

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Жељко В. Мравик

Физичкохемијска својства графен-оксида,
12-волфрамофосфорне киселине и њихових
композиата озрачених јонским сноповима средњих
и високих енергија

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Željko V. Mravik

Physicochemical properties of graphene oxide,
12-tungstophosphoric acid and their composites
irradiated with ion beams of middle and high energies

DOCTORAL DISSERTATION

Belgrade, 2023.

Ментори:

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

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

Чланови комисије:

др Игор Пашти, редовни професор,
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

др Даница Бајук-Богдановић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

др Соња Јовановић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране: _____

Захвалница

Најдубље се захваљујем др Зорану Јовановићу, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, ментору овог рада, на помоћи, вођењу и саветима не само током овог истраживања него и током мог целокупног научно-истраживачког рада.

Захваљујем се др Немањи Гаврилову, ванредном професору на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, коментору овог рада, на помоћи приликом електрохемијске карактеризације и на саветима и сугестијама при изради дисертације.

Др Игору Паштију, редовном професору на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду и председнику Комисије за оцену овог рада, захваљујем на коментарима и саветима који су побољшали квалитет дисертације.

Посебно се захваљујем др Даници Бајук-Богдановић, вишем научном сараднику на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, на саветима и коментарима као члана Комисије за оцену овог рада, на указаном поверењу на почетку мог научно-истраживачког рада, а потом и на великој помоћи у карактеризацији узорака спектроскопским методама и тумачењу резултата.

Др Соњи Јовановић, вишем научном сараднику Лабораторије за физику Института за нуклеарне науке „Винча“, и члану Комисије за оцену овог рада, захваљујем се на саветима и коментарима током целокупног експерименталног рада и писања ове дисертације.

Озрачивање јонским сноповима средњих енергија рађено је на ФАМИ, постројењу за анализу и модификацију материјала јонским сноповима, Лабораторија за физику, Института за нуклеарне науке „Винча“ у режиму повременог пробног погона. Ивану Трајићу и Љубиши Вукосављевићу, члановима Тима за погон, одржавање, доградњу и коришћење ФАМЕ, захваљујем на спровођењу озрачивања јонским сноповима и поред бројних теškoћа. Осталим запосленима са ФАМЕ, а првенствено Виктору, Жарету и Бобану, захваљујем на помоћи у конструисању и изради многих делова апаратура коришћених у овом раду.

Озрачивање јонским сноповима високих енергија спроведено је у Фљоров лабораторији у оквиру сарадње Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије са Обједињеним институтом за нуклеарне науке у Дубни, Русија. Особљу запосленом у овом институту, на челу са проф. др Владимиром Скуратовим, најсрдачније се захваљујем. Др Ани Мраковић, вишем научном сараднику Лабораторије за атомску физику Института за нуклеарне науке „Винча“, захваљујем на карактеризацији узорака инфрацрвеном спектроскопијом. Проф. др Снежани Ускоковић-Марковић, редовног професору на Фармацеутском факултету Универзитета у Београду захваљујем на помоћи при изради експерименталног дела дисертације. Др Ненаду Лазаревићу, научном саветнику, и др Јасмини Лазаревић, научном сараднику, са Института за физику захваљујем на карактеризацији узорака Раманском спектроскопијом. Др Марији-Весни Николић, научном саветнику Института за мултидисциплинарна истраживања, захваљујем на карактеризацији узорака методом електрохемијске импедансне спектроскопије. Др Марку Глогињићу, истраживачу сараднику Лабораторије за физику Института за нуклеарне науке „Винча“, захваљујем на помоћи при анализи озрачених узорака спектроскопским методама и интерпретацији резултата. Јелени Рмуш, истраживачу сараднику Лабораторије за физику Института за нуклеарне науке „Винча“, захваљујем на карактеризацији узорака XRD методом. Др Блажу Белецу, доценту на Универзитету у Новој Горици, Словенија, захваљујем на снимању SEM слика. Колегама из Лабораторије за физику Института за нуклеарне науке „Винча“, захваљујем на подршци током израде дисертације.

