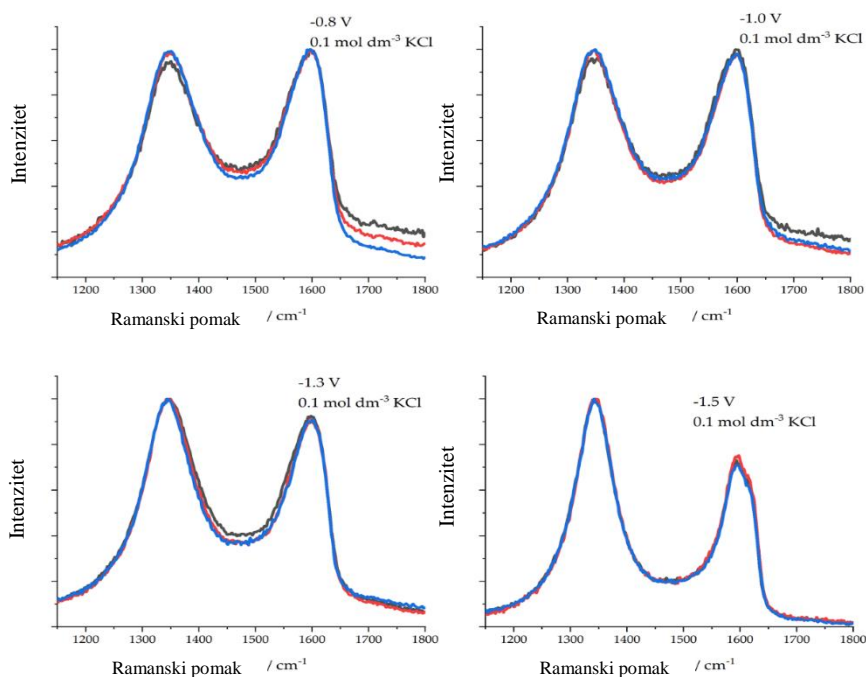
Slika 4.5. Ramanski spektar tri potpuno redukovana rGO filma u rastvoru KCl fokusiran na regione D i G traka koje su usrednjene vrednosti tri različite pozicije na filmu. Slika u uglu predstavlja celi ramanski spektar.

Uzimajući u obzir visoki sadržaj kiseonika i praktično skoro nepostojeće sp^2 vezane ugljenikove atome u korištenim GO uzorcima [95], analizirani uzorci se mogu smestiti u treću fazu amorfizacije putanje [126]. Kako god, može se jasno uočiti D traka naspram tetraedarskog amorfno ugljenika i u tom slučaju je intenzitet D trake uzet kao nulti. Za fluorirane grafene sa visokim udelom defekata sp^3 tipa intenzitet D trake nema nultu vrednost [127]. Odnos C:O u redukovanim GO filmovima (Slika 4.4., e) sugerise da su GO filmovi u manjem stepenu redukovani u LiCl nego u KCl. Kako je G traka locirana na nešto nižem valnom broju i I_D/I_G odnos je manji za GO filmove redukovane u LiCl, mogu se smestiti u drugu fazu amorfizacije putanje (smešteni u Ramanskom spektru između nanokristalnog grafita i amorfno ugljenika) [126,128]. Filmovi redukovani u KCl se formalno mogu smestiti u istu fazu, ali su bliži fazi jedan, a to sugerise veća pozicija G trake i veći I_D/I_G odnos. Ovaj je zaključak u skladu sa I_D/I_G odnosima za redukovane GO filmove čije su vrednosti za LiCl (0.60) i KCl (0.57) [128].

Pitanje je koji su tipovi defekata prisutni u redukovanim filmovima? Suštinski je moguće korištenjem I_D/I_G odnosa rešiti koji su tipovi defekata prisutni na grafenu [128]. Neredukovani GO film ima vredost I_D/I_G odnosa 6.3 što je blisko tipičnoj vrednosti za defekte koji su slični vakancijama ($I_D/I_G = 7$, [128]). Ovi odnosi za redukovane GO filmove su manji u poređenju sa nerdukovanim i njihove vrednosti iznose za redukciju u LiCl 4.0, a za KCl 5.1. Za filmove redukovane u LiCl ovo može upućivati dominantno prisustvo defekata sličnih granici. Također postoji mogućnost da se u toku redukcije pojavi histereza [126].

Iz ovog je razloga vrlo teško izvući precizan zaključak o tipu defekata u GO filmovima. Pošto se u toku redukcija izdvaja CO i CO₂ i to jako brzo (u pitanju su desetine sekunde u poređenju sa termalnom redukcijom gde su potrebne stotine minuta), može se očekivati da redukovani GO obiluje vakancijama. Ovaj je zaključak u skladu sa činjenicom da je početni GO jako bogat s jako velikim vakancijama [95]. Ovo je u skladu sa prethodnim zaključkom da elektrohemijaska redukcija ne može da neutrališe postojeće vakancije prisutne u početnom GO [32]. Nasuprot ovom, u nedavnim radovima [129] se sugeriše da elektrohemijaska redukcija favorizuje stvaranje sp³ defekata prije nego formiranje vakancija. Međutim, postoji sumnja da je redukcija GO filmova o ovim eksperimentima nekompletna jer je rađena redukcija do -1 V kontra Ag/AgCl elektrode u rastvoru NaCl. Naime, ovaj potencijal odgovara jako niskom stepenu redukovanja GO (Slika 4.1., i referenca [18]).

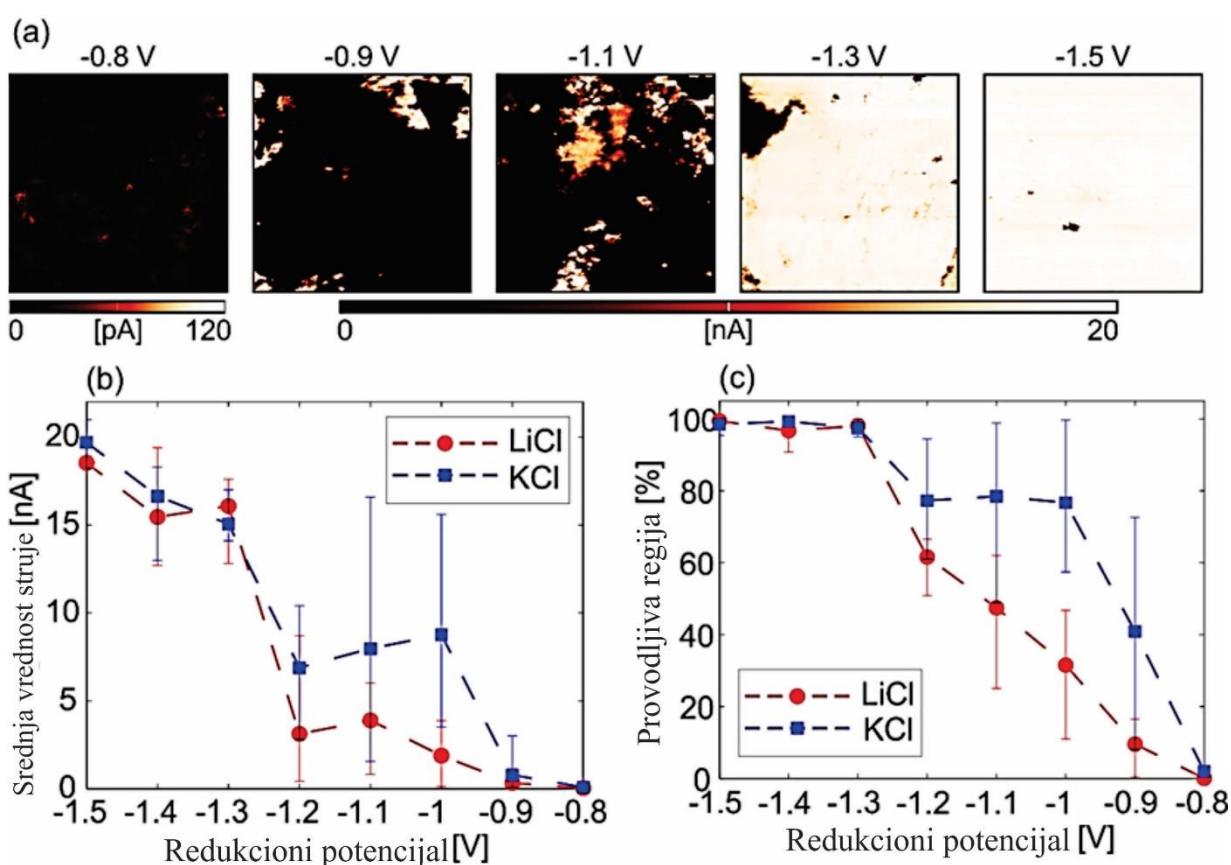
Razmatrajući dosadašnju diskusiju ne može se napraviti definitivna usporedba ovih rezultata sa rezultatima u postojećoj literaturi. Nadalje, treba naglasiti da struktura rezultujućeg rGO nastala elektrohemijaskom redukcijom puno zavisi od početne strukture startnog GO (npr. prisutnost različitih vakancija i defekata), kao i od eksperimentalnih uslova koji mogu biti uzrok čestog neslaganja oko dobijenih rezultata istraživanja koji se mogu naći u literaturi. Ovi uslovi uključuju inertni elektrolit, pH, temperaturu, ali nisu samo na njih ograničeni. Sa druge strane, kontrolisani eksperiment koji podrazumeva praćenje strukturnih promena usled redukcije GO (uz kontrolisanja spomenutih uslova) sa Ramanskom spektroskopijom daje koristan uvid u strukturna dešavanja. Serija Ramanskih spektara snimljenih za rGO redukovanog na različitim potencijalima (potenciostatski, 10 s vreme redukcije, pogledati sekciju 4.3,) prikazani su na slici 4.6. Kao što se može videti, potpuno redukovani filmovi pokazuju dobro slaganje sa Ramanskim spektrima snimljenim na različitim tačkama na filmu. Situacija se pogoršava za niži stepen redukovanosti GO, posebno na valnim brojevima gde se nalazi D' traka (ovo je povezano sa poremećajima u strukturi i defektima prisutnim u rGO uzorcima, kao što je već objašnjeno u gornjem delu teksta). Ovo upućuje na lokalne nehomogenosti koje postoje u rGO filmovima koji nisu potpuno redukovani za razliku od onih koji jesu (Slika 4.5.). Kompletana analiza strukturne evolucije elektrohemijaski formiranih rGO filmova je van okvira ovog rada koji se u ovoj sekciji fokusira na obnavljanje provodljivosti. Zato je istraživanje okrenuto C-AFM analizi redukovanih GO filmova sa kojom se mogu rešiti lokalne promene u provodljivosti i to u visokoj rezoluciji.



Slika 4.6. Ramanski spektar GO filmova redukovanih na različitim potencijalima (kontra zasićene Ag/AgCl elektrode, vrednosti prikazane na slikama) u rastvoru KCl snimljen na tri različite tačke na filmu uz korištenje Ramanskog mikroskopa.

4.3.3. Redukcija i transversalna provodljivost elektrohemijski redukovanih filmova

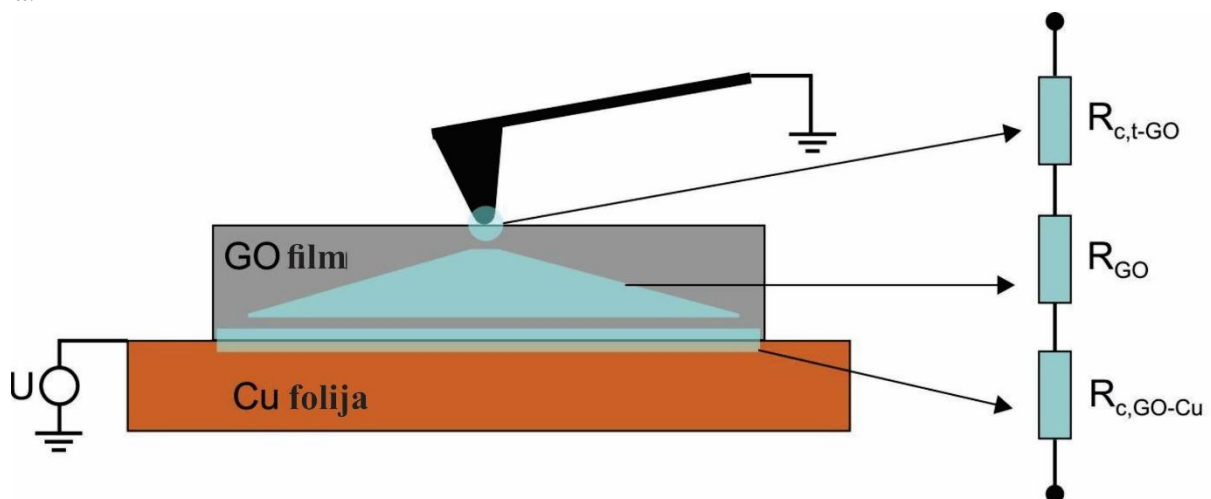
Kao što je već naglašeno, redukovni GO filmovi su analizirani sa C-AFM. Suprotno od s24 merenja, ova metoda meri transversalnu provodljivost kroz GO film. Pojednostavljena shema C-AFM merenja je prikazana na slici 4.8., zajedno sa diskusijom o različitim doprinosima provodljivosti na merenoj strujnoj mapi u daljnjem tekstu. Tipična strujna mapa za nekoliko različitih redukcionih potencijala i LiCl elektrolit su prikazani na Slici 4.7.(a). Za niske redukcione potencijale (-0.8 V), grafen oksid se ponaša kao izolator sa strujom manjom od 120 pA (prikazano tamnim kontrastom) preko cele površine uzorka. Povećanjem redukcionog potencijala do -0.9 V i -1.1 V dovodi do pojavljivanja malih svetlih površina na strujnoj mapi što upućuje na stvaranje provodljivih i prostorno odvojenih ostrva. Pri visokim redukcionim potencijalima (-1.3 V) dolazi do inverzije strujne mape sa dominantom svetlom površinom (provodljiva) sa manjim izolovanim tamnim domenama (neprovodljiva površina). Pri najvećem redukcionom potencijalu (-1.5 V) tamne domene praktično nestanu. Stoga grafen oksid filmovi postaju vrlo provodljivi i sadržavaju vrlo mali broj sitnih izolatorskih ostrva.



Slika 4.7. Redukcija GO filmova viđena kroz C-AFM. (a) Karakteristične strujne mape za pet odabranih redukcionih potencijala, merene u LiCl elektrolitu. Površina skeniranja $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Strujna skala je 20 nA izuzev leve mape (-0.8 V), gde je skala vrlo mala (120 pA) zbog vrlo niske provodljivosti neredukovanih uzoraka. (b) Srednja vrednost struje i (c) relativna provodljiva površina (izračunata kao odnos između provodljive i skenirane $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ površine, izraženo u procentima) usrednjena za pet različitih lokacija na uzorku za svaki redukциони potencijal.

Promene u strujnim mapama u funkciji redukcijskog potencijala su kvantifikovane računanjem srednje vrednosti struje i relativne površine provodljivih domena u skeniranom području. Mape su prikazane na slici 4.7., (b) i (c), za oba rastvora elektrolita (LiCl i KCl). Kao što se može videti redukcija GO filmova ima isti trend u oba elektrolita, ali redukcija u KCl kreće ranije. Pri

redukcionom potencijalu od -1 V srednja vrednost struje je visoka i ima vrednost oko 9 nA, a relativna površina provodljivog područja je oko 85%. U LiCl rastvoru naglašena redukcija se dešava kasnije. Na -1.3 V gotovo celi GO film postaje provodljiv dok srednja vrednost struje skače na 15 nA. Kao što je objašnjeno u tekstu (u vezi s C-AFM), merene strujne mape također uključuju kontaktni otpor između rGO sloja i bakrene folije na kojoj leži film. Primenjena C-AFM tehnika je *ex-situ*, stoga formiranje površinskih oksida i redukcija na nižim potencijalima može da ima uticaj na ovaj kontakt. s24 merenja upućuju na povećani kontaktni otpor na dubokim anodnim potencijalima (slika 4.3.) što pokazuje suprotan trend od onog što prikazuju C-AFM merenja. Zato se može nedvosmisleno zaključiti da je smanjenje rGO otpora dominantno kod C-AFM merenja. C-AFM je kontaktna tehnika dve tačke. Stoga ukupni otpor sadržava kontaktne otpore. Glavna prednost C-AFM (u poređenju sa merenjima kontakt četiri tačke) je velika prostorna rezolucija pošto može da meri strujne mape s rezolucijom koja je nanoskalirana. Ova tehnika je primenjena u ovom radu pošto se samo sa C-AFM mogu detektovati i napraviti prostorne mape redukovanih (provodljivih) i neredukovanih (neprovodljivih) područja na površini GO filma. Na prikazanoj slici 4.8. Imamo dva kontaktna otpora, $R_{c,t-GO}$ je kontaktni otpor između AFM vrha i GO filma, dok $R_{c,GO-Cu}$ predstavlja ledni kontakt između GO filma i Cu folije. Tokom skeniranja, $R_{c,GO-Cu}$ je otprilike konstantan zbog toga što odgovara vrlo velikoj površini koja se ne menja. $R_{c,GO-Cu}$ se menja i zavisi od lateralne pozicija vrha AFM-a. Kod prve aproksimacije (ako se zanemare moguće Schottky barijere) $R_{c,GO-Cu}$ se može računati kao $\rho_{GO}/(4a)$, gdje je ρ_{GO} lokalni otpor GO filma i gde je radijus kontaktnog područja između AFM vrha i GO filma (takozvani električni radijus koji zavisi od zakrivljenosti vrha AFM i primenjenog normalnog opterećenja). Put struje kroz film počinje u lokalnom regionu definisanog AFM vrhom, a zatim se širi ka lednom kontaktu. S toga se može očekivati da se promena RGO do neke mere može reflektovati na merene strujne mape, ali mnogo manje izraženo u poređenju sa $R_{c,t-GO}$. U zaključku, iako je C-AFM dvokontaktna tehnika, prostorne promene u struji uglavnom dolaze zbog promena u $R_{c,GO-Cu}$, a te promene su proporcionalne lokalnom otporu na GO filmu. Zato se može tvrditi da posmatrana strujna mapa reflektuje promene u lokalnom otporu GO filma ispod AFM vrha.



Slika 4.8. Pojednostavljena električna shema C-AFM postavke. Ovo je dvotačkasta tehnika i merenje je pod uticajem kontaktnog otpora između vrha i rGO sloja ($R_{c,t-GO}$), lokalni otpor rGO sloja (R_{GO}), i kontaktni otpor između rGO i Cu supstrata.

Korišćenjem rezultata C-AFM analize može se zaključiti da nagli pad otpora filma (R_4) u toku s24 merenja odgovara tački u kojoj se provodljiva ostrva redukovanog GO spajaju i na taj način formiraju mrežu koja premošćuje izolatorska ostrva između elektroda u četveroelektrodnom senzoru. Treba napomenuti da kod s24 merenja redukcija GO filmova počinje lokalno na tačkama gde je film u kontaktu sa slojem zlata i širi se ka međuprostoru između dve zlatne trake (slika 4.4., d). Rastojanje

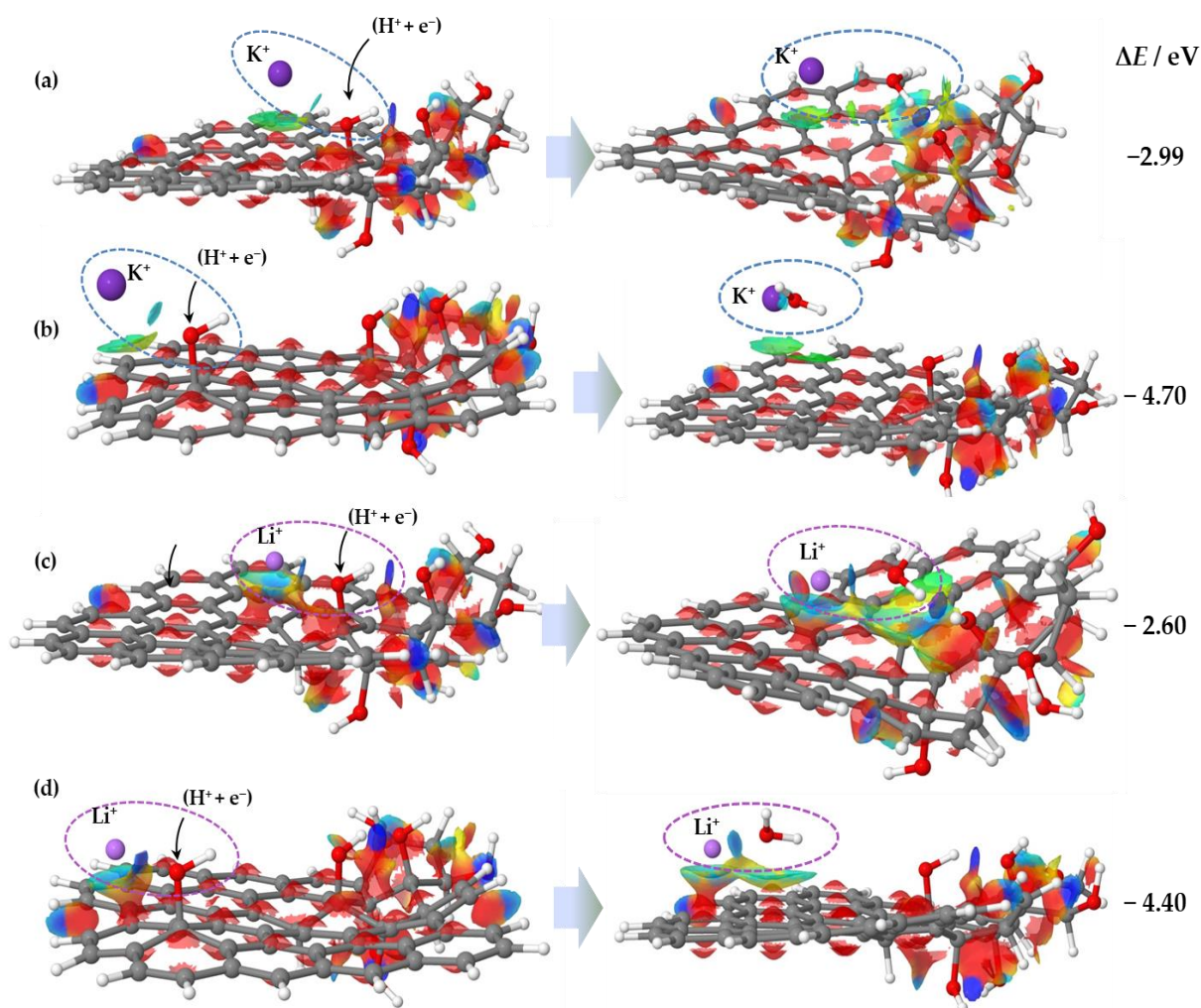
između zlatnih traka je ispod 10 μm , što odgovara maksimalnoj bočnoj dužini GO ploča u ovom radu. Izmereni otpor je također pod uticajem brzine pomeranja redukovano GO fronta u međuprostor između dve zlatne trake. Iz ovog razloga bi izmerena energija aktivacije bila pod uticajem brzine pomeranja GO fronta u međuprostor Au regiona. Ovakva postavka merenja može se koristiti za procenu brzine pomeranja fronte. Kada je urađena ciklična voltometrija pri većim brzinama skeniranja (25 mV s^{-1}), nije posmatrana promena otpora, iako je promena boje od žute do crne bila očita u toku merenja. Ovo upućuje da se GO film redukovao na mestima koja su bila u direktnom kontaktu sa Au elektrodama, ali ne i između njih. Pošto je za skeniranje cikličnom voltametrijom u potencijalnom prozoru od -0.5 do -1.3 V pri brzini skeniranja potrebno 32 sekunde da se završi proces i pošto redukovani GO film treba da prođe dužinu od $5 \mu\text{m}$ da se spoji u provodljivi sloj, da se zaključiti da redukovani GO film bočno napreduje brzinom nižom od $1.6 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$, kada nije u direktnom kontaktu sa kolektorom struje. Kako god, ova vrednost je samo gruba procena pošto se redukcionni proces ne dešava tokom celog potenciodinamičkog skeniranja, dok se redukovani fragmenti GO filma mogu ponašati kao kolektori struje za okolne GO delove.

4.3.4. Teoretsko modelovanje GO redukcije

Da bi se modelovao proces GO redukcije, urađene su serije semiempirijskih i DFT proračuna na modelu GO površine (Slika 4.9. i Slika 4.10.). Prema Lerf-Klinowski modelu [130] epoksidne i hidrosilne grupe dominiraju po GO bazalnoj ravni [131,132] Kako se do sada diskutovalo u ovom radu o razlikama međudelovanja alkalnih i zemnoalkalnih metala sa epoksidima [18] u ovom delu će biti fokus na hidrosilne funkcionalne grupe. Ovo razmatranje je bitno iz razloga što se nedavno ustanovilo da su OH grupe prve koje se redukuju [112]. Model uključuje nekoliko OH grupa koje su zajedno grupisane, a razlog ovakvog modeliranja leži u činjenici da je poznato da se ovakav tip sp^3 defekata pojavljuje u dimerima ili klasterima [25,133]. Formalna stehiometrija razmatranog moda je $\text{C}_{58}\text{H}_{33}\text{O}_6$. Takođe je razvijen dodatni model koji sadržava jednu izolovanu OH grupu na GO bazalnoj plohi pored klastera OH grupa (stehiometrija $\text{C}_{58}\text{H}_{33}\text{O}_7$).

Kod semiempirijskih proračuna voda se implicitno dodavala kao rastvarač, ali je takođe razmotrena eksplicitna solvatacija Li^+ i K^+ jona u ovom modelu. Za Li^+ razmatrane su tri eksplicitne molekule vode u hidratacionoj sferi, dok je za K^+ razmatran sistem od jedne ili nijedne molekule vode. Kada su razmatrani metalni joni dovedeni u kontakt sa klasterima OH grupa, nije se posmatralo otkidanje OH grupa i formiranje MOH jedinice. Takođe isto razmatranje vredi i za izolovanu OH grupu. Kiseonični atom u OH grupama je podložan elektrofilnom napadu. Zato je H atom dodan u blizinu O atoma u sledećem koraku međudelovanja OH grupe sa metalnim katjonom. Dodatak H atoma je analogan dodavanju H^+ jona kroz elektrolit i jednog elektrona kroz vanjsko strujno kolo u toku elektrohemijske redukcije GO, a celi sistem se posmatra preko singleta i kao nosač jednog pozitivnog naboja. Spontano odvajanje metal- H_2O kompleksa se posmatra kroz relaksaciju u svim slučajevima (Slika 4.9.). Glavni rezultati koji se ovde trebaju naglasiti su: (i) ukupna energetska ravnoteža je uvek više negativna za K^+ nego za analogni scenario sa Li^+ jonom i (ii) uvek je više energetski favorizovano uklanjanje izolovane OH grupe nego jedne OH grupe iz klaster (slika 4.9., vidi energetski balans). Prvi rezultat se može razumeti zbog ekstenzivne solvatacije Li^+ jona koja zasenjuje Li^+ jon i slabi međudelovanje sa odvojenim molekulama vode. Drugi rezultat se može razumeti kroz stabilizaciju OH klastera koja se dešava zbog produžene sp^3 hibridizacije i nekovalentnog međudelovanja koje stabilizuje OH klaster (slika 4.9., izopovršine).

Još se značajnije može videti razlika u ponašanju izolovanih i klasterovanih OH grupa kroz rezultate DFT proračuna (slika 4.10.). U ovom slučaju urađeni su proračunima za sistem bez naboja i bez implicitnog rastvarača. Dodavanjem jednog metalnog atoma u sistem, simulira se dodavanje M^+ iz rastvora i elektron kroz vanjsko kolo. Ako Li i K atom međudeluje sa klasterom OH grupa (slika 4.10, a i b) ne uočava se nikakva hemijska promena.

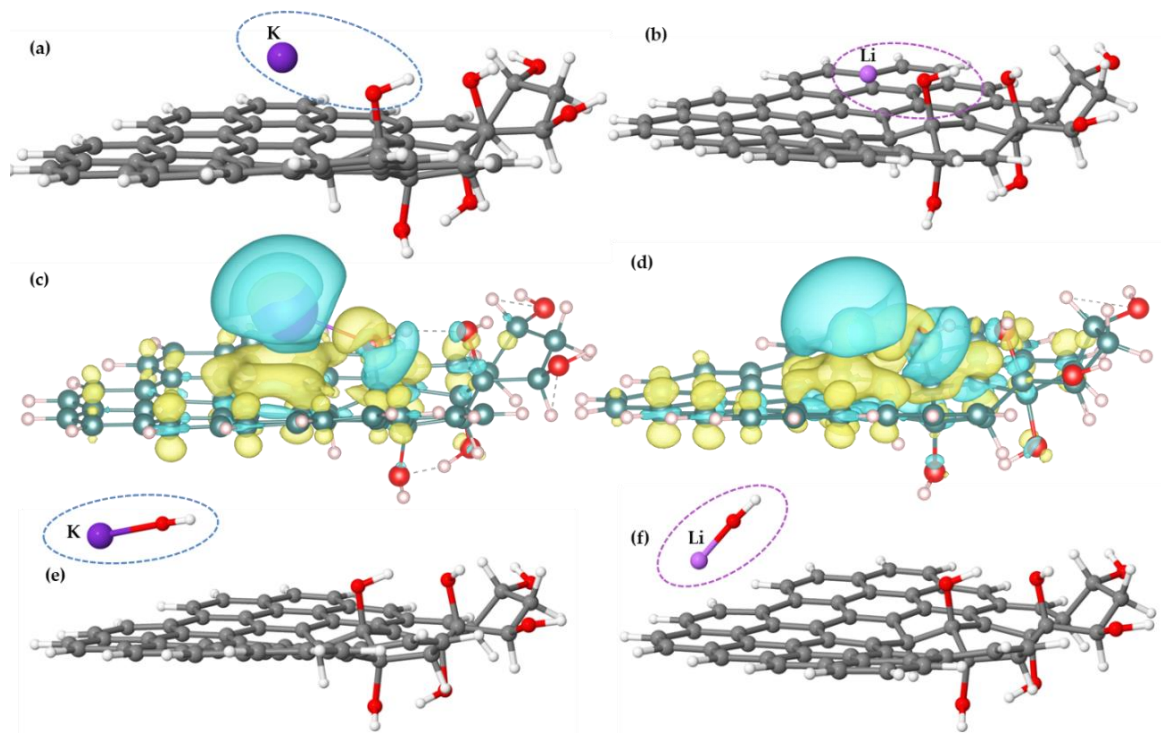


Slika 4.9. GO redukcija viđena kroz semiempirijske kvantno hemijske proračune. (a) Optimizovana struktura ($K^+ + GO$) pre i posle dodavanja jednog vodonika ($H^+ + e^-$) u sistem kada K^+ stupa u međudelovanje sa aglomerovanim OH grupama, (b) Optimizovana struktura ($K^+ + GO$) pre i posle dodavanja jednog vodonika ($H^+ + e^-$) u sistem kada K^+ stupa u međudelovanje sa izolovanom OH grupom na GO plohi, (c) isto kao za (a) ali vezano za međudelovanje sa Li^+ , (d) isto kao za (b) ali vezano za međudelovanje sa Li^+ . Desno, prikazane su energetske ravnoteže. Svi sistemi su računati kao singleti koji imaju jedan pozitivan naboj. Izopovršine pokazuju regije nekovalentnog međudelovanja prisutnog u razmatranom sistemu.

Drugim rečima, jedan ns elektron iz metalnog atoma je efikasno prenesen na GO plohu i pohranjen na bazalnoj ravni. Iako se dešava raspršenje naboja u HO-C vezi (slika 4.10., c i d) ne dolazi do odvajanja MOH jedinice. Situacija je drugačija kada se M dovede u kontakt sa izolovanom OH grupom na bazalnoj ravni (slika 4.10., d i e). U ovom slučaju rezultat je spontano formiranje MOH jedinice. Ova otkrića potvrđuju da su izolirane OH grupe koje se nalaze na bazalnoj ravni GO više podložne redukcije nego one koje se nalaze u klasterima, što se na kraju slaže sa prethodnim teoretskim proračunima [25]. Štaviše, prethodni proračuni su pokazali da je međudelovanje K sa OH grupama energetski favorizovano u poređenju sa međudelovanjem Li sa istim prisutnim funkcionalnim grupama.

Utemeljeno na teoretskim rezultatima može se shvatiti zašto se energija aktivacije u toku elektrohemijske redukcije GO povećava do određenog potencijala (slika 4.1.). Ova zavisnost E_a -elektrodni potencijal se može korelirati sa uklanjanjem lako reducibilnih kiseoničnih funkcionalnih grupa i formiranjem provodljivih domena sa obnovljenim sp^2 hibridizacijama, što je u skladu sa

eksperimentalnim opažanjima [112]. Ova hipoteza je također u skladu sa C-AFM merenjima (Slika 4.7.). U toku napredovanja elektrohemijske redukcije, teško reducibilne kiseonične grupe se uklanjaju, a prekidanje strukture klastera sa O funkcionalnim grupama u ovom slučaju dodatno olakšava njihovo uklanjanje. Iz ovog razloga kada se jednom naruši integritet klastera sa O funkcionalnim grupama, energija aktivacije počinje da opada (Slika 4.1.).



Slika 4.10. GO redukcija viđena kroz DFT. Optimizovane strukture za međudelovanje između K atoma (a) i Li atoma (b) sa aglomeracijom OH grupa i odgovarajući prikazi naboja K – (c), Li – (d); vrednost izopovršine $1.2 \times 10^{-3} e \text{ \AA}^{-3}$, Plave površine upućuje na gubitak naboja, a žute površine akumulaciju naboja, (e) optimizovane strukture sistema usled međudelovanja K atoma sa izolovanom OH grupom na bazalnoj plohi, (f) isto kao (e) ali za slučaj Li atoma. Početne strukture za (e) i (f) su iste kao na slici 5. (b) i (d) (levo). Svi proračuni za sve sisteme su kao parametar uzimali u obzir da se radi o sistemima bez naboja.

5. ELEKTROHEMIJSKA REDUKCIJA GRAFEN OKSIDA KROZ PRIZMU PROMENE HIDRATACIONE SFERE

5.1. PREGLED LITERATURE

Jedan od mogućih aspekata koji značajno utiče na redukciju i kapacitivne procese na površini GO i redukovanog grafen oksida jeste veličina slobodnih hidratiranih jona i onih koji stupaju u međudelovanje sa površinom GO i rGO.

Analiza gustoće naboja sugerise jaku zavisnost elektronske polarizacije i depolarizacije od veličine jona u hidratacionom procesu [134].

Za vodeno-jonske sisteme na površini materijala postoje dva bitna kompeticijska međudelovanja koja definišu statičke i dinamičke procese, a to su hidratacija i jon-površina međudelovanje [134]. Hidratacione energije se smanjuju sa povećanjem udaljenosti od jona. Što je veća energija jonizacije jona, izraženija su jača međudelovanja s molekulama vode nego sa grafenskom površinom. Razlog zašto se natrijum lakše otkaci s površine u odnosu na kalijum upravo leži u ovome [134].

Generalno je poznato da joni utiču na mrežu vodoničnih veze u vodi remeteći njenu struktuiranost. Za razliku od visokonabijenih jona koji imaju tendenciju da pomažu formiranje struktuisane mreže molekula vode, joni alkalnih metala imaju suprotni efekat [135]. Dve su opcije koje opisuju struktuiranost vode. Prva se tumači kao smesa molekula vode povezanih vodikovim vezama se intersticijskih molekulama vode i druga kao mreža molekula vode povezanih vodoničnim vezama različite jačine [136].

Koncepti uticaja jona je prvobitno tumačen kao promena viskoznosti oko jona, a još se koriste drugi parametri kao indikatori kao što su vreme reorganizacije hidratnog sloja, termodinamika procesa i spektroskopske karakteristike vezivanja [136].

Iz rada Marcus [136] može se zaključiti da mali visokonaelektrisani joni utiču na struktuisanje vode, dok veliki niskonabijeni joni remete strukturu. Ovaj koncept stvaranja i prekidanja strukture vode je relativan jer se suštinski malim visokonaelektrisanim jonima pripisuje stvaranje strukture vode, međutim istina je da se u dubini volumena vode remeti struktura vodoničnih veza i one se prekidaju, a u blizini jona se formiraju jake vodonične veze sa definisanom strukturom vode [137].

U radu Mähler et al. [135] LAXS (large angle X-ray scattering) analizom značajnog broja alkalnih hidratnih soli utvrđena su rastojanja između centralnog metalnog jona i kisika iz molekule vode (M-O: Li^+ 1,94 Å, Na^+ 2,43 Å, K^+ 2,80 Å, i Rb^+ 2,98 Å [20] i Cs^+ 3,07 Å), što je u skladu sa porastom radijusa jona i opadajućom gustoćom naboja. Elektrostatička međudelovanja alkalnih metala sa česticama suprotnog naboja nisu toliko izražena zbog njihove veličine i opadajuće gustoće naelektrisanja u grupi, osim litijuma. Zbog toga nije moguće formiranje dobro definisane hidratne sfere za kalijum, rubidijum i cezijum, dok to nije slučaj za litijum i natrijum jer je izolovan značajan broj hidratnih i solvatnih kompleksa u čvrstom stanju.