Мојој породици, мами и нани, мојој тазбини, тасту, ташти и шураку, и мојим пријатељима дугујем захвалност на подршци и саветима.

Највећу захвалност дугујем мојој будућој жени Јеци, на свакодневној помоћи, љубави и ситним стварима због којих су израда ове дисертације, а и живот, били неизмерно лакши.

САЖЕТАК

Графен-оксид је угљенични наноматеријал који се издваја лаким начином синтезе, умерено великом специфичном површином и могућношћу лаког дисперговања у воденим суспензијама. Дводимензионална природа, променљива површинска хемија и инкорпорација различитих једињења на графен-оксидну основу разлози су широке примене овог материјала у електрохемијским суперкондензаторима. Хетерополикиселине су због димензија ањона и реверзibilних оксидоредукционих реакција погодне за припрему композита са графен-оксидом, код којих модификација структуре, површинске хемије и интеракције између компонената доводи до значајног побољшања својстава материјала критичних за ову примену.

Озрачивање јонским сноповима је јединствена метода модификације материјала којом се могу добити метастабилне фазе са измењеним структурним и електронским особинама уз које се мењају и друга физичкохемијска својства материјала.

У оквиру ове дисертације испитиван је утицај озрачивања јонским сноповима на синергијско дејство графен-оксида и 12-волфрамофосфорне киселине у њиховом композиту. У том циљу спроведена су озрачивања јонским сноповима појединачних компонената и њихових композита са различитим уделима конституената. При томе је у овој дисертацији по први пут извршена модификација хетерополикиселина јонским сноповима. Сразмерно типу и дебљини узорака коришћени су снопови јона различитих врста и енергија (од 10 keV C⁺ до 710 MeV Bi).

За карактеризацију узорака коришћене су следеће методе: инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, Раманска спектроскопија, фотоелектронска спектроскопија са X зрацима, ултраљубичаста/видљива спектроскопија са дифузионом рефлексијом, рендгенска дифракција, профилографија, мерење угла квашења, скенирајућа електронска микроскопија, микроскопија атомских сила, циклична волтаметрија, галваностатско пуњење и пражњење и електрохемијска импедансна спектроскопија у чврстом стању.

Добијени резултати дали су нови увид у механизме редукције графен-оксида јонским сноповима, у структурну модификацију хетерополикиселина при условима далеко од термодинамичких и интеракцију компоненти тј. њихов допринос електрохемијском складиштењу наелектрисања.

Кључне речи: графен-оксид, хетерополикиселине, композити, озрачивање јонским сноповима, електрохемијски суперкондензатори

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала и Физичка хемија-електрохемија

УДК број: 544.2

ABSTRACT

Graphene-oxide is a carbon nanomaterial that sets out with an easy synthesis route, mildly large specific surface area and the possibility of easy dispersion in water suspensions. Two-dimensional nature, adjustable surface chemistry and incorporation of different compounds on graphene-oxide support are the main reasons for the wide application of this material in electrochemical supercapacitors. Because of the anion dimensions and reversible oxidoreduction reactions, heteropolyacids are suitable for preparation of the composite with graphene-oxide in which modification of structure, surface chemistry and interactions between constituents leads to improvement of properties that are critical for the application.

Ion beam irradiation is the unique method of modification of material with which metastable phases with modified structural, electronic and other physicochemical properties can be achieved.

In this dissertation, the influence of ion beam irradiation on synergic activity of graphene-oxide and 12-tungstophosphoric acid in their composite is investigated. For that, separate components and their composites with different mass ratios are ion beam irradiated. Ion beam irradiation of heteropolyacids has been conducted for the first time in this dissertation. Relatively to the type and thickness of the samples, ion beams of different ion species and energies are utilized (from 10 keV C⁺ to 710 MeV Bi).

Methods used for the sample characterization are: Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Ultraviolet–visible diffuse reflectance spectroscopy, X-ray diffraction, profilography, wetting angle measurements, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and solid state electrochemical impedance spectroscopy.