U vodenom rastvoru korištenjem DDIR (double difference infrared spectroscopy) metode ustanovljeno je da teži alkalni joni (kalijum, rubidijum i cezijum) imaju slabiju hidrataciju, imaju slabiji elektrostatički uticaj na molekule vode u blizini. Vibracije veza u molekulama vode vrlo se malo spektroskopski razlikuju u odnosu na veze molekula u dubini volumena.

U smislu uticaja jona na struktuiranost vode postoji generalni stav da su kalijum, rubidijum i cezijum razlagači, a litijum stvarač struktuisanosti vode oko jona. Natrijumov jon se smatra kao granični slučaj jer se njegov uticaj na kreiranje ili prekidanje vodoničnih veza razlikuje [136].

Broj hidratacionih ljuski se danas razmatra kroz simulacije gde se za alkalne jone predstavlja druga, treća čak i više hidratacionih ljuski oko centralnog jona [138]. Eksperimentalno određivanje broja hidratacionih sfera je vezano za razliku spektroskopskog ponašanje molekula vode u blizini centralnog atoma i onih u dubokom volumenu vode. Ono što je utvrđeno u radovima [135,136] jeste da kalijum, rubidium i cezijum nemaju drugu hidratacionu sferu, što je u skladu s njihovim malom gustoćom naeletrisanja dok kod litijum još uvek nije sa sigurnošću utvrđeno postojanje druge hidratacione sfere iako veliki broj autora smatra da ona postoji, čak se i proširuje izvan druge koordinacione sfere [136,138,139]. Pretpostavlja se da se koordinacioni broj za Li^+ jon kreće od 4 do 6 i zanimljivo je da je veći koordinacioni broj izražen pri nižim koncentracijama [140]. U radu Loeffler idr. [141] je ustanovljeno komputacionim računom da prva hidrataciona sfera Li ima M-O dužinu 1.93 Å, 1.95 Å i druga koordinaciona sfera je dobro definisana i počinje na M-O rastojanju od 2.71 Å, 2.97 Å (različite vrijednosti dužina su dobijene različitim komputacionim metodama). Također je ustanovljena razmena molekula vode između dve hidratacione sfere. Daljnjim računom ustanovljeno je da se druga hidrataciona sfera proteže do kvantno-mehaničkog radijusa koji je na distanci od oko 4,0 Å i zanimljivo je da se na toj granici dešava gomilanje molekula vode, što ukazuje na stvaranje strukture vode na većim udaljenostima od jona. Uticaj jona se još dalje proteže izvan ove granice i manifestuje se stvaranjem udaljenijih struktura [141].

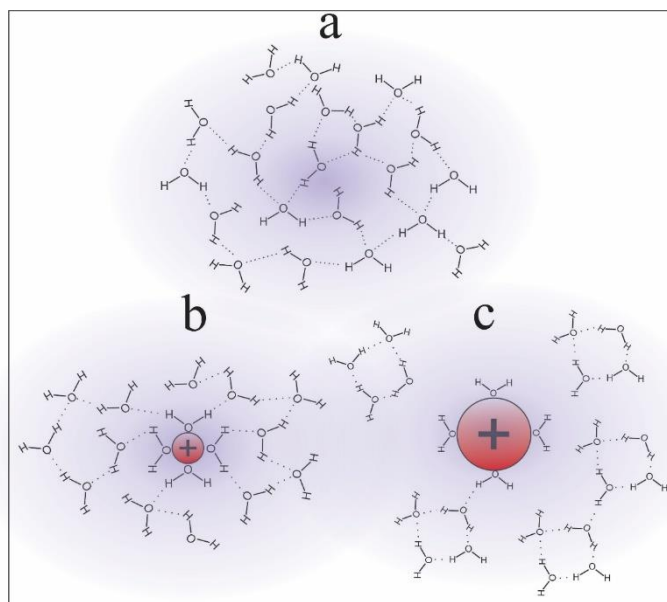
Relaksacione studije vodenog rastvora LiCl sa ^1H i ^7Li NMR pri različite temperaturama i koncentracijama upućuju da se prva koordinaciona sfera oko litijumovog jona reorganizuje na temperaturama između 30 i 40 °C i ujedno se menja koordinacioni broj sa 4 na 6 s povećanjem temperature [142]. Mnoga istraživanja vezana za koordinacioni broj u prvoj hidratacionoj sferi litijuma varira između 4 i 6 [142].

Smanjenje litijumovog koordinacionog broja je izraženo s povećanjem koncentracije soli, zbog velike koncentracije dolazi do stvaranje jon-jon parova. Usled povišene koncentracije Cl^- jona dolazi do zamene molekula vode sa hloridnim jonom što takođe utiče na smanjenje hidratacionog broja. Ono što je značajno u slučaju najvećih koncentracija je da usled zamene molekula vode sa hloridnim jonima tetraedarska hidrataciona sfera Li^+ ostaje gotovo ista kao pre izmene [142]. Varijacija temperature iznad 40 °C gotovo nikako ne utiče na prvu hidratacionu sferu Li^+ jona.

Prva hidrataciona sfera Na jona je izvesna, a što se tiče druge hidratacione sfere neki autori tvrde njeno postojanje [138,140].

Joni koji su stvaraoci strukture uklanjaju molekule vode iz strukturne mreže vode i zbog velike gustoće naeletrisanja su u stanju da ponovo izgrade novu mrežu oko sebe. Ova mreža pokazuje veći stepen strukture nego ona u dubokom volumenu vode slika 5.1. [135]. Pojavljivanje druge i čak treće hidratacione ljuske je moguće ako jon ima dovoljnu gustoću naeletrisanja.

Vreme reorijentacije molekula vode će biti dugo zbog jakog elektrostatičkog međudelovanja sa jonom. Razlog leži u činjenici da su molekule vode u blizini jona pod jačim uticajem polja nego one u dubokom volumenu vode. Molekula vode u prvoj koordinacionoj sferi je pod uticajem i jona i susedne molekule vode i treba joj vremena da se pravilno orijentise i nagradi vodoničnu vezu. Slobodne molekula vode će se brže orijentisati u blizini jona sa slabijim elektrostatičkim delovanje nego molekule vode koje se nalaze u strukturnoj mreži vode [135].



Slika 5.1. a) struktura vode neafektirana jonima, b) uticaj malog visokonaelektrisanog jona (veća struktuiranost u neposrednoj blizini jona – stvaratelj strukture), c) uticaj velikog niskonaelektrisanog jona (slaba struktuiranost vode u neposrednoj blizini jona – razlagač strukture). (Preuzeto i prilagođeno iz ref. [137] uz odobrenje od American Chemical Society, Chemical Reviews).

Dinamički i statički aspekt hidratacije zavisi od međudelovanju jona i molekula vode. Međudelovanje bitno utiče na transportna svojstva čestica kao što su jonska mobilnost, difuzija itd. [143].

kod alkalnih metala jačina hidratacije opada počevši od Li^+ , Na^+ do K^+ . Od ovih navedenih jona Li^+ ima snagu da zadrži prvu hidratacionu sferu s porastom temperature [144]. Hidrataciona sfera u blizini metalnog jona je nazavisna od delovanja kontra jona [145–147] osim u slučaju visokih koncentracije gde se mogu formirati jon-jon parovi i molekule vode se mogu zameniti kontra jonom [144].

Difuznost molekula vode je generalno bolja u odnosu na difuznost iona. Molekule vode pokazuju bolju difuznost u rastvorima alkalnih jona u odnosu na zemnoalkalne, značajno je istaći da se samodifuzioni koeficijent molekula vode smanjuje sa povećanjem koncentracije jona, što može da se poveže sa preklapajućim hidratacionim sferama jona [144]. Sa povećanom koncentracijom se smanjuje razlika u samodifuzionom koeficijentu između anjona i katjona. [144,148].

Joni efektivno smanjuju snagu vodoničnih veza i svako povećanje koncentracije istih uzrokuje njihovo ubrzano prekidanje [149]. U zavisnosti od veličine i naelektrisanja joni mogu izazvati određene efekte na strukturu vode i vodonične veze, ali generalno najveća dinamika izmene molekula vode i uticaj jona je lociran u prvoj hidratacionoj sferi, dok je njegov uticaj mimo prve hidratacione sfere mali, ali postoji i može imati uticaj na stvaranje veće distance jona od površine s kojom stupa u interakciju [144,150].

5.2. EKSPERIMENTALNI DEO

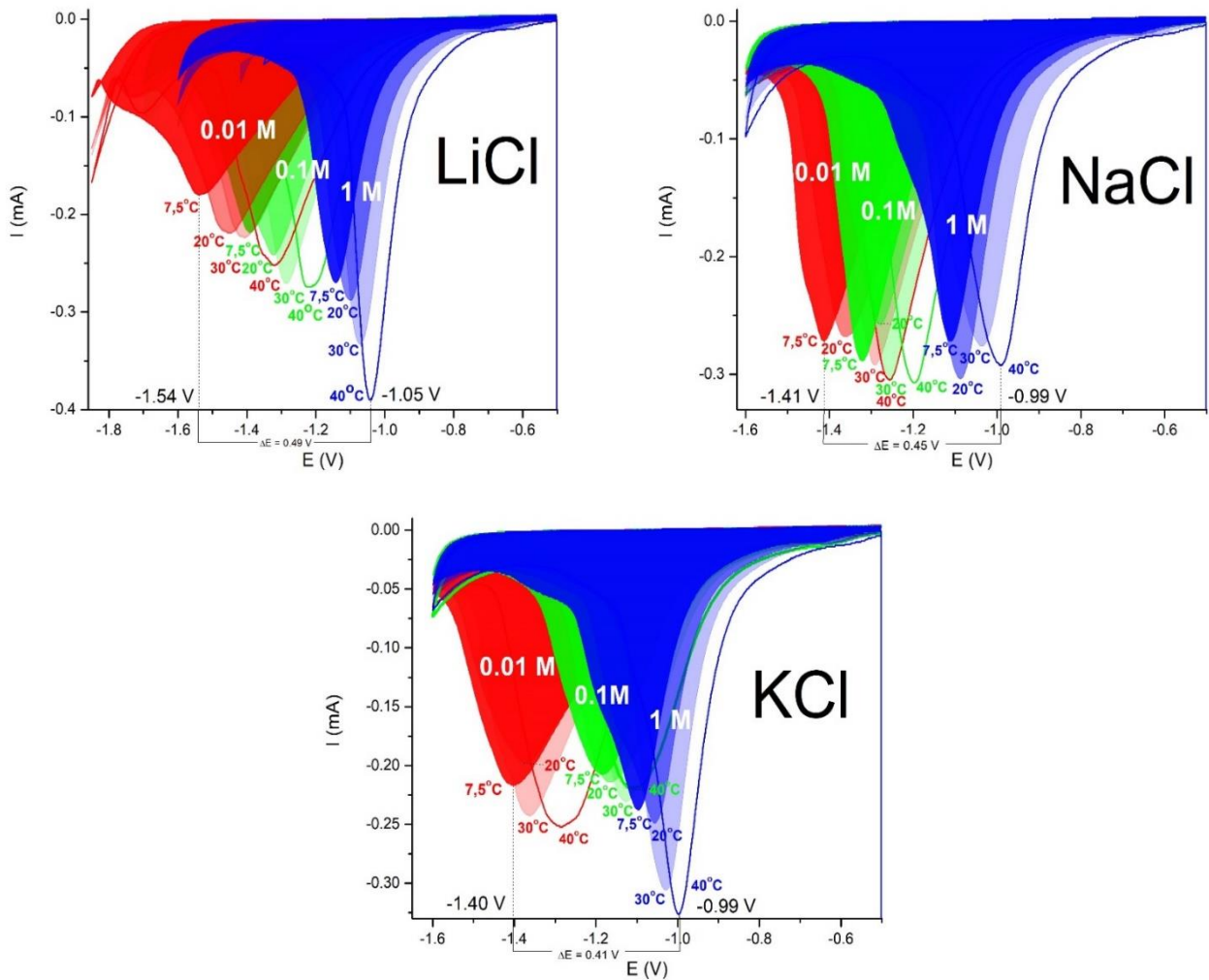
5.2.1. Merenje uticaja različiti koncentracija i temperature rastvora alkalnih hlorida na redukciju GO

Vodeni rastvor suspenzije grafen oksida (standardni ratvor 4 mg/ml; Graphenea, Spain [95]) je razblažen na 1 mg/ml u smesi voda/etanol 1:1. Za svaki eksperiment rađeno je intenzivno

ozvučivanje suspenzije nakon čega je nakapavanjem nanešeno 2 μl na glassy carbon disk (0.071 cm^2). Elektroda sa nanešenom suspenzijom je sušena pod vakuumom na sobnoj temperaturi. Za merenje je korišten trielektrodni sistem sa kontra elektrodom (Pt elektroda površina platinskog listića 1 cm^2) i referentnom elektrodom (Ag/AgCl (zasićeni KCl)) koja je bila odvojena od ostatka sistema. Referentna elektroda je konstantno držana pod istim uslovima (uronjena u zasićeni rastvor KCl i termostatirana na 25°C , razlog odvajanja referentne elektrode je smanjenje uticaja temperaturnog faktora na standardni potencijal elektrode s obzirom da su se varirane temperature u ostatku sistema). Ostatak sistema (referenta i radna elektroda u odvojenoj ćeliji) je bio povezan KCl sonim mostom sa odvojenom ćelijom u kojoj se nalazila referentna elektroda. Svi su potencijali mereni u odnosu na ovu referentnu elektrodu s ovim uslovima. Za merenje je korišten sistem Ivium potentiostat/galvanostat, kontrolisan sa Iviumstat interfejsom. Elektrohemijaska merenja su rađena u vodenim rastvorima alkalnih hlorida (LiCl, NaCl, KCl) i korištene su njihove različite koncentracije pri merenju (0.01 M, 0.1 M i 1 M). Svim rastvorima je podešena pH vrednost na 6.6 ± 0.1 . Također su rađena merenja na različitim temperaturama (7.5°C , 20°C , 30°C , 40°C) u svim rastvorima pri svakoj koncentraciji pojedinačno. Pripremljena GO elektroda se stavljala u odvojeni deo sistema u kojem se nalazio neki od rastvora hlorida sa jednom od definisanih koncentracija i termostatiran na jednu od navedenih temperaturu. Potenciodinamička redukcija za sve koncentracije elektrolita i pri svim temperaturama je rađena u potencijalnom prozoru od (od 0.00 do -1.85V V za Li^+ , od 0.00 do -1.6V za Na^+ i K^+).

REZULTATI I DISKUSIJA

U dosadašnjem delu rada uočeni su trendovi elektrohemijaskog ponašanje GO usled redukcije u rastvorima alkalnih i zemnoalkalnih hlorida i ispitano je njegovo kapacitivno ponašanje pre i u toku redukcije. Pokazano je da inertni elektrolit ima značajan uticaj na redukciju i kapacitivnost GO. Trend je pokazao da se GO redukcija lakše odvija u rastvorima koji sadrže alkalne jone s manjim hidratacionim radijusom i potenciodinamički pikovi redukcije se nalaze pomereni ka višim vrijednostima potencijala, također i maksimalna kapacitivnosti manje-više korespondira s potencijalom na kojem se pik redukcije [18]. Treba napomenuti da je eksperimentalni deo u prethodnom radu rađen pri sobnoj temperaturi. Također je bitno naglasiti da je elektrohemijaska redukcija u LiCl i KCl brz proces sa relativno niskom energijom aktivacije (ispod 30 kJ mol^{-1}) i da se proces odvija lokalizovano i da brzina zavisi od aglomeracije funkcionalnih grupa na bazalnoj ravni, kao što je već opisano u prethodnom delu rada. Proces definitivno zavisi od prirode inertnog elektrolita. Pošto inertni elektrolit menja energiju aktivacije redukcionog procesa, a promenom temperature utiče na energiju aktivacije koja je nešto manje u rastvoru KCl (22 kJ mol^{-1}) u odnosu na rastvor LiCl (27 kJ mol^{-1}) kako je navedeno u gornjem delu rada, a takođe promena koncentracije utiče na prirodu hidratisanog elektrolita (opisano u literaturnom pregledu ovog poglavlja), može se napraviti hipotetska korelacija uticaja promene hidratacione sfere na proces redukcije. Pošto već postoje istraživanja [135,138,139,141,142,144,146–149] koja opisuju djelovanje prirode katjona na formiranje hidratacione sfere i struktuiranosti vode oko jona u vodenim rastvorima kao i uticaj koncentracije i temperature na strukturu hidratacione sfere oko jona alkalnih metala i moguća povezanost elektrohemijiske redukcije i kapacitivnosti sa veličinom hidratacionog radijusa. Elektrohemijasko ispitivanje je rađeno u vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl pri različitim koncentracijama (0.01 M, 0.1 M i 1M) i varirane su temperature pri kojima se vršilo merenje (7.5°C , 20°C , 30°C , 40°C). Što se tiče elektrohemijiske redukcije iz slike 5.2. može se uočiti da za svaku pojedinačnu koncentraciju kod odgovarajućeg elektrolita dolazi do pomeranja pikova redukcije ka pozitivnijim potencijalima. Ovaj efekat bi se mogao objasniti kroz prizmu kombinovanog uticaja promene temperature i koncentracije na hidratacionu sferu i slabljenje interakcije jona sa kiseonikom iz vode gdje dolazi reorganizacijom molekula vode unutar prve hidratacione sfere (promena hidratacionog broja) i razlaganjem strukture moguće druge hidratacione sfere i udaljenijih struktura od jona [138] usled promene temperature i koncentracije elektrolita.

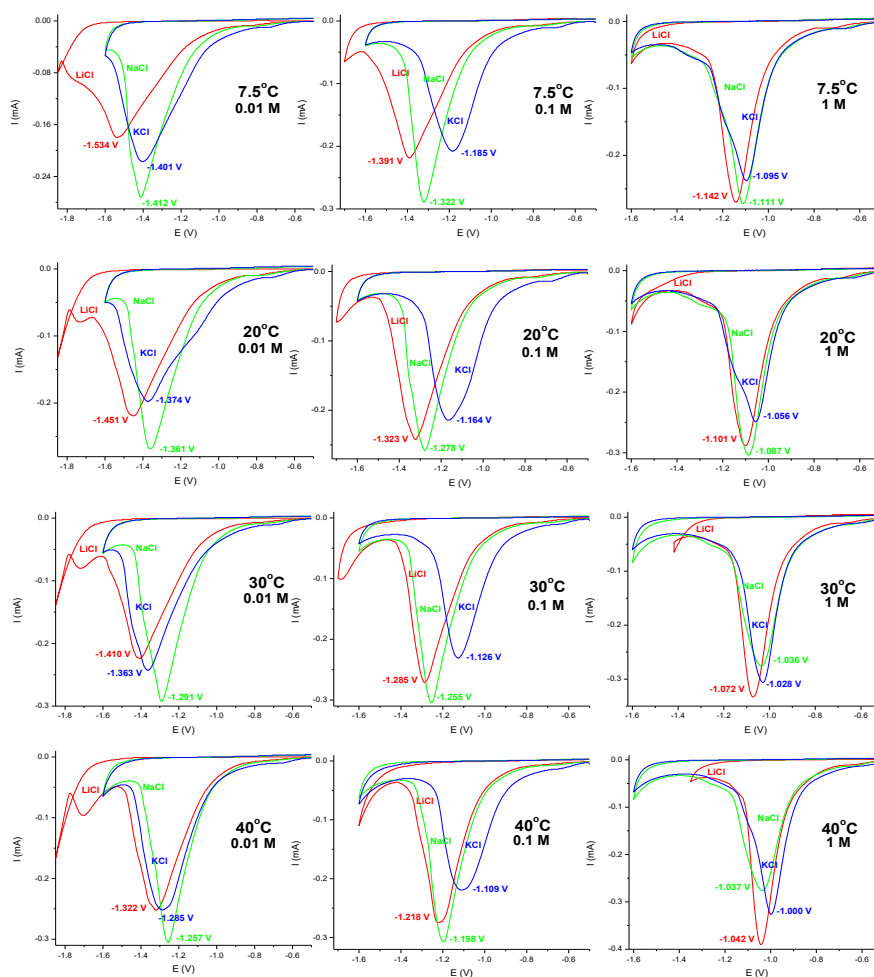


Slika 5.2. Uticaj povećanja temperature i koncentracije na redukcione potencijale GO u vodenim rastvorima elektrolita (LiCl, NaCl i KCl).

Uzimajući u obzir da Li^+ jon ima najjaču interakciju u prvoj koordinacionoj sferi [135,136] ona je najmanje afektirana povećanjem temperature (do reorganizacije molekula vode dolazi u temperaturnom intervalu između 30°C i 40°C i povećava se hidratacioni broj sa 4 na 6 [142] iznad 40°C nema značajnog uticaja na strukturu prve sfere) međutim zbog slabijeg vodoničnog vezivanja u drugoj koordinacionoj sferi može doći do pucanja strukture i značajnog smanjenja hidratacionog broja i pucanja mogućih struktura izvan druge sfere [135,136,144]. To u konačnici deluje na značajno smanjenje hidratisanog radijusa Li^+ jona. Za Na^+ i K^+ jone uticaj povećanja temperature bi bio analogan ovom opisanom za Li^+ s tim da bi njihove strukture bilo lakše poremetiti (zbog manja gustoće naboja i većeg kristalografski radijus spomenutih jona). Natrijum hipotetski ima dve hidratacione sfere, a kalijum jednu u kojoj su molekule vode u prvoj hidratacionoj sferi u slabijoj elektrostatskom interakciji u odnosu na prethodna dva jona. Uklanjanje molekula vode iz hidratacionih struktura i njihova reorganizacija oko jona usled povećanja temperature do 40°C [142] za efekat ima izraženije smanjenje hidratacionog radijusa kod Na^+ i K^+ što u toku elektrohemijske redukcije omogućava lakše uklanjanje kiseoničnih funkcionalnih grupa sa grafenske površine. Manji hidratacioni radijus uslovljava izraženije lokalizovanje naboja na kiseoničnim grupama i to bi moglo uzrokovati smanjenje energije aktivacije procesa redukcije kiseoničnih grupa, što na kraju uzrokuje pomeranje pikova redukcionih potencijala ka pozitivnijim vrednostima kao što možemo videti na slici 5.2. Uticaj povećanja koncentracije na potencijale redukcije bi se također mogao posmatrati kroz

prizmu promene strukture hidratacione sfere oko jona. Kako je već objašnjeno u radu [142,144] da povećanje koncentracije elektrolita se remeti struktuiranost vode (joni se nalaze relativno blizu i to uzrokuju razlaganje strukture u koordinacionoj sferi) i smanjuje se koordinacioni broj, što na kraju ima efekat na smanjenje hidratacionog radijusa. Ova dešavanja uzrokuju pomeranja pikova potencijala redukcije ka pozitivnijim potencijalima kao kod povećanja temperature (izraženije lokalizovanje naelektrisanja na kiseoničnim grupama)(slika 5.2).

Relativni odnos položaja pikova redukcije GO u različitim elektrolitima alkalnih metala pokazuju trend porasta potencijala redukcije u smjeru $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ osim u slučaju $t = 30^\circ\text{C}$ i koncentracije 0.01 M gdje je redosljed redukcionih pikova $\text{Li} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Na}$ (slika 5.3.). Odnos pomeranja pikova se manje više menja za različite kombinovane uslove temperature i koncentracije. Ono što se da uočiti jeste da je redukcija GO u rastvoru litijumovih jona najteža, to kroz perspektivu promene hidratacione sfere sugeriše da je uticaj malog nabijenog litijumovog jona na stabilnost hidratacione strukture značajan i jak za razliku od natrijumovog i kalijumovog jona gdje je struktura labilnija i podložnija promeni (značajnije smanjenje hidratacionog radijusa jona u smeru $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$). Radi stabilnosti hidratacione strukture oko Li^+ jona značajnije je zasenjen efektivanog naelektrisanja jona (za razliku od ostala dva spomenuta jona) što uzrokuje slabiju lokalizuju naelektrisanja na kiseoničnim funkcionalnim grupama u GO i otežava redukciju (pomerena ka dubljim katodnim potencijalima). Radijusi jona s promenjenim strukturama oko sebe će diktirati lakoću redukcije i uticaće na energiju aktivacije redukcionog procesa u odgovarajućem inertnom elektrolitu.



Slika 5.3. Kombinovani uticaj temperature i koncentracije na položaj pikova redukcije GO u vodenim rastvorima LiCl , NaCl i KCl .

6. VEZA IZMEĐU UDELA VODE I ELEKTROHEMIJSKE REDUKCIJE GRAFEN OKSIDA U POLARNIM APROTIČNIM RASTVARAČIMA

6.1. PREGLED LITERATURE

Kao što je dosad istaknuto više puta, elektrohemijaska redukcija zavisi od više faktora kao što su inertni elektrolit prisutan u rastvoru [18,91–94], pH vrednost [40,90,151], rastvarač [9,43].

U ovom delu rada biće prikazan uticaj povećanja sadržaja vode u različitim aprotičnim polarnim rastvaračima (dimetil sulfoksid-DMSO, dimetil formamid-DMF i acetonitril-MeCN) koji sadrže 0.005 M LiClO₄ (inertni elektrolit) na redukciju GO i povezaće se pH vrednosti sa potencijalima na kojima se GO redukuje.

Već je poznato da se elektroredukcionim procesi olakšani pri nižim pH vrednostima. Ovi procesi su posledica protonacije kiseonika iz kiseoničnih funkcionalnih grupa koje su učesnici mehanizma kao što je naglašeno u radu Bard i saradnici [55]. Prema tome, elektro-redukcija GO filma može da se odvija po prikazanom mehanizmu (6.1), ukazujući na bitnu ulogu vodonikovih jona u elektro-redukcionom procesu. [137]



U radu Butler i saradnici [152] ustanovljeno je da su metil grupe DMSO-a blago kisele i mogu da posluže kao izvor protona u reakciji sa jakim bazama prilikom čega nastaje rezonansom stabilizovan dimetil (methilsulfinil) anion. Ova sulfoksidna veza između molekula DMSO može da reaguje sa okidujućim agensima prilikom čega se formira odgovarajući sulfon (DMSO₂). Na takav način se slabo kiseli DMSO transformiše u jaku bazu zaključak je rada Sharon i saradnika [153].

Po Buncel i saradnicima [154] dimetil formamid jako slabo formira vodoničnih veze prema hidrosidnom jonu dok mu je značajno izražena osobina jakog formiranja vodoničnih veza sa molekulama vode u smesi. Takođe treba napomenuti da su ovakve osobine blago naglašenije kod DMSO, što je bitno za razmatranje elektrohemijaskih procesa redukcije GO u ovim smesama.

Kiselost „vodonične veze“ se značajno povećava kod dodatka i najmanje količine vode u čisti acetonitril, nakon čega pH vrednost dostigne plato, a sa daljnim dodatkom vode polako dostiže kiselost „vodonične veze“ koju ima čista voda što je prikazano u radu Park i saradnici [155]. Ovaj efekat u acetonitrilu je također jako bitan za ostatak rada i upravo se može uočiti u procesu redukcije GO u ovim smesama.

6.2. EKSPERIMENTALNI DEO

6.2.1. Merenje uticaja prisustva vode u aprotičnim polarnim rastvaračima na redukciju GO

Vodena suspenzija grafen oksida (standardni rastvor 4 mg/ml; Graphenea, Spain [96]) je razblažena do masene koncentracije 1 mg/ml u 1:1 smjesi voda/etanol. Za svaki eksperiment nakapano je po 10 μl GO suspenzije na glassy karbon disk (0.196 cm²) nakon čega je elektroda sušena pod vakuumom na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijska merenja su urađena u različitim mešanim rastvorima koji su sadržavali 0.005 M litijum perhlorata LiClO_4 (inertni elektrolit). Napravljeni su sledeći mešani rastvori: dimetil sulfoksid (DMSO)/voda, dimetil formamid (DMF)/voda i acetonitril (MeCN)/voda. Udeo vode u ovim smjesama je varirao u sljedećim omjerima: 1%, 2%, 5%, 10%, 40%, 80%. Merenja su takođe urađena u čistim rastvaračima s istom koncentracijom LiClO_4 . Korišćen je tri-elektrodni sistem sa Pt folijom (1 cm^2) kao kontra elektroda, glassy karbon kao radna elektroda i $\text{Ag} | \text{AgNO}_3$ (10 mM) u 100 mM NBu_4PF_6 DMSO | Vycor Frit, kao referentna. Sistem je sve vreme merenja bio pod istim uslovima (termostatan na 25°C uz propuhivanje argona radi rešavanja rastvorenog kisika u rastvoru). Svi dobijeni potencijali su naspram referentne elektrode. Za potenciodinamička i potencio Statička merenje je korišćen Ivium potentiostat/galvanostat, kontrolisan sa Iviumstat interfejsom. Nakon što je pripremljena, GO elektroda je prenesena u odgovarajući rastvor i izmeren je potencijalni prozor da bi se uhvatio redukcionni pik GO u tom rastvoru. Potenciodinamička redukcija GO je vršena u potencijalnom prozoru između $-0,5 \text{ V}$ i $-3,0 \text{ V}$ (Potencijalni prozoru su neznatno varirali u različitim smesama što se može vidjeti na grafovima prikazanim u tekstu, ali generalno se redukcija GO nalazila u potencijalnom prozoru navedenom u gornjem delu teksta). pH vrednosti su izmerene sa standardnim pH metrom sačinjenim od kombinovane staklene elektrode.

6.2.2. Referentna elektroda

Učestalo je korišćenje zasićene kalomelove (SCE) ili Ag/AgCl (zasićena sa KCl) elektrode kao referentnih elektroda u laboratorijama u odnosu na standardnu hidrogenovu elektrodu (SHE) prvenstveno radi praktičnosti. Ponekad ove referentne elektrode ne spadaju u prvu opciju za korišćenje, pogotovo u nevodnim sistemima. Razlika između elektrolita koji se nalaze u delu referentnih elektroda (zasićeni KCl u vodi ili polarnom organskom rastvaraču) i glavnog elektrolita (so u nevodnom rastvaraču) može da izazove problem u smislu curenja ili mešanja dva elektrolita i da se stvori neželjeni odgovor radne elektrode. Da bi se izbegla kontaminacija glavnog elektrolita s referentnim elektrolitom, najčešće se koriste fritovi prilikom konstrukcije elektrode. Oni usporavaju vreme mešanje. Referentne elektrode koje se koriste u nevodnim sistemima nailaze na sledeće probleme:

1. Kontaminacija vanjskog elektrolita sa vodom koja se nalazi unutar referentne elektrode, bez obzira što se koristi frit.
2. Začepljenje pora fritu. Zbog nerastvorljivosti KCl u organskim rastvaračima začepljenje pora je čest problem. Impedansa (uzduž frit interfejsa) referentne elektrode se povećava sa začepljenim porama. Česta je nekompatibilnost KCl sa ovim nevodnim sredinama posebno ako sadržavaju perhloratni jon [156].
3. Potencijal referentne elektrode se menja (zbog potencijala koji nastaje na spoju dva različita rastvarača - liquid junction potential) uzduž frit interfejsa.

Za potrebe ovog rada napravljena je referentna elektroda u koju je srebrna žica uronjena u DMSO rastvor u kojem je rastvoreno 100 mM tetrabutilamonijum heksafluorofosfat NBu_4PF_6 i 10 mM AgNO_3 . Srebrna žica i rastvor elektrolita je smešten u staklenu cev čije je dno zatvoreno sa poroznim Vycor staklenim fritom. [157] Kada elektroda nije korišćena čuvana je u DMSO rastvoru koji sadrži 100 mM tetrabutilamonijum heksafluorofosfata NBu_4PF_6 . Zbog mogućih problema vezanih za referentnu elektrodu, a koji su navedeni u gornjem tekstu, stabilnost potencijala referentne elektrode je proveravana posle svakog seta merenja da bi se potvrdilo da nema značajnijeg pomeranja potencijala referentne elektrode. Testiranje potencijala elektrode je rađeno u standardnom rastvoru ferocena (0.005 M) koji je sadržavao 0.1 M NBu_4PF_6 . Potencijalni prozor u kojem je rađeno merenje kretao se u rasponu od 0.0 V do 0.6 V , pri brzini skeniranja od 10 mV/s . Srednja vrednost polupotencijala uključujući i standardnu devijaciju u svim merenjima je iznosila: $E_{1/2} = 175 \pm 5 \text{ mV}$.

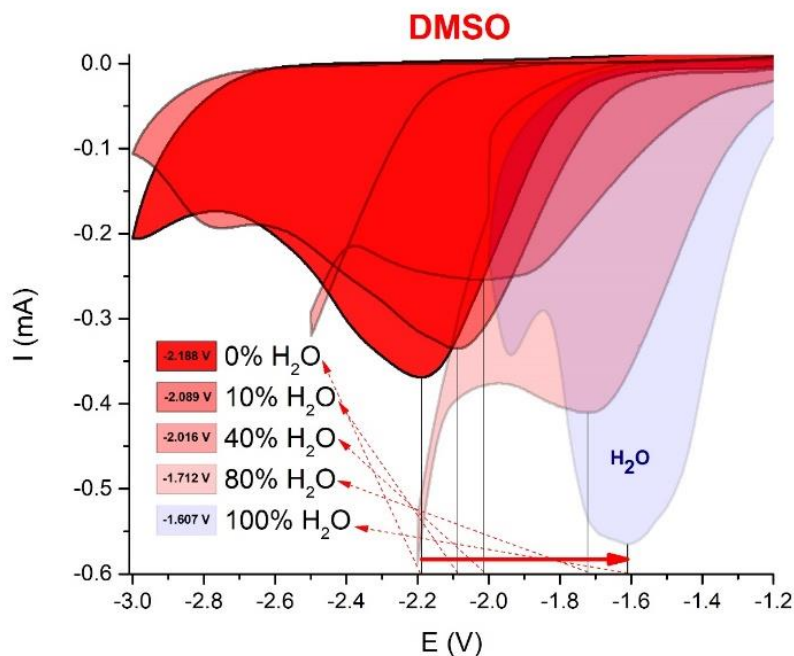
To pokazuje poprilično dobru stabilnost i reproducibilnost referentne elektrode. Takođe je urađeno merenje potencijala referentne elektrode naspram Ag|AgCl|KCl (zasićeni)| elektrode u 0.1 M KCl i dobijena vrednost je 0.24 V.

6.3. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom delu radu urađena je potenciodinamička redukcija GO u smesi sledećih rastvarača sa različitim udelima vode: (DMSO)/voda, (DMF)/voda i (MeCN)/voda i svi su sadržavali 0.005 M LiClO₄ (inertni elektrolit). Udeli vode u smesama u kojima je rađeno merenje su: 1%, 2%, 5%, 10%, 40%, 80%. Elektrohemijski uslovi pri kojima su rađena merenja nakon što je GO nanešen na glassy karbon elektrodu i unešen u tri-elektrodni sistem: brzina skeniranja 8 mV/s, potencijalni prozor od -0,5 V do -3.0 V za DMSO i DMF smjese, a za MeCN od -0,5 V do -2.0 V. Tri-elektrodni sistem je u toku merenja bio termostatiran na 25 °C. Dobijeni rezultati su pokazali korelaciju između povećanja udela vode u smesama i potencijala pikova redukcije GO, takođe veći udeo vode je uticao na kiselost odnosno bazičnost smesa.