Obtained results gave a new insight into the reduction mechanisms of graphene-oxide with ion beams, into the structural modification of heteropolyacids at far from thermodynamic conditions and interactions of components i.e. their contribution to the electrochemical charge storage.

Key word: graphene-oxide, heteropolyacids, composites, ion beam irradiation, electrochemical supercapacitors

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of materials and Physical chemistry-electrochemistry

UDC number: 544.2

Садржај

1. УВОД.....	1
1.1. Графен-оксид.....	2
1.1.1. Електрохемијски суперкондензатори	4
1.2. Озрачивање јонским сноповима	5
1.2.1. Акцелератори јонских снопова.....	7
1.2.2. Методе прорачуна интеракције јонских снопова са метом	9
1.3. Полиоксометалати и хетерополикиселине	10
1.3.1. Вибрациони спектри Кегиновог ањона	12
1.3.2. Наноконтрополимери ГО и ХПК.....	13
2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА	15
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	16
3.1. Озрачивање јонским сноповима	16
3.2. Синтеза и карактеризација узорака	16
3.2.1. Озрачивање ВФК јонским сноповима	16
3.2.2. Озрачивање ГО и композита ГО/ВФК јонским сноповима.....	18
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	21
4.1. Озрачивање ВФК.....	21
4.1.1. Озрачивање 120 nm ВФК јонским сноповима угљеника енергије 10 keV	21
4.1.1.1. Одабир супстрата и дебљине узорка.....	21
4.1.1.2. FTIR анализа	26
4.1.1.3. Анализа Раманском спектроскопијом	30
4.1.1.4. Електронска структура.....	31
4.1.1.5. Хемијске промене	33
4.1.1.6. Електрохемијска својства	37
4.1.2. Корелација структуре ВФК са параметрима јонских снопова различитих енергија	39
4.1.2.1. Раманска анализа високе резолуције	40
4.1.2.2. ATR-FTIR анализа	45
4.1.2.3. Повезивање степена структурних промена са параметрима озрачивања.....	48
4.2. Озрачивање ГО.....	50
4.2.1. Озрачивање ГО јонским сноповима водоника енергије 15 keV.....	50
4.2.1.1. XPS анализа ГО	50
4.2.1.2. FTIR анализа ГО.....	52
4.2.1.3. Површинска хемија озраченог ГО.....	53
4.2.1.4. Структурна својства озраченог ГО.....	56
4.2.1.5. iTS и SRIM прорачуни	57
4.2.1.6. Електрична својства озраченог ГО.....	60
4.2.1.7. Галваностатско пуњење-пражњење ГО озраченог јонским сноповима азота енергије 75 keV.....	63

4.2.2. Озрачивање ГО јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV.....	64
4.2.2.1. Површинска хемија-----	64
4.2.2.2. Анализа Раманском спектроскопијом-----	69
4.2.2.3. Морфологија-----	71
4.2.2.4. Галваностатско пуњење-пражњење-----	72
4.3. Композити ГО и ВФК.....	76
4.3.1. Анализа структуре, морфологије, електричних и електрохемијских својстава композита ГО/ВФК.....	76
4.3.2. Озрачивање ГО/ВФК композита јонским сноповима азота енергије 75 keV ..	79
4.3.3. Озрачивање ГО/ВФК композита јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV ..	79
5. Закључци	86
6. Литература.....	88
7. Биографија аутора	98
8. Прилози	103

1. УВОД

Савремена технологија за складиштење енергије тежи ка смањењу физичких димензија уређаја, већим капацитетима, нижој цени као и што већој стабилности коришћених материјала. Изоловање монослоја графена од стране Новоселова и Гејма 2004. године означило је почетак наглог пораста интересовања научне заједнице за синтезу и анализу наноматеријала по узору на графен [1]. Део научне заједнице окренуо се новом-старом материјалу, графен-оксиду (ГО), раније познатом као графит-оксид или графитна киселина [2]. Лак начин синтезе, који обухвата опсежну оксидацију јефтиног графитног прекурсора, умерено велика специфична површина и могућност лаког дисперговања и ексфолијације у воденим растворима главна су одлика овог дводимензионалног материјала насталог формирањем ковалентних веза између атома угљеника и кисеоника на графенском монослоју [3]. Овакав тип структуре има занимљиву површинску хемију која директно утиче на физичкохемијска својства, односно примену ГО. Површинска хемија ГО се уобичајено модификује редукцијом одговарајућим физичким или хемијским процесима, након чега материјал наликује графенском слоју, али са одређеном количином заосталог кисеоника и заосталим или уведеним структурним дефектима. Структурни дефекти могу представљати активна места за електрохемијске процесе. Захваљујући оксидоредукционим реакцијама површинских кисеоничних група као и (теоријски) великој специфичној површини овај материјал има значајну примену у електрохемијским суперкондензаторима.

Велика специфична површина и лако променљива површинска хемија чине ГО погодном подлогом за повезивање различитих функционалних материјала. Међу њима се издваја група полиоксометалата (ПОМ) који представљају једињења са заједничком структурном карактеристиком: оксоанјони прелазних метала повезани су преко заједничких кисеоника у разноврсне структуре. Једињења са општом формулом $H_nXM_{12}O_{40}$ ($M = W, Mo$; $X = P, Si$) припадају групи хетерополикиселина (ХПК) које имају карактеристичну Кегинову структуру [4], која се одликује већом термичком и хемијском стабилношћу у односу на остале хетерополикиселине [5]. ХПК се широко примењују у складиштењу енергије због реверзибилних, више-електронских редокс реакција [6]. Поред тога, ХПК показују способност иреверзибилног повезивања са угљеничним материјалима, чиме се повољно утиче на капацитет електрохемијских суперкондензатора, уз допринос велике специфичне површине и псеудокапацитета бројних функционалних група ГО.

Озрачивање јонским сноповима представља јединствену методу модификације материјала којом се могу активирати процеси далеко изван термодинамичке равнотеже. Овим се могу добити метастабилне фазе са измењеним структурним, електронским и магнетним особинама при чему се мењају и друга физичка и механичка својства материјала као целине. Примена јонских снопова за модификацију наноматеријала обухвата допирање јонима различитих врста, које се постиже приликом јонске имплантације, и структурну модификацију. Овде је важан параметар енергија јона која се подешава тако да домет јона буде сразмеран величини наноструктуре [7].

У оквиру ове докторске дисертације истражен је утицај озрачивања јонским сноповима на синергијско дејство прекурсора, ГО и 12-волфрамофосфорне киселине (ВФК), у њиховом композиту, у циљу постизања структурних и хемијских промена погодних за примену у суперкондензаторима. У том циљу спроведени су експерименти озрачивања појединачних компонената као и самих композита јонским сноповима. Сразмерно типу и дебљини узорака коришћени су јони различитих врста и енергија (од 10 keV C^+ до 710 MeV Bi јона), док су различите физичкохемијске методе коришћене за њихову карактеризацију.