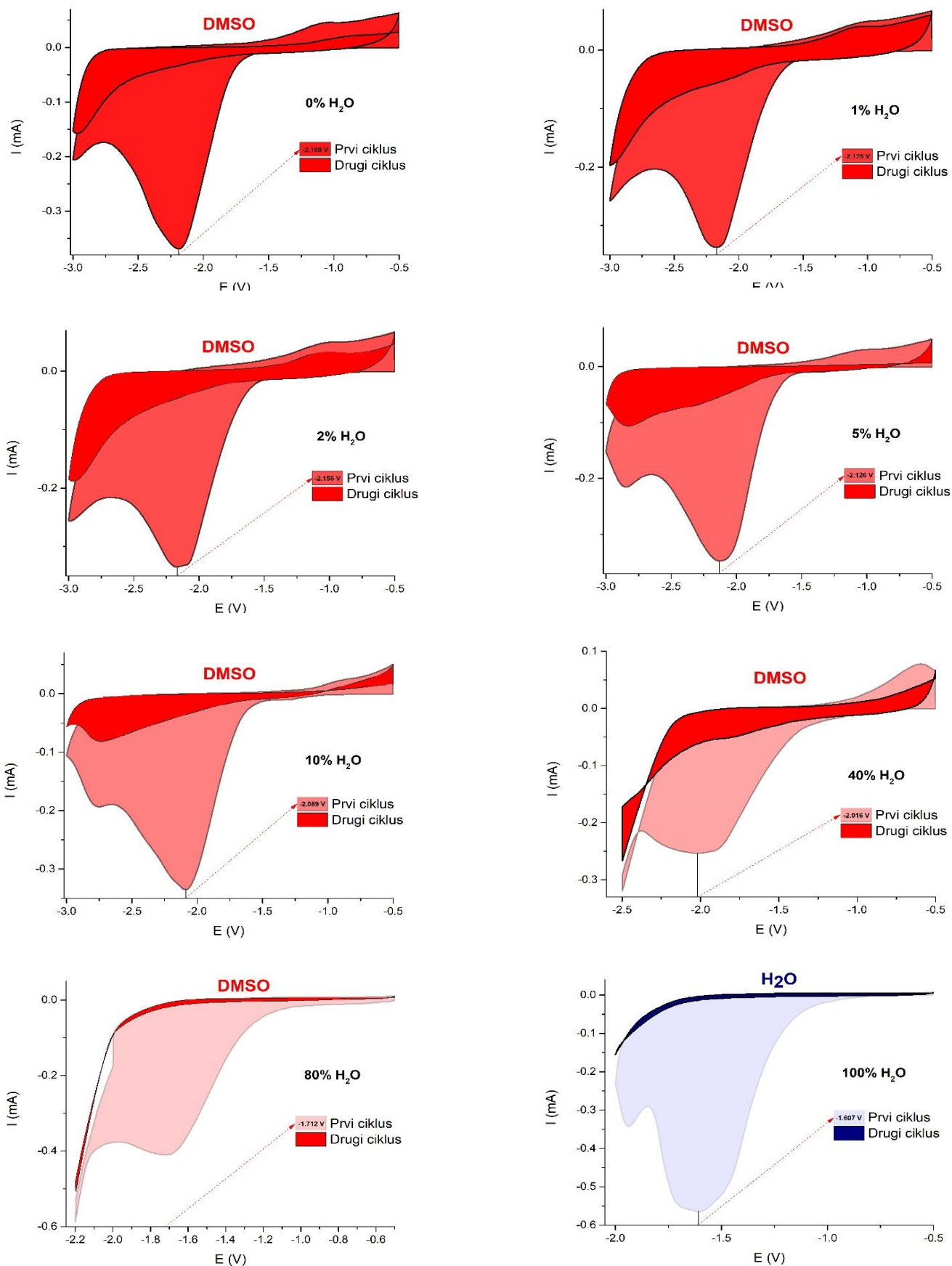
6.3.1. GO redukcija u smesi DMSO/voda

Kao što se može videti na slici 6.1. povećanje sadržaja vode u smesi uzrokuje pomeranje potencijala pikova redukcije prema pozitivnijim vrednostima približavajući se vrednosti potencijala redukcije GO u čistoj vodi.



Slika 6.1. Reducioni pikovi grafa oksida se pomeraju ka pozitivnijim potencijalima (prema redukcionom potencijalu GO u čistoj vodi) sa porastom udela vode u smesi DMSO/voda, manji raspon udela vode.

Veći sadržaj vode u smesi olakšava redukciju GO. Takođe treba naglasiti da se menja pH vrednost smese sa povećanje udela vode kao što se može videti u tabeli 6.1. Ova korelacija nam može dati uvid u mehanističke procese koji se dešavaju tokom redukcije GO u ovim smesama. Na slici 6.2. je prikazana pojedinačna redukcija GO u svim smesama i čistim rastvaračima. U dva snimljena ciklusa lako se da uočiti redukcija GO. Drugi ciklus ima tamniju nijansu.



Slika 6.2. *Pojedinačna redukcija GO u čistim rastvaračima i smesama DMSO/voda. Drugi ciklus cikličnog voltamograma je označen tamnijom nijansom boje.*

Tabela 6.1. Redukcioni potencijali i pH vrednosti povezani sa porastom sadržaja vode u smesi rastvarača.

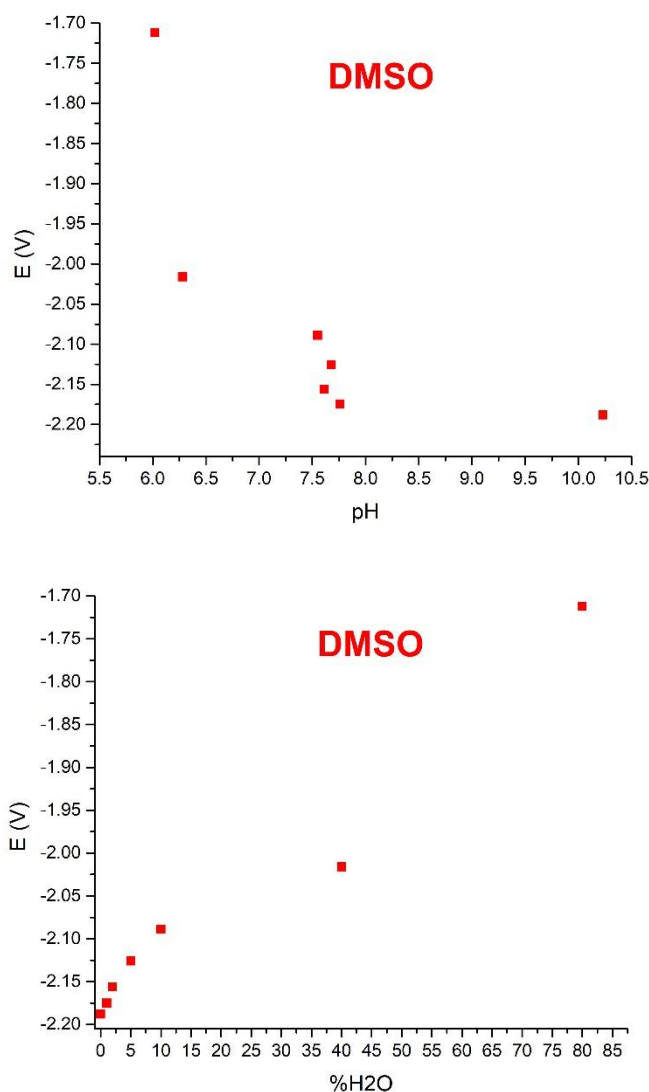
DMSO		
	E/V	pH
0% H ₂ O	-2.188	10.23
1% H ₂ O	-2.175	7.76
2% H ₂ O	-2.156	7.61
5% H ₂ O	-2.126	7.68
10% H ₂ O	-2.089	7.55
40% H ₂ O	-2.016	6.28
80% H ₂ O	-1.712	6.02
DMF		
	E/V	pH
0% H ₂ O	-2.723	11.37
1% H ₂ O	-2.807	8.46
2% H ₂ O	-2.771	8.67
5% H ₂ O	-2.672	8.64
10% H ₂ O	-2.666	8.40
40% H ₂ O	-2.171	7.61
80% H ₂ O	-2.117	6.83
MeCN		
	E/V	pH
0% H ₂ O	-1.143	4.77
1% H ₂ O	-1.187	0.00
2% H ₂ O	-1.263	0.54
5% H ₂ O	-1.424	1.16
10% H ₂ O	-1.535	2.39
40% H ₂ O	-1.660	5.53
80% H ₂ O	-1.778	6.16

Već je naglašeno da se elektoredukциони procesi lakše odvijaju pri nižim pH vrednostima, a što je direktna posledica protonacije kiseonika iz kiseoničnih funkcionalnih grupa koje ulaze u mehanizam (6.2) jasno je da će fluktuacije u pH vrednosti izazvati u ovom slučaju olakšanu redukciju GO.



Moguće objašnjenje ponašanja pH vrednosti u DMSO/voda smesama bi moglo da se pojasni kroz prirodu DMSO rastvarača, što je već urađeno u poglavlju 6.1.

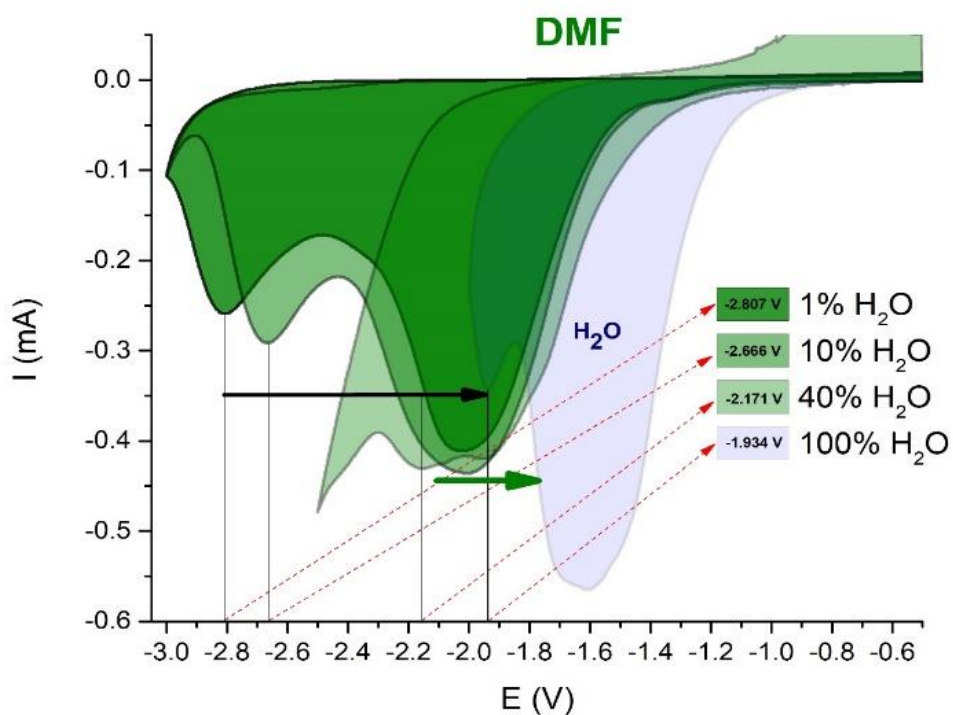
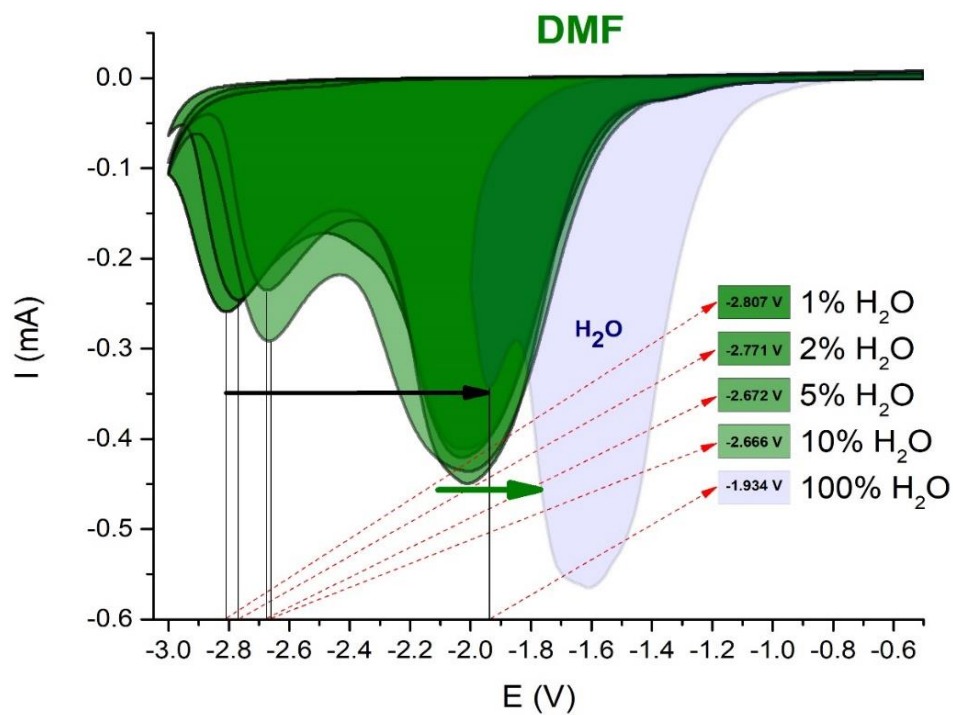
Dodatak vode omogućava povećanje koncentracije protona verovatno kroz procese disocijacije i interakcije sa DMSO ili nusproduktima oksidacije i na takav način utiče na spuštanje pH vrijednosti sa povećanje udela vode. Ovi procesi olakšavaju elektro-redukciju GO. Zavisnost redukcionog potencijala, udela vode i pH vrednosti je pokazan na slici 6.3.



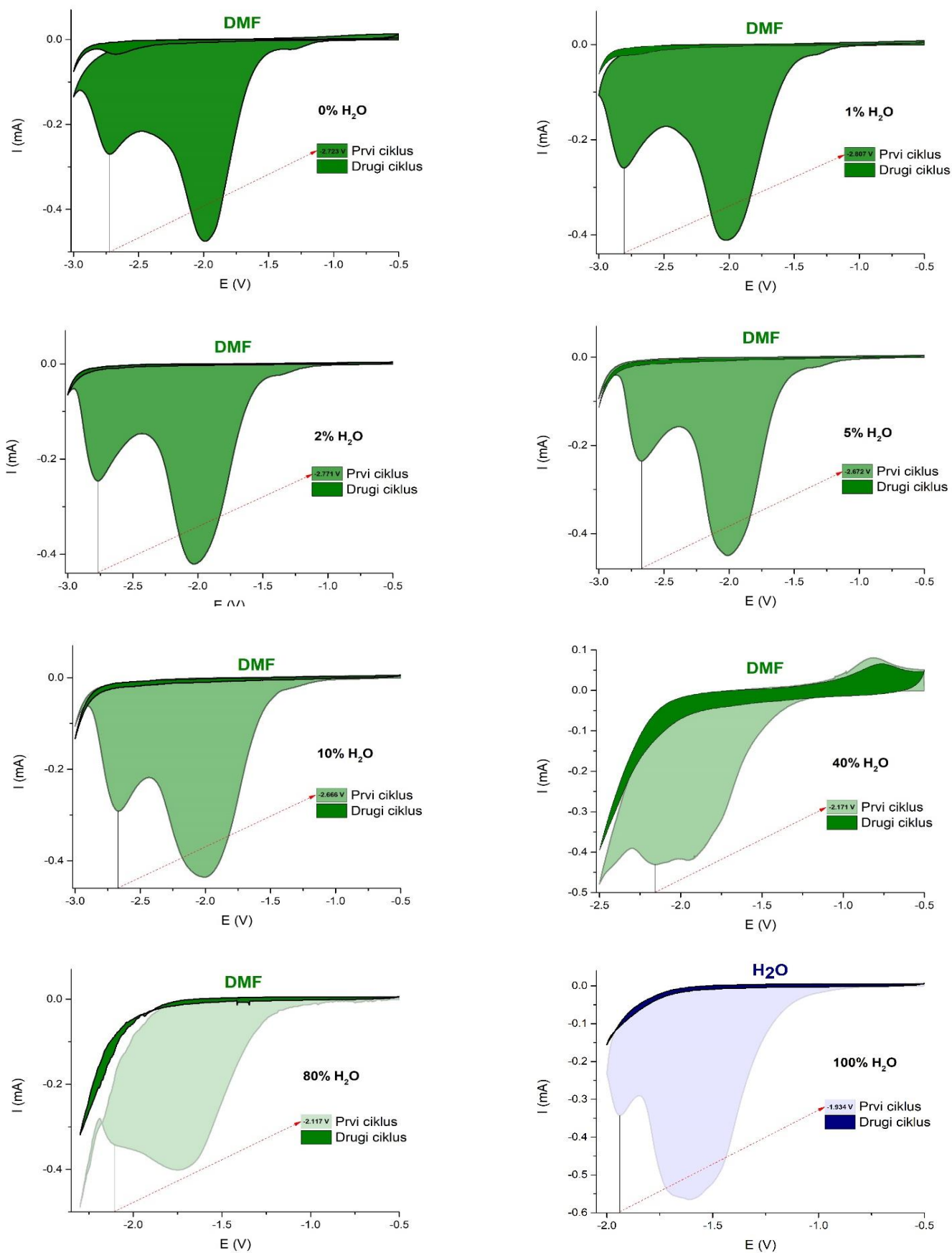
Slika 6.3. Donji panel pokazuje gotovo linearnu zavisnost redukcionih potencijala i sadržaja vode u DMSO, (olakšana redukcija sa povećanjem udela vode), gornji panel prikazuje zavisnost redukcionog potencijala od pH vrednosti (kao što se može videti povećanje pH vrednosti otežava redukciju).

6.3.2. GO redukcija u smesi DMF/voda

Slično objašnjenje kao u slučaju smese DMSO/voda moglo bi se primeniti na elektro-redukcijski proces GO u smesi DMF/voda. Oboje i DMF i DMSO teže da formiraju vodonične veze s molekulama vode i to u značajnoj meri što rezultuje desolvataciju hidroksidnog jona čineći smesu baznom (vidljivo u tabeli 6.1.). Zbog jako slabog formiranja vodoničnih veza prema hidroksidnom jonu, a značajnijeg formiranja vodoničnih veza sa molekulama vode u smesi DMF pokazuje bazična svojstva sa malim udelom vode koja opadaju s povećanjem udela vode. Vidljivo u tabeli 6.1.

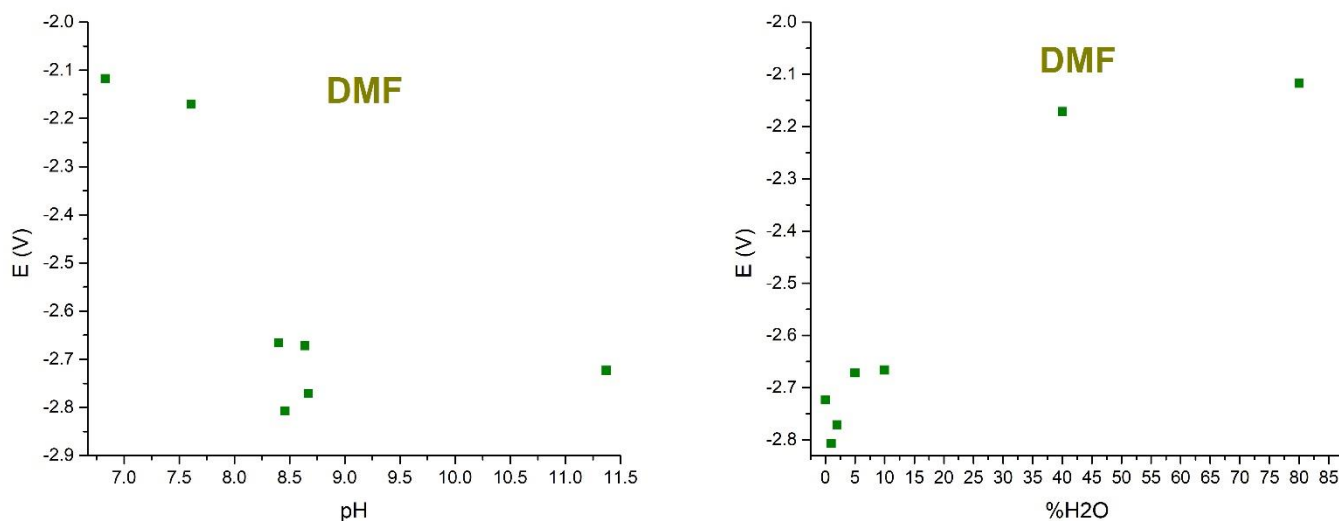


Slika 6.4. Redukcioni pikovi grafen oksida se pomeraju ka pozitivnijim potencijalima (prema redukcionom potencijalu GO u čistoj vodi) sa porastom udela vode u smesi DMSO/voda. Gornji panel: manji raspon udela vode; Donji panel: veći raspon udela vode.