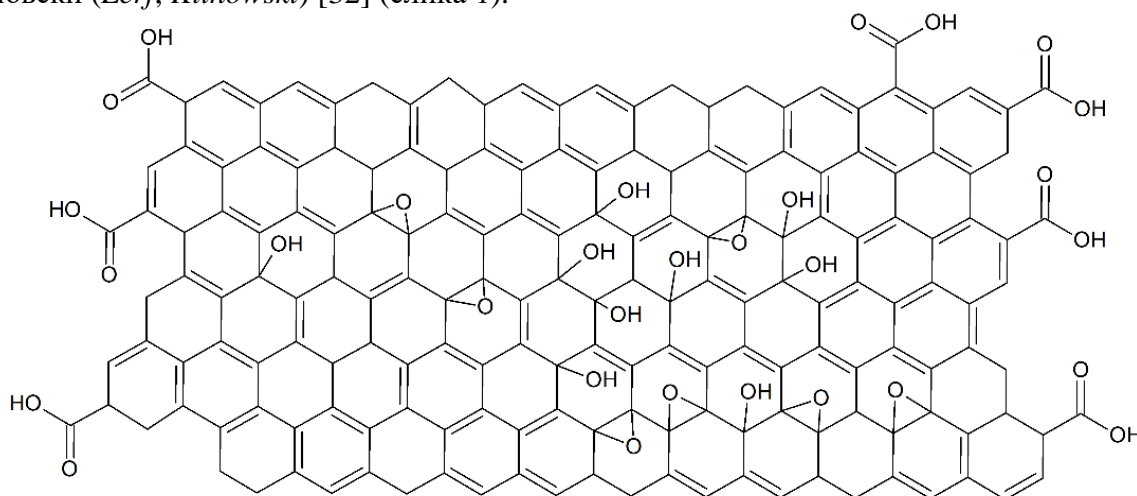
1.1. Графен-оксид

Хемијска синтеза графен-оксида се издваја због једноставности и могућности контроле крајњег производа путем измене услова синтезе и одабира почетног материјала (графита). Овај начин синтезе коришћен је много пре него што је научна заједница развила интересовање за дводимензионалне угљеничне наноматеријале. Бродијев третман графитног праха раствором KClO_3 у концентрованој азотној киселини дао је као продукт графитну киселину, материјал који се лако диспергује у воденим срединама [8]. Најраспрострањенији начин синтезе графит-оксида развијен је од стране Хамера коришћењем концентроване сумпорне киселине у присуству KMnO_4 и NaNO_3 [9]. Овај метод се и данас користи уз одређене модификације које побољшавају квалитет крајњег материјала као и уз готово обавезно коришћење ултразвука зарад бољег испирања и ексфолијације тј. добијања оксидованих монослојева графен-оксида [10-13]. Променом услова синтезе, почетног графита и/или реактанта могуће је добити материјале различитих степена оксидације, величине слојева и удела функционалних група. Хуанг (*Huang*) и сарадници су почевши од графита са великом латералном величином слојева ($\sim 500 \mu\text{m}$) модификованим Хамеровим поступком током само једног ступња синтезе добили материјал са величином слојева од око $120 \mu\text{m}$ и са високим степеном оксидације [14]. Са друге стране Росило-Лопез и Салцман (*Rosillo-Lopez, Salzmann*) су користили предтретман ултразвуком дефектног графитног прекурсора добијеног приликом лучног пражњења као и оксидацију 9 M раствором азотне киселине [15]. Крајњи продукт су били ГО слојеви нановеличине ($\sim 30 \text{ nm}$).

Хидрофилност графен-оксида која потиче од површинских кисеоничних група олакшава његово хемијско процесирање. Истовремено, површинске кисеоничне групе, посебно оне на базалној равни, неповољно утичу на електрична својства материјала. Наиме, кисеоничне групе нарушавају π електронску коњугацију ароматичних прстенова присутних у графенским слојевима, при чему се електрична проводљивост материјала драстично нарушава. Чист ГО је изолаторски материјал код ког контролисана редукација доводи до трансформације у електрички и оптички активнији материјал боље проводљивости и транспарентности [16]. Стога је контролисана редукација ГО саставни део припреме овог материјала за употребу у електрохемијским изворима енергије и уопште у електроници [17]. Значајна својства редукованог графен-оксида (рГО) која доприносе његовој примени су одлична термичка проводљивост од $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, електрична проводљивост од 6000 S cm^{-1} и теоријска специфична површина идеалног графена од $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [18]. Термички третман је уобичајена техника редукације ГО, при чему коначна температура третмана одређује количину и врсту површинских функционалних група. При томе се већина процеса термичке редукације заснива на десорпцији епокси и алкокси група са базалне равни ГО, које директно утичу на проводљивост [19]. Такође, у истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији показано је да модификације и трансформација ивичних кисеоничних група (карбоксилних, фенолних, лактонских, хинонских) такође значајно утиче на примену материјала у складиштењу наелектрисања [11]. У случају термичке редукације ГО, више температуре третмана могу изазвати и десорпцију функционалних група која изазива цепање појединачног слоја и појаву дефеката. У раду Диез-Бетрије (*Díez-Betriu*) и сарадника структурни дефекти који настају десорпцијом воде и откидањем функционалних група имају велики утицај на проводљивост унутар самих слојева и између појединачних слојева [20]. Сличан закључак је изведен и у истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији где су узорци термички третиран на температурама од преко $600 \text{ }^\circ\text{C}$ показали значајно мању капацитивност за складиштење наелектрисања што је повезано са структурним променама проузрокованим интензивном десорпцијом функционалних група које се огледају у стварању дефеката и нарушавању sp^2 мреже угљеника. Показано је да постоји оптимална површинска хемија ГО са највећом капацитивношћу која је последица малог удела епокси и алкокси група и већег удела фенолних и хинонских група које доприносе псеудокапацитетом и побољшаним квашењем материјала [11].