Slika 6.5. *Pojedinačna redukcija GO u čistim rastvaračima i smesama DMF/voda. Drugi ciklus cikličnog voltamograma je označen tamnijom nijansom boje.*

Usled širenja dominantnih redukcionih pikova u smesi DMF/voda vrlo je teško uočiti trend pomeranja ka pozitivnijim potencijalima (potencijalu redukcije u čistoj vodi), ali manji redukcionni pikovi koji se nalaze u regionu negativnijih vrednosti potencijala (manji redukcionni pik je verovatno vezan za redukcije „teže redukujućih“ kiseoničnih grupa) prikazuju trend kao što se može videti na slici 6.4. Nestajanje oba pika usled redukcije GO je vidljivo na slici 6.5. Ponašanje smese DMF/voda sa povećanjem udela vode je isti kao kod smese DMSO/voda gde dolazi do pada pH vrednosti i pomeranja potencijala redukcionih pikova pozitivnije ka potencijalu redukcije GO u čistoj vodi, zbog sličnih procesa pomenutih u poglavlju 6.1. Ove korelacije su prezentovane na slici 6.6.



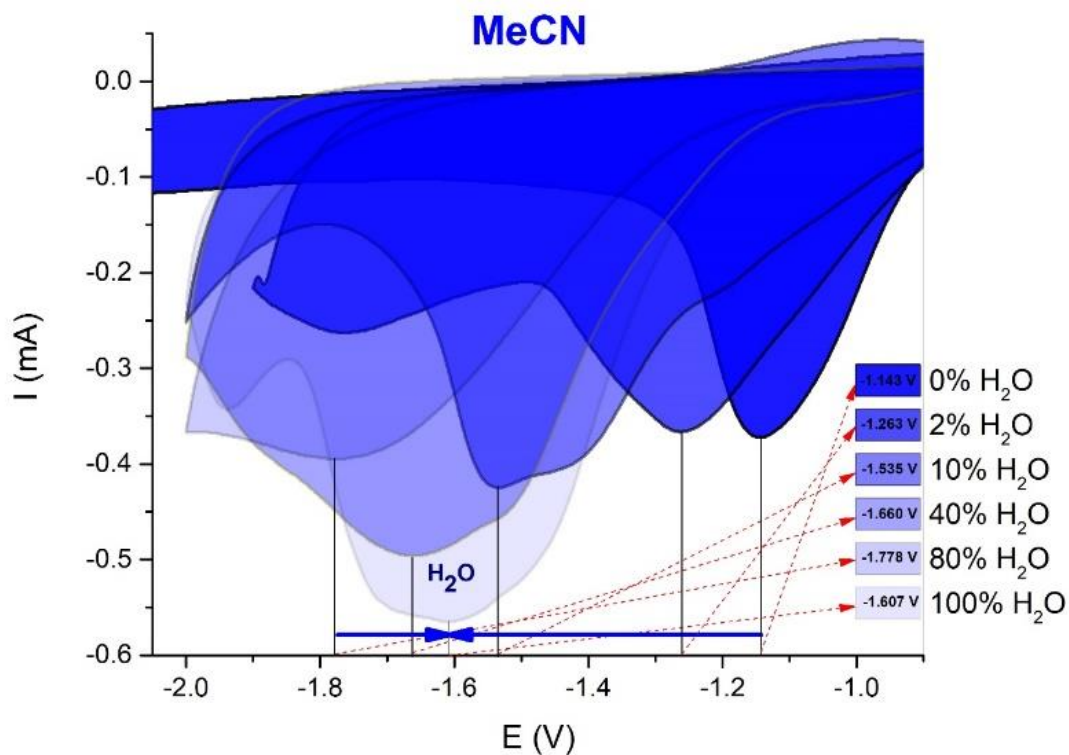
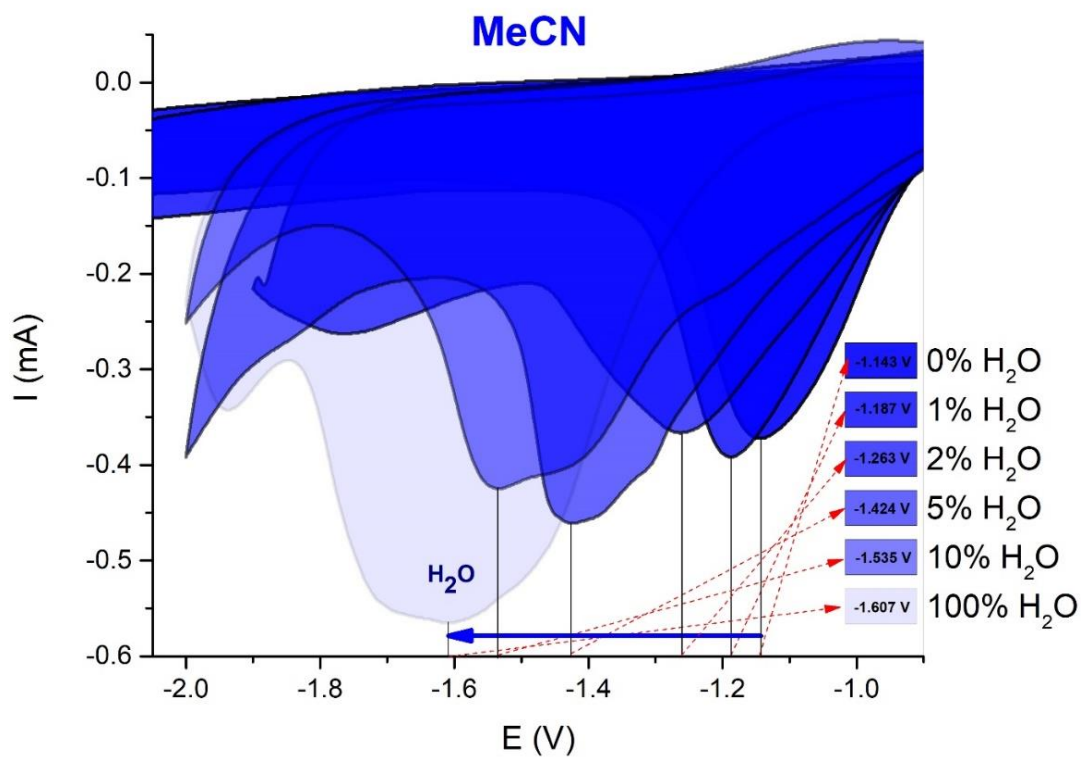
Slika 6.6. Desni panel pokazuje gotovo linearnu zavisnost redukcionih potencijala i sadržaja vode u DMF, (olakšana redukcija sa povećanjem udela vode), levi panel prikazuje zavisnost redukcionog potencijala od pH vrednosti (kao što se može videti povećanje pH vrednosti otežava redukciju).

6.3.3. GO redukcija u smesi MeCN/voda

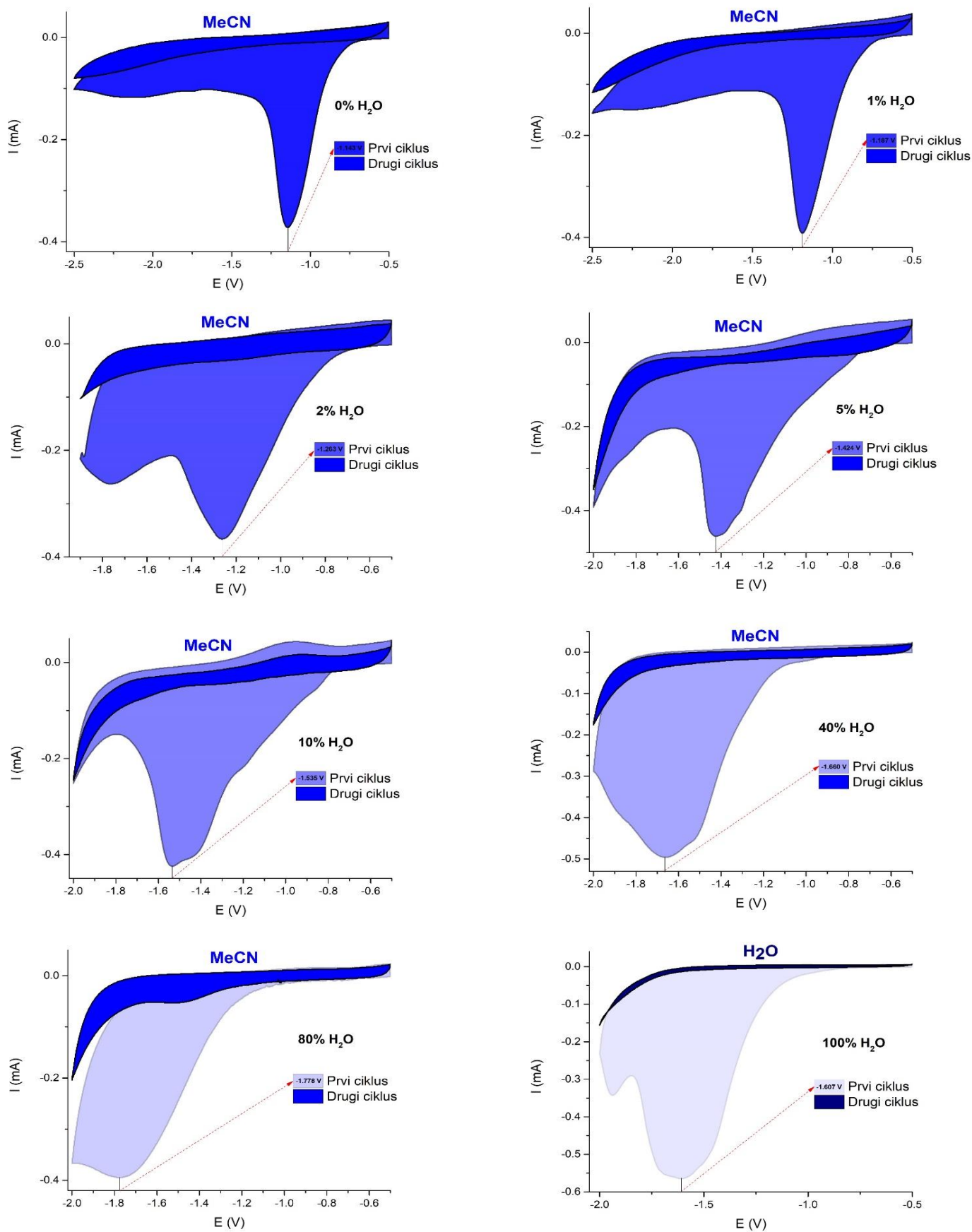
Kao što se može videti iz tabele 6.1. kao i na slici 6.7. ponašanje pomeranja redukcionih pikova GO u MeCN/voda smesi sa povećanjem sadržaja vode je drugačije u odnosu na dve prethodne smese. Ovo je direktno vezano za strukturalne karakteristike smese acetoni-tri-voda, koje u konačnici utiču na pH vrednost smesa. Kada je prisutna dominacija vode u smesi, acetoni-tril postepeno okupira praznine između molekula vode a da se ne poremeti struktura vode, također se stvore mikroheterogene regije koje se sastoje od obe vrste molekula (acetoni-tril i voda). Te mikroheterogene regije su homogeno raspoređene i nalaze se blizu jedna druge. U ovim situacijama kada voda dominira dešava se da je solvatacija vodonikovog jona dominantnija u ovim regijama [158]. U tom slučaju put disocijacije se opisuje kroz transfer protona. Protični rastvarači kao voda preferiraju transfer protona kao disocijacioni put.

Najmanji dodatak vode u acetoni-tril povećava kiselost „vodonične veze“, daljnje dodavanje vode čini da pH vrednost dostigne plato, a na kraju smesa polako dostiže kiselost „vodonične veze“ karakteristične za vodu [158]. Termin kiselost „vodonične veze“ je vezan za proton transfer.

Ovo objašnjenje je vidljivo u rezultatima ovog rada koji su vezani za redukciju GO u smesama MeCN/voda. Iz tabele 6.1. može se videti kako se pH vrednost menja sa povećanjem sadržaja vode u smesi što je u skladu sa radom Park et al. [155], također se može videti veza između elektrohemijske redukcije GO i sadržaja vode u smesama. Trend se može videti na slici 6.7.

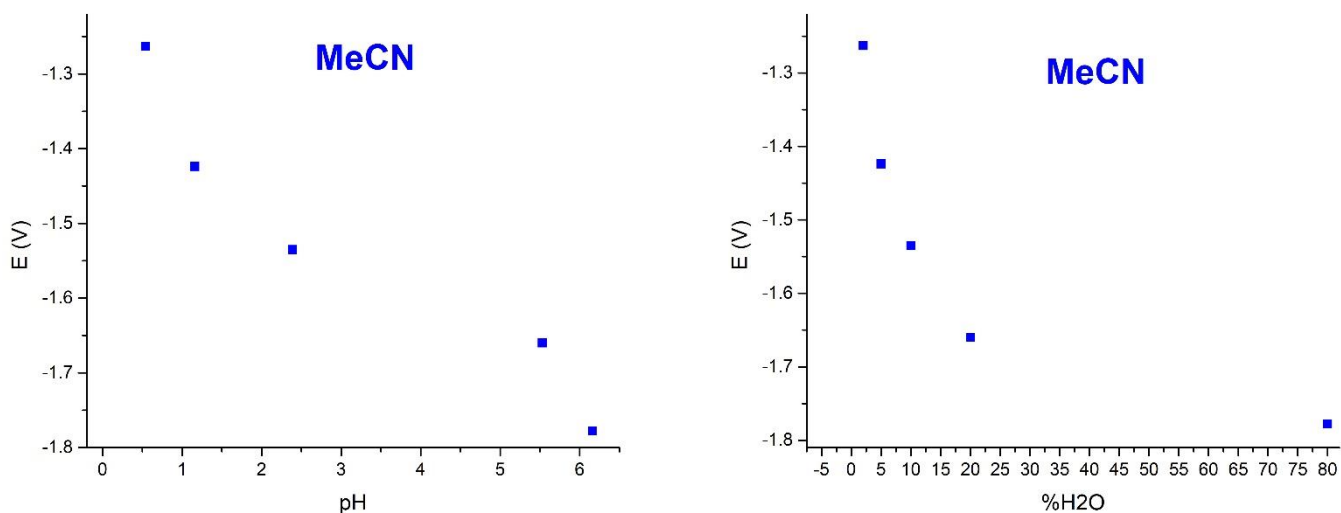


Slika 6.7. Redukcioni pikovi grafen oksida se pomeraju ka negativnijim potencijalima (prema redukcionom potencijalu GO u čistoj vodi) sa porastom udela vode u smesi MeCN/voda. Gornji panel: manji raspon udela vode; Donji panel: veći raspon udela vode.



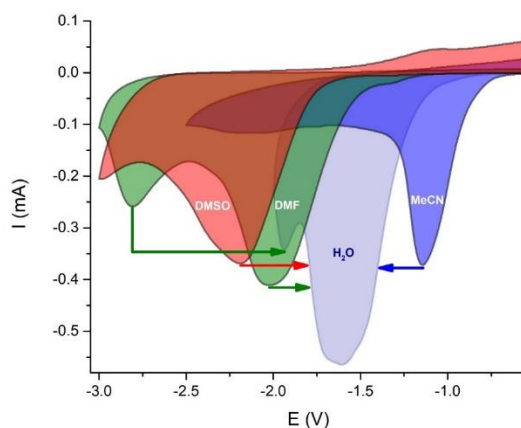
Slika 6.8. *Pojedinačna redukcija GO u čistim rastvaračima i smesama MeCN/voda. Drugi ciklus cikličnog voltamograma je označen tamnijom nijansom boje.*

Na slici 6.8. se može uočiti da se potencijali redukcionih pikova GO u smesi MeCN/voda ponašaju drugačije u odnosu na dosadašnje smese. Oni se pomeraju ulevo ka negativnijim potencijalima (ka vrednostima potencijala redukcije GO u čistoj vodi) sa porastom udela vode (slika 6.8.). Ovo je povezano sa porastom pH vrednosti (već objašnjeno u gornjem delu teksta) što otežava redukcije, a što je opet u skladu sa objašnjenjima o olakšanoj redukciji GO sa nižom pH vrednosti u radovima Zhou i dr. [151] and Bard i dr. [55].



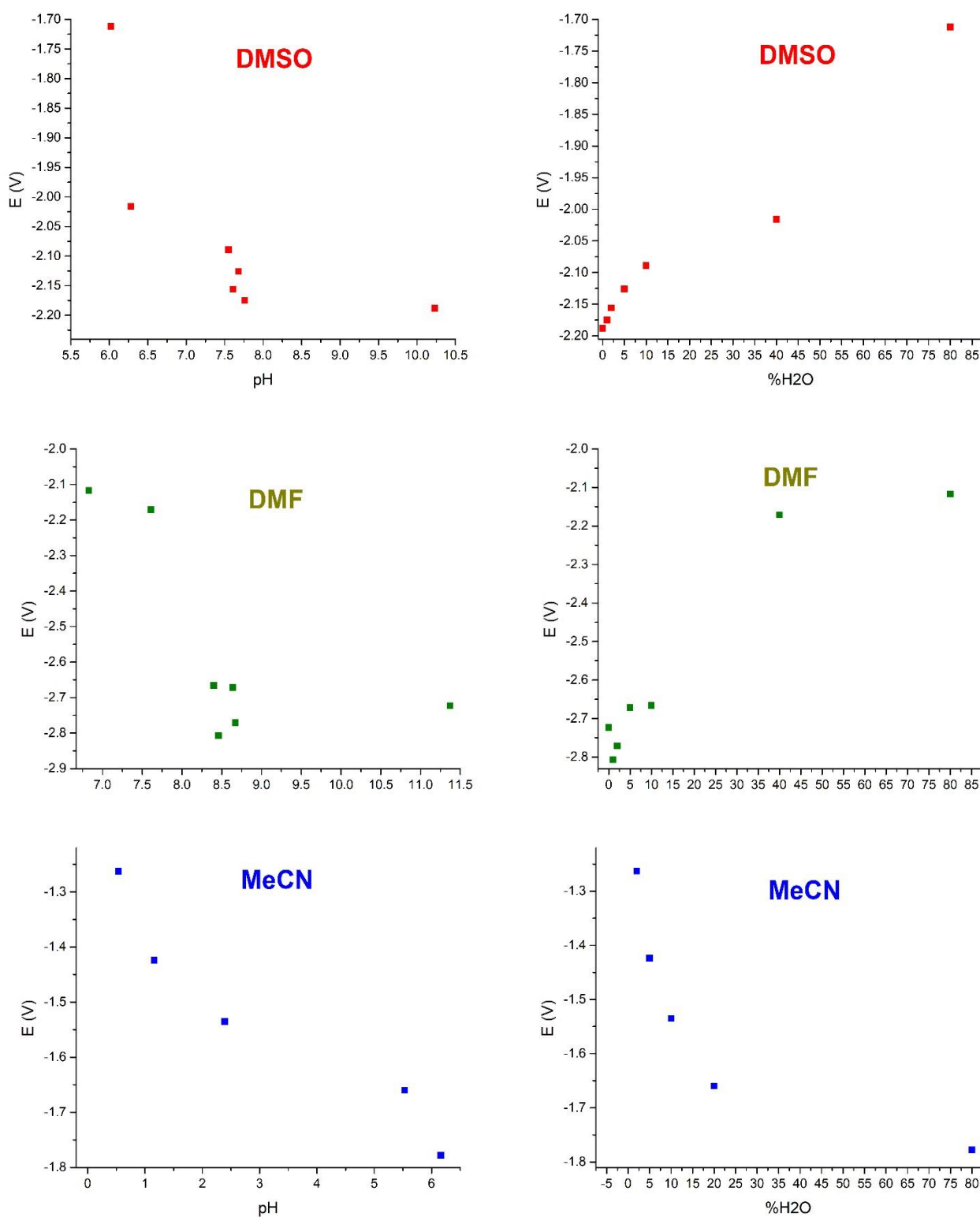
Slika 6.9. Desni panel zavisnost redukcionih potencijala i sadržaja vode u MeCN, (otežana redukcija sa povećanjem udela vode), levi panel prikazuje zavisnost redukcionog potencijala od pH vrednosti (kao što se može videti povećanje pH vrednosti otežava redukciju).

U ovom slučaju redukcija GO u smesama rastvarača i uticaj različitog sadržaja vode je pokazao da ima efekat na kiselost ili bazičnost smjesa, a samim tim omogućava olakšanu ili otežanu redukciju GO. Potvrda ovome je vidljiva u korelaciji potencijala redukcionih pikova i izmerene pH vrednosti, gde se u svim slučajevima pikovi pomeraju ka negativnijim potencijalima sa porastom pH vrednosti (slika 6.9.). Povećanje sadržaja vode u smesi utiče na pH vrednosti kroz specifične interakcije molekula vode s različitim rastvaračima kao što je opisano u prethodnim radovima Sharon i dr. [153], Buncel i dr. [154], Barbosa i dr. [158] i Park i dr. [155], čineći olakšanu ili otežanu redukciju GO u smesama što se može videti na slikama i grafovima. Na slici 6.10. je prikazano sumarno pomeranje potencijala redukcionih pikova za svaki tip smese.



Slika 6.10. Generalni trend pomeranja potencijala pikova redukcije GO sa povećanjem udela vode u smesama DMSO/voda, DMF/voda i MeCN/voda.

Sumarni prikaz korelacije između udela vode, pH i redukcionih potencijala u slučaju svih smesa dat je u grafovima u slici 6.11. Tu se slikovito da uočiti efekat smanjenja pH vrednosti (posledica različitog udela vode) na olakšanu redukciju GO u situaciji postojanja istog elektrolita, iste koncentracije (0.005 M LiClO₄).



Slika 6.11. Sumarni prikaz korelacije potencijala redukcije GO sa udelom vode i pH vrednostima u različitim smesama polarni aprotični rastvarač/voda.

7. ZAKLJUČAK

Pokazano je da je elektrohemijaska redukcija GO jako osetljiva na tip katjona prisutnog u elektrolitu. Redukcija GO u rastvorima hlorida alkalnih metala se dešava na negativnijim potencijalima u odnosu na rastvore hlorida zemnoalkalnih metala. Kapacitivnost se značajno povećava usled redukcije i E_{red} maksimuma kapacitivnosti zavisi od sastava elektrolita. Elektrohemijaskom redukcijom dobijene su maksimalne kapacitivnosti u rasponu od 65-130 F/g, koje također zavise od prisustva vodljive komponente u GO filmu. Predlažemo da se pokazani efekat dešava zbog specifične interakcije katjona sa prisutnim kiseonikom, ta interakcija može da aktivira uklanjanje kiseoničnih funkcionalnih grupa na različitim potencijalima.

Nasuprot termalno izazvanom otpuštanja kiseonika sa GO, elektrohemijaska redukcija u LiCl i KCl je brz proces sa relativno niskom energijom aktivacije (ispod 30 kJ mol^{-1}), a koja zavisi o inertnom elektrolitu. Redukcija GO se dešava na nižim potencijalima u KCl rastvoru nego u LiCl rastvoru, što je potvrđeno ne samo cikličnom voltametrijom već i simultanim merenjem otpora 2-tačke i 4-tačke na tankim GO filmovima. Dok ova merenja sugerišu da redukovani GO filmovi postaju provodljivi kada se postigne veliki stepen redukovanosti, C-AFM merenja pokazuju da se redukcija dešava lokalizovano i kontinuirano i da vodljiva ostrvca rastu u toku redukcije GO filmova. Onda kada se ostrvca spoje, lateralna provodljivost redukovanih GO filmova dostigne maksimum, što se u s24 merenjima ogleda kao oštar pad otpora filma. Rezultati ovih merenja takođe sugerišu da izdvajanje gasova u toku redukcije GO filma (H_2 , CO, CO_2) utiče na kontakt između Redukovanog GO filma i supstrata (u ovom slučaju Au elektrode). Ovaj rezultat je od velike važnosti jer veliki kontaktni otpori mogu uzrokovati značajne gubitke energije u primeni redukovanih GO filmova u pohrani i elektrohemijaskoj konverziji energije. Teoretski proračuni pokazuju da se redukcija mnogo teže odvija kada su kiseonične funkcionalne grupe klasterovane po bazalnoj površini. Ovaj rad predlaže da GO redukcija počinje na izolovanim ili slabo koordinisanim kiseoničnim grupama koje se mogu lakše ukloniti. Progresivno uklanjanje istih uzrokuje rast vodljivih ostrva. Ovi predstavljeni rezultati mogu pomoći da se redukovani GO prilagodi za određenu kapacitivnu i elektrokatalitičku primenu. Ovako precizno podešavanje performansi može se ostvariti preciznom kontrolom provodljivosti redukovanih GO filmova i količine kiseoničnih funkcionalnih grupa. Ovakav pristup može da bude put ka maksimizovanju performansi redukovanog GO za određenu elektrohemijasku primenu. Takođe je ustanovljen značajan uticaj promene temperature i koncentracije na redukciju GO u vodenim rastvorima alkalnih hlorida (LiCl, NaCl i KCl). Kao što se može videti u radu, s povećanjem temperature i koncentracije dolazi do značajnog pomeranja pikova redukcije ka pozitivnijim potencijalima, a jedan od uzroka može biti promena hidratacione sfere (menjanje veličine hidratacionog radijusa) usled kombinovanog uticaja navedenih parametara, što verovatno menja energiju aktivacije procesa redukcije kiseoničnih funkcionalnih grupa, otežavajući ili olakšavajući redukciju.

I na kraju na elektrohemijasku redukciju GO utiče promena sadržaja vode u smesama rastvarača (DMSO/voda, DMF/voda, MeCN/voda) koji sadržavaju inertni elektrolit (0.005 M LiClO_4). Priroda rastvarača koji su pomešani sa vodom utiču na pH vrednosti smesa (može se vidjeti u tabeli 1.), a utiču kroz specifične interakcije prethodno opisane u radovima Zhou i dr. [151], Bard i dr. [55], Butler i dr. [152], Sharon i dr. [153], Buncel i dr. [154], Barbosa i dr. [158] i Park i dr. [155]. Kiselost ili bazičnost rastvora značajno utiče na redukciju GO. Niže pH vrednosti olakšavaju redukciju zbog značajnije protonacije kiseoničnih funkcionalnih grupa na bazalnoj površini GO i uzrokuju pomeranje potencijala redukcionih pikova GO ka pozitivnijim vrijednostima, obrnut je slučaj sa baznim sredinama gdje se pikovi pomeraju ka negativnijim potencijalima. U slučaju DMSO i DMF koji su bazni, dodavanje većeg sadržaja vode u smesu snižava se pH vrednost ka vrednosti čiste vode, to omogućava olakšanu redukciju (slika 6.2. i slika 6.5.). Kada se govori o MeCN, onda je on u poređenu sa DMSO, DMF i vodom kiseliji. Redukcioni potencijali GO u MeCN smesama sa vodom se nalaze pozitivnije u odnosu na redukcionu potencijal GO u čistoj vodi. Dodavanje i najmanje količine vode

uzrokuje značajan pad pH vrednosti. Svako dalje dodavanje vode uzrokuje podizanje pH vrednosti do pH vrednosti čiste vode. U slučaju MeCN smesa sa vodom redukcija GO postaje otežanija s povećanjem udela vode u smesi. U svim slučajevima smesa, povećanje udela vode u ovim aprotičnim polarnim rastvaračima (DMSO, DMF, MeCN) deluje na pH rastvora i pad pH vredosti uzrokuje olakšanu redukciju grafen oksida.

8. LITERATURA

- [1] V. Dhinakaran, M. Lavanya, K. Vigneswari, M. Ravichandran, M.D. Vijayakumar, Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon, in: *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020: pp. 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.369>.
- [2] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Letters*. 8 (2008) 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [3] M. Liang, L. Zhi, Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Journal of Materials Chemistry*. 19 (2009) 5871. <https://doi.org/10.1039/b901551e>.
- [4] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons, *Physical Review Letters*. 98 (2007) 206805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206805>.
- [5] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots, *Science* (1979). 320 (2008) 356–358. <https://doi.org/10.1126/science.1154663>.
- [6] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 1555–1558. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.007>.
- [7] Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, J. Wei, Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT, *Advanced Functional Materials*. 19 (2009) 894–904. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800954>.
- [8] Y. Liu, X. Dong, P. Chen, Biological and chemical sensors based on graphene materials, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2283–2307. <https://doi.org/10.1039/C1CS15270J>.
- [9] J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions, *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.153>.
- [10] L. Wang, Z. Sofer, M. Pumera, Will Any Crap We Put into Graphene Increase Its Electrocatalytic Effect?, *ACS Nano*. 14 (2020) 21–25. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00184>.
- [11] W. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, C. Li, H. Peng, J. Zhang, Z. Liu, L. Dai, G. Shi, The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet, *Scientific Reports*. 3 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep02248>.
- [12] A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S. v. Mentus, N. v. Skorodumova, A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 6580–6586. <https://doi.org/10.1039/c5cp07612a>.
- [13] S. Georgitsopoulou, N.D. Stola, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, Advancing the boundaries of the covalent functionalization of graphene oxide, *Surfaces and Interfaces*. 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101320>.
- [14] B.L. Dasari, J.M. Nouri, D. Brabazon, S. Naher, Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications, *Energy*. 140 (2017) 766–778. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.048>.

- [15] S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 257 (2014) 421–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.
- [16] M. Inaba, SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Graphite, in: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, 2009: pp. 198–208. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00189-1>.
- [17] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>.
- [18] D. Karačić, S. Korać, A.S. Dobrota, I.A. Pašti, N. v. Skorodumova, S.J. Gutić, When supporting electrolyte matters – Tuning capacitive response of graphene oxide via electrochemical reduction in alkali and alkaline earth metal chlorides, *Electrochimica Acta*. 297 (2019) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.173>.
- [19] Q. Tang, Z. Zhou, Z. Chen, Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization, *Nanoscale*. 5 (2013) 4541. <https://doi.org/10.1039/c3nr33218g>.
- [20] K.S. Mali, J. Greenwood, J. Adisojoso, R. Phillipson, S. de Feyter, Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization, *Nanoscale*. 7 (2015) 1566–1585. <https://doi.org/10.1039/C4NR06470D>.
- [21] N.A.A. Ghany, S.A. Elsherif, H.T. Handal, Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art, *Surfaces and Interfaces*. 9 (2017) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.08.004>.
- [22] W. Yang, M. Ni, X. Ren, Y. Tian, N. Li, Y. Su, X. Zhang, Graphene in Supercapacitor Applications, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 20 (2015) 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.009>.
- [23] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing, High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method, *Scientific Reports*. 6 (2016) 36143. <https://doi.org/10.1038/srep36143>.
- [24] Y.H. Lee, K.H. Chang, C.C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *Journal of Power Sources*. 227 (2013) 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.026>.
- [25] A.S. Dobrota, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljzović, S. v. Mentus, N. v. Skorodumova, I.A. Pašti, Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in charge storage applications, *RSC Advances*. 6 (2016) 57910–57919. <https://doi.org/10.1039/C6RA13509A>.
- [26] Z. Liu, L. Jiang, L. Sheng, Q. Zhou, T. Wei, B. Zhang, Z. Fan, Oxygen Clusters Distributed in Graphene with “Paddy Land” Structure: Ultrahigh Capacitance and Rate Performance for Supercapacitors, *Advanced Functional Materials*. 28 (2018) 1705258. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705258>.
- [27] B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao, Y. Yang, What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, *Energy & Environmental Science*. 4 (2011) 2826. <https://doi.org/10.1039/c1ee01198g>.
- [28] M. Wei, L. Qiao, H. Zhang, S. Karakalos, K. Ma, Z. Fu, M.T. Swihart, G. Wu, Engineering reduced graphene oxides with enhanced electrochemical properties through multiple-step

- reductions, *Electrochimica Acta*. 258 (2017) 735–743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.120>.
- [29] Z. Jovanovic, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, Ž. Mravik, J. Kovač, I. Holclajtner-Antunović, M. Vujković, The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide, *Electrochimica Acta*. 258 (2017) 1228–1243. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.178>.
- [30] D. D'Angelo, C. Bongiorno, M. Amato, I. Deretzis, A. la Magna, E. Fazio, S. Scalese, Oxygen Functionalities Evolution in Thermally Treated Graphene Oxide Featured by EELS and DFT Calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*. 121 (2017) 5408–5414. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00239>.
- [31] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 17009–17019. <https://doi.org/10.1021/jp203741y>.
- [32] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chemical Engineering Journal*. 251 (2014) 422–434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>.
- [33] Y. Zhang, H. Hao, L. Wang, Effect of morphology and defect density on electron transfer of electrochemically reduced graphene oxide, *Applied Surface Science*. 390 (2016) 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.127>.
- [34] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium, *Electrochimica Acta*. 199 (2016) 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.103>.
- [35] G. Liu, Y. Wang, D. Sun, Investigation of conductivity and catalytic ability at an electrochemically reduced graphene oxide film modified electrode, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 26 (2015) 943–949. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2486-x>.
- [36] S.J. Gutić, D.K. Kozlica, F. Korać, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mitrić, V.M. Mirsky, S. v. Mentus, I.A. Pašti, Electrochemical tuning of capacitive response of graphene oxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 20 (2018) 22698–22709. <https://doi.org/10.1039/C8CP03631D>.
- [37] V.B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity, *Materials Science and Engineering: B*. 193 (2015) 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.002>.
- [38] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states, *Advanced Materials*. 8 (1996) 637–641. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080806>.
- [39] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *J. Mater. Chem*. 20 (2010) 743–748. <https://doi.org/10.1039/B917975E>.
- [40] M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 13 (2011) 9187. <https://doi.org/10.1039/c1cp20173e>.

- [41] V.S. Dilimon, S. Sampath, Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide–urea–ammonium nitrate melt under ambient conditions, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 2323–2327. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.019>.
- [42] C. Fu, Y. Kuang, Z. Huang, X. Wang, N. Du, J. Chen, H. Zhou, Electrochemical co-reduction synthesis of graphene/Au nanocomposites in ionic liquid and their electrochemical activity, *Chemical Physics Letters*. 499 (2010) 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.09.055>.
- [43] Y. Harima, S. Setodoi, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama, J. Ohshita, H. Mizota, J. Yano, Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 5363–5368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.117>.
- [44] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*. 473 (2009) 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- [45] U. Lange, V.M. Mirsky, Separated analysis of bulk and contact resistance of conducting polymers: Comparison of simultaneous two- and four-point measurements with impedance measurements, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 622 (2008) 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.06.013>.
- [46] C. Pan, Y. Shi, F. Hui, E. Grustan-Gutierrez, M. Lanza, History and Status of the CAFM, in: *Conductive Atomic Force Microscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017: pp. 1–28. <https://doi.org/10.1002/9783527699773.ch1>.
- [47] X. Yu, S. Yun, J.S. Yeon, P. Bhattacharya, L. Wang, S.W. Lee, X. Hu, H.S. Park, Emergent Pseudocapacitance of 2D Nanomaterials, *Advanced Energy Materials*. 8 (2018) 1702930. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702930>.
- [48] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*. 7 (2008) 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- [49] V.S. Bagotsky, Skundin Alexander S., Volfkovich Yuriy M., *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015.
- [50] S. Gutić, *Primena materijala na bazi grafena u elektrokatalizi i skladištenju energije*, 2016.
- [51] D. Linden, Reddy Thomas B., eds., *Handbook of batteries*, Third edition, McGraw-Hill, 2002.
- [52] R. Parsons, The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments, *Chemical Reviews*. 90 (1990) 813–826. <https://doi.org/10.1021/cr00103a008>.
- [53] S. Mentus, *Elektrohemija*, Treće izdanje, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju, Beograd, 2008.
- [54] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, 2nd, Completely Revised and Updated Edition, Second edition, Wiley-VCH, 2007.
- [55] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [56] D.A.B. Iozzo, M. Tong, G. Wu, E.P. Furlani, Numerical Analysis of Electric Double Layer Capacitors with Mesoporous Electrodes: Effects of Electrode and Electrolyte Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 25235–25242. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08409>.

- [57] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science* (1979). 313 (2006) 1760–1763. <https://doi.org/10.1126/science.1132195>.
- [58] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory, *Angewandte Chemie International Edition*. 47 (2008) 3392–3395. <https://doi.org/10.1002/anie.200704894>.
- [59] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon N Y*. 44 (2006) 2498–2507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.022>.
- [60] J. Marañón Di Leo, J. Marañón, Hydration and diffusion of cations in nanopores, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 729 (2005) 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.02.070>.
- [61] M. Carrillo-Tripp, H. Saint-Martin, I. Ortega-Blake, Minimalist Molecular Model for Nanopore Selectivity, *Physical Review Letters*. 93 (2004) 168104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.168104>.
- [62] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions, *Journal of The Electrochemical Society*. 147 (2000) 2486. <https://doi.org/10.1149/1.1393557>.
- [63] C. Merlet, B. Rotenberg, P.A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, M. Salanne, On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nature Materials*. 11 (2012) 306–310. <https://doi.org/10.1038/nmat3260>.
- [64] C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P.A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon, M. Salanne, Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors, *Nature Communications*. 4 (2013) 2701. <https://doi.org/10.1038/ncomms3701>.
- [65] K. Urita, N. Ide, K. Isobe, H. Furukawa, I. Moriguchi, Enhanced Electric Double-Layer Capacitance by Desolvation of Lithium Ions in Confined Nanospaces of Microporous Carbon, *ACS Nano*. 8 (2014) 3614–3619. <https://doi.org/10.1021/nn500169k>.
- [66] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, Mesopore-Aspect-Ratio Dependence of Ion Transport in Rodtype Ordered Mesoporous Carbon, *The Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 9950–9955. <https://doi.org/10.1021/jp800173z>.
- [67] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haeefe, P.-L. Taberna, P. Simon, M. Salanne, Confinement, Desolvation, And Electrosorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes, *J Am Chem Soc*. 137 (2015) 12627–12632. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07416>.
- [68] N. Jäckel, M. Rodner, A. Schreiber, J. Jeongwook, M. Zeiger, M. Aslan, D. Weingarth, V. Presser, Anomalous or regular capacitance? The influence of pore size dispersity on double-layer formation, *Journal of Power Sources*. 326 (2016) 660–671. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.015>.
- [69] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *Journal of The Electrochemical Society*. 162 (2015) A5185–A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [70] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 66 (1997) 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02474-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02474-3).

- [71] E.H. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 82 (2007) 524–531. <https://doi.org/10.1002/jctb.1693>.
- [72] M. v. Putz, *Carbon Bonding and Structures: Advances In Physics and Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [73] Rand B, Appleyard S P, Yardim M F, *Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1013-9>.
- [74] F. Beguin, E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, First Edition, CRC Press, 2019.
- [75] K.R. Kganyago, P.E. Ngoepe, Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC_6 , *Physical Review B*. 68 (2003) 205111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.205111>.
- [76] G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, S. Mentus, One-dimensional nitrogen-containing carbon nanostructures, *Progress in Materials Science*. 69 (2015) 61–182. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.08.002>.
- [77] Y. Li, M. van Zijll, S. Chiang, N. Pan, KOH modified graphene nanosheets for supercapacitor electrodes, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 6003–6006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.092>.
- [78] Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *Journal of Power Sources*. 227 (2013) 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.026>.
- [79] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor, *J Am Chem Soc*. 130 (2008) 2730–2731. <https://doi.org/10.1021/ja7106178>.
- [80] H.-L. Girard, H. Wang, A.L. d'Entremont, L. Pilon, Enhancing Faradaic Charge Storage Contribution in Hybrid Pseudocapacitors, *Electrochimica Acta*. 182 (2015) 639–651. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.070>.
- [81] W. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, C. Li, H. Peng, J. Zhang, Z. Liu, L. Dai, G. Shi, The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet, *Scientific Reports*. 3 (2013) 2248. <https://doi.org/10.1038/srep02248>.
- [82] D. Krepel, O. Hod, Lithium adsorption on armchair graphene nanoribbons, *Surface Science*. 605 (2011) 1633–1642. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.11.019>.
- [83] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*. 81 (2009) 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [84] A.K. Geim, Graphene: Status and Prospects, *Science* (1979). 324 (2009) 1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>.
- [85] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*. 6 (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [86] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology*. 4 (2009) 217–224. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>.

- [87] A. Martín, A. Escarpa, Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 56 (2014) 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.12.008>.
- [88] E. Casero, A.M. Parra-Alfambra, M.D. Petit-Domínguez, F. Pariente, E. Lorenzo, C. Alonso, Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Electrochemistry Communications*. 20 (2012) 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.002>.
- [89] A. Bonanni, M. Pumera, High-resolution impedance spectroscopy for graphene characterization, *Electrochemistry Communications*. 26 (2013) 52–54. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.013>.
- [90] J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions, *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.153>.
- [91] M.R. Thorson, K.I. Siil, P.J.A. Kenis, Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO₂ to CO, *Journal of The Electrochemical Society*. 160 (2013) F69–F74. <https://doi.org/10.1149/2.052301jes>.
- [92] P.P. Lopes, D. Strmcnik, J.S. Jirkovsky, J.G. Connell, V. Stamenkovic, N. Markovic, Double layer effects in electrocatalysis: The oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(1 1 1), Pt(1 1 1) and Ir(1 1 1) in alkaline media containing Na and Li cations, *Catalysis Today*. 262 (2016) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.010>.
- [93] Z. Zainal, C.Y. Lee, M.Z. Hussein, A. Kassim, N.A. Yusof, Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 172 (2005) 316–321. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.12.021>.
- [94] N. Gavrilov, I.A. Pašti, M. Mitrić, J. Travas-Sejdić, G. Ćirić-Marjanović, S. v. Mentus, Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on polyaniline-derived nitrogen-doped carbon nanoparticle surfaces in alkaline media, *Journal of Power Sources*. 220 (2012) 306–316. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.119>.
- [95] Graphenea, Graphene oxide water dispersion, (2020). <http://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide/products/graphene-oxide-4-mg-ml-water-dispersion-1000-ml> (accessed November 4, 2021).
- [96] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*. 47 (1993) 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [97] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*. 49 (1994) 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- [98] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*. 6 (1996) 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [99] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*. 54 (1996) 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [100] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

- [101] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*. 50 (1994) 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [102] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*. 59 (1999) 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [103] G.W. vanLoon, S. j Duffy, *Environmental Chemistry: A Global Perspective*, Third Edition, Oxford University Press, New York, 2011.
- [104] <http://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r>, (n.d.). <http://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r> (accessed August 12, 2018).
- [105] N. Shimada, H. Kawamoto, S. Saka, Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 81 (2008) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.005>.
- [106] A. Ambrosi, M. Pumera, Precise Tuning of Surface Composition and Electron-Transfer Properties of Graphene Oxide Films through Electroreduction, *Chemistry - A European Journal*. 19 (2013) 4748–4753. <https://doi.org/10.1002/chem.201204226>.
- [107] M.P. Araújo, O.S.G.P. Soares, A.J.S. Fernandes, M.F.R. Pereira, C. Freire, Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation, *RSC Advances*. 7 (2017) 14290–14301. <https://doi.org/10.1039/c6ra28868e>.
- [108] X. Zhang, D.C. Zhang, Y. Chen, X.Z. Sun, Y.W. Ma, Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties, *Chinese Science Bulletin*. 57 (2012) 3045–3050. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5256-2>.
- [109] W.J. Basirun, M. Sookhajian, S. Baradaran, M.R. Mahmoudian, M. Ebadi, Solid-phase electrochemical reduction of graphene oxide films in alkaline solution, *Nanoscale Research Letters*. 8 (2013) 397. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-397>.
- [110] J. Ping, Y. Wang, K. Fan, J. Wu, Y. Ying, Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application, *Biosensors and Bioelectronics*. 28 (2011) 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.07.018>.
- [111] S.J. Gutić, A.S. Dobrota, M. Leetmaa, N. v. Skorodumova, S. v. Mentus, I.A. Pašti, Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 13281–13293. <https://doi.org/10.1039/c7cp01237c>.
- [112] J.S.D. Rodriguez, T. Ohgashi, C.-C. Lee, M.-H. Tsai, C.-C. Yang, C.-H. Wang, C. Chen, W.-F. Pong, H.-C. Chiu, C.-H. Chuang, Modulating chemical composition and work function of suspended reduced graphene oxide membranes through electrochemical reduction, *Carbon N Y*. 185 (2021) 410–418. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.015>.
- [113] V. Kulikov, V.M. Mirsky, T.L. Delaney, D. Donoval, A.W. Koch, O.S. Wolfbeis, High-throughput analysis of bulk and contact conductance of polymer layers on electrodes, *Measurement Science and Technology*. 16 (2005) 95–99. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/1/013>.
- [114] Q. Hao, V. Kulikov, V.M. Mirsky, Investigation of contact and bulk resistance of conducting polymers by simultaneous two- and four-point technique, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 94 (2003) 352–357. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00456-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00456-8).

- [115] J.J.P. Stewart, Stewart computational chemistry - MOPAC, (2016). <http://openmopac.net/> (accessed November 4, 2021).
- [116] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *Journal of Molecular Modeling*. 19 (2013) 1–32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>.
- [117] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. (1993) 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- [118] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*. 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [119] Jmol, Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D., (2010). <http://www.jmol.org/> (accessed November 4, 2021).
- [120] I. Jung, D.A. Field, N.J. Clark, Y. Zhu, D. Yang, R.D. Piner, S. Stankovich, D.A. Dikin, H. Geisler, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, Reduction kinetics of graphene oxide determined by electrical transport measurements and temperature programmed desorption, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 18480–18486. <https://doi.org/10.1021/jp904396j>.
- [121] O.M. Slobodian, P.M. Lytvyn, A.S. Nikolenko, V.M. Naseka, O.Yu. Khyzhun, A. v. Vasin, S. v. Sevostianov, A.N. Nazarov, Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide: Electrical Conductance and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy, *Nanoscale Research Letters*. 13 (2018) 139. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2536-z>.
- [122] K. Yin, H. Li, Y. Xia, H. Bi, J. Sun, Z. Liu, L. Sun, Thermodynamic and Kinetic Analysis of Lowtemperature Thermal Reduction of Graphene Oxide, *Nano-Micro Letters*. 3 (2011) 51–55. <https://doi.org/10.1007/BF03353652>.
- [123] Y. Qiu, F. Collin, R.H. Hurt, I. Külaots, Thermochemistry and kinetics of graphite oxide exothermic decomposition for safety in large-scale storage and processing, *Carbon N Y*. 96 (2016) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.040>.
- [124] S. Xue, B. Garlyyev, S. Watzele, Y. Liang, J. Fichtner, M.D. Pohl, A.S. Bandarenka, Influence of Alkali Metal Cations on the Hydrogen Evolution Reaction Activity of Pt, Ir, Au, and Ag Electrodes in Alkaline Electrolytes, *ChemElectroChem*. 5 (2018) 2326–2329. <https://doi.org/10.1002/celec.201800690>.
- [125] A. Viinikanoja, Z. Wang, J. Kauppila, C. Kvarnström, Electrochemical reduction of graphene oxide and its in situ spectroelectrochemical characterization, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 14 (2012) 14003–14009. <https://doi.org/10.1039/c2cp42253k>.
- [126] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*. 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [127] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S. Yuan, M.I. Katsnelson, H.M. Cheng, W. Strupinski, L.G. Bulusheva, A. v. Okotrub, I. v. Grigorieva, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon, *Small*. 6 (2010) 2877–2884. <https://doi.org/10.1002/smll.201001555>.

- [128] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy, *Nano Letters*. 12 (2012) 3925–3930. <https://doi.org/10.1021/nl300901a>.
- [129] J.A. Quezada Renteria, C. Ruiz-Garcia, T. Sauvage, L.F. Chazaro-Ruiz, J.R. Rangel-Mendez, C.O. Ania, Photochemical and electrochemical reduction of graphene oxide thin films: Tuning the nature of surface defects, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22 (2020) 20732–20743. <https://doi.org/10.1039/d0cp02053b>.
- [130] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*. 102 (1998) 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- [131] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design, *Journal of Physical Chemistry C*. 114 (2010) 832–842. <https://doi.org/10.1021/jp909284g>.
- [132] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N Y*. 45 (2007) 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [133] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations, *Physical Review B*. 77 (2008) 035427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035427>.
- [134] S. Meng, D. v. Chakarov, B. Kasemo, S. Gao, Two-dimensional hydration shells of alkali metal ions at a hydrophobic surface, *The Journal of Chemical Physics*. 121 (2004) 12572. <https://doi.org/10.1063/1.1827215>.
- [135] J. Mähler, I. Persson, A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution, *Inorganic Chemistry*. 51 (2012) 425–438. <https://doi.org/10.1021/ic2018693>.
- [136] Y. Marcus, Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, *Chemical Reviews*. 109 (2009) 1346–1370. <https://doi.org/10.1021/cr8003828>.
- [137] R.W. Gurney, *Ionic Processes In Solution*, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1953.
- [138] P.R. Smirnov, V.N. Trostin, Structure of the nearest surrounding of the Na⁺ ion in aqueous solutions of its salts, *Russian Journal of General Chemistry*. 77 (2007) 844–850. <https://doi.org/10.1134/S1070363207050052>.
- [139] E. v. Vinogradov, P.R. Smirnov, V.N. Trostin, Structure of hydrated complexes formed by metal ions of Groups I-III of the Periodic Table in aqueous electrolyte solutions under ambient conditions, *Russian Chemical Bulletin*. 52 (2003) 1253–1271. <https://doi.org/10.1023/A:1024850421598>.
- [140] Hitoshi. Ohtaki, Tamas. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions, *Chemical Reviews*. 93 (1993) 1157–1204. <https://doi.org/10.1021/cr00019a014>.
- [141] H.H. Loeffler, B.M. Rode, The hydration structure of the lithium ion, *The Journal of Chemical Physics*. 117 (2002) 110–117. <https://doi.org/10.1063/1.1480875>.
- [142] A. v. Egorov, A. v. Komolkin, V.I. Chizhik, P. v. Yushmanov, A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen, Temperature and Concentration Effects on Li⁺-Ion Hydration. A Molecular Dynamics Simulation Study, *The Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 3234–3242. <https://doi.org/10.1021/jp0266771>.

- [143] O.Y. Samoilov, Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of Ions, Consultants Bureau, New York, 1965.
- [144] C. Liu, F. Min, L. Liu, J. Chen, Hydration properties of alkali and alkaline earth metal ions in aqueous solution: A molecular dynamics study, Chemical Physics Letters. 727 (2019) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.045>.
- [145] K. Ibuki, P.A. Bopp, Molecular dynamics simulations of aqueous LiCl solutions at room temperature through the entire concentration range, Journal of Molecular Liquids. 147 (2009) 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.08.005>.
- [146] R.D. Mountain, D. Thirumalai, Alterations in Water Structure Induced by Guanidinium and Sodium ions, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 19711–19716. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp046607+>.
- [147] S. Ansell, A.C. Barnes, P.E. Mason, G.W. Neilson, S. Ramos, X-ray and neutron scattering studies of the hydration structure of alkali ions in concentrated aqueous solutions, Biophysical Chemistry. 124 (2006) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2006.04.018>.
- [148] H. Uchida, M. Matsuoka, Molecular dynamics simulation of solution structure and dynamics of aqueous sodium chloride solutions from dilute to supersaturated concentration, Fluid Phase Equilibria. 219 (2004) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.01.013>.
- [149] A. Chandra, S. Chowdhuri, Effects of hydrogen-bond environment on single particle and pair dynamics in liquid water, Journal of Chemical Sciences. 113 (2001) 591–601. <https://doi.org/10.1007/BF02708792>.
- [150] P. Gallo, D. Corradini, M. Rovere, Do ions affect the structure of water? The case of potassium halides, Journal of Molecular Liquids. 189 (2014) 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.05.023>.
- [151] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films, Chemistry - A European Journal. 15 (2009) 6116–6120. <https://doi.org/10.1002/chem.200900596>.
- [152] J.N. Butler, Electrochemistry in dimethyl sulfoxide, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 14 (1967) 89–116. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80136-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80136-0).
- [153] D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A.A. Frimer, D. Aurbach, Oxidation of Dimethyl Sulfoxide Solutions by Electrochemical Reduction of Oxygen, The Journal of Physical Chemistry Letters. 4 (2013) 3115–3119. <https://doi.org/10.1021/jz4017188>.
- [154] E. Buncl, E.A. Symons, D. Dolman, R. Stewart, The H – acidity function for dimethylformamide–water, Canadian Journal of Chemistry. 48 (1970) 3354–3357. <https://doi.org/10.1139/v70-563>.
- [155] J.H. Park, A.J. Dallas, P. Chau, P.W. Carr, Study of the hydrogen bond donor acidity of binary aqueous mixtures and their role in reversed-phase liquid chromatography, Journal of Physical Organic Chemistry. 7 (1994) 757–769. <https://doi.org/10.1002/poc.610071215>.
- [156] V. v Pavlishchuk, A.W. Addison, Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C, Inorganica Chimica Acta. 298 (2000) 97–102. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00407-7).
- [157] B.D. McCarthy, D.J. Martin, E.S. Rountree, A.C. Ullman, J.L. Dempsey, Electrochemical Reduction of Brønsted Acids by Glassy Carbon in Acetonitrile—Implications for

Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Inorganic Chemistry*. 53 (2014) 8350–8361. <https://doi.org/10.1021/ic500770k>.

- [158] J. Barbosa, G. Fonrodona, I. Marqués, S. Butí, I. Toro, Factor analysis applied to the correlation between dissociation constants and solvatochromic parameters in water-acetonitrile mixtures, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 16 (1997) 104–111. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(96\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(96)00101-X).

BIOGRAFIJA

Dalibor Karačić je rođen 01.06.1982. u Sarajevu, BiH. Diplomski i postdiplomski (predbolonjski) studij hemije je završio na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu, zaposlen je kao nastavnik hemije na nacionalnom i međunarodnom IB Diploma programu u Drugoj gimnaziji u Sarajevu. Od 2017. godine je student doktorskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Istraživački interes leži u poljima pohrane i konverzije energije, elektrodne kinetike, elektrokatalize i nauke o materijalima. Učestvovao je na više domaćih projekata a trenutno aktivno učestvuje na projektu Optimizing Fuel Cell Catalyst Stability upon Integration with Reforming - OFICeR (NATO SPS Project 2020 - 2023). Autor je i nekoliko stručnih i naučnih radova.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Далибор Карачић

број индекса 323/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Ефекат температуре и концентрације раствора хлорида алкалних метала на

електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида

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

Потпис докторанда

У Београду, _____



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Далибор Карачић

Број индекса: 323/2017

Студијски програм: Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада: Ефекат температуре и концентрације раствора хлорида алкалних метала на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида

Ментори: Др Игор Пашти, редовни професор и Др Сањин Гутић, ванредни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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.

Потпис докторанда

У Београду, _____

_____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Ефекат температуре и концентрације раствора хлорида алкалних метала

на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

Ковчећ Д.

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 прераде.** 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 прераде.** 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.