Локално загревање ГО и последична редукција материјала могућа је и употребом инфрацрвених ласера у вакууму, при чему се техника показала погодном за цртање шаблона рГО по ГО [21]. Електрохемијска редукција графен-оксида такође је нашироко коришћена техника код које степен редукције зависи од бројних фактора (растварач, електролит, рН вредност, потенцијал итд.) [22]. Механичко мљење ГО такође може довести до десорпције његових кисеоничних група. Фу (*Fu*) и сарадници си показали да се механичким мљењем графит-оксида у присуству воде материјал може екслолирати до ГО са модификованом површинском хемијом (мањи удео епоксидних и карбонилних група) [23]. Чанг (*Chang*) и сарадници су показали да механичко мљење ГО у присуству водоника (без растварача) доводи до редукције ГО, обнове графенске мреже и повећања поводљивости без увођења икаквих хетероатома у структуру [24]. Хидротермална редукција у базној средини такође је коришћена за промену физичкохемијских својстава ГО ради примене у суперкондензаторима при чему је третман довео до повећања капацитета материјала чак до 367 F/g [25]. Третирање ГО јаким редукционим средствима такође може довести до побољшања својстава материјала. Међутим овакве методе редукције често зависе од мноштва параметара (рН, растварач, температура, тип редукционог средства и сл.) варијацијом којих се добијају у потпуности различити материјали. Третман ГО хидразином доводи до редукције кисеоничних група, али и до формирања С-Н група које на исти начин неповољно утичу на поводљивост као и С-О групе [26]. Поред тога, хидразин представља врло токсичну супстанцу чија се употреба у синтезама и хемијским третманима све више избегава [27]. У случају редукције натријум-бор хидридом прво долази до формације бор-оксидних комплекса на површини ГО након чега се постепено редукују кисеоничне групе и долази до одвајања комплекса [26].

Структура ГО је била предмет многобројних истраживања [28]. У најједноставнијем моделу, који су предложили Хофман и Рудолф (*Hofmann, Rudolf*), епокси групе су насумично распоређене по слоју графита [29]. Недостатак модела је упитан удео sp^2 и sp^3 делова у мрежи угљеника, тип и количина различитих функционалних група као и набораност самог графенског слоја. Руес (*Ruess*) је први у модел ГО укључио наизменичне делове sp^2 и sp^3 хибридованих угљеника заједно са хидроксилним групама на базалној равни [30]. Уследило је истраживање Шолца и Бема (*Scholz, Boehm*) који су на основу анализе функционалних група и резултата инфрацрвене спектроскопије значајно изменили дотадашње моделе [31]. У њиховом моделу ГО, С-С везе су периодично распоређене преко таласасте структуре угљеничних слојева при чему су на различитим просторним окружењима присутне хидроксилне и карбонилне групе, као и С-С двоструке везе уз одсуство етарског кисеоника. Најшире прихваћени модел ГО који објашњава већину његових својстава развили су Лерф и Клиновски (*Lerf, Klinowski*) [32] (слика 1).



Слика 1. – Графички приказ Лерф-Клиновски структуре ГО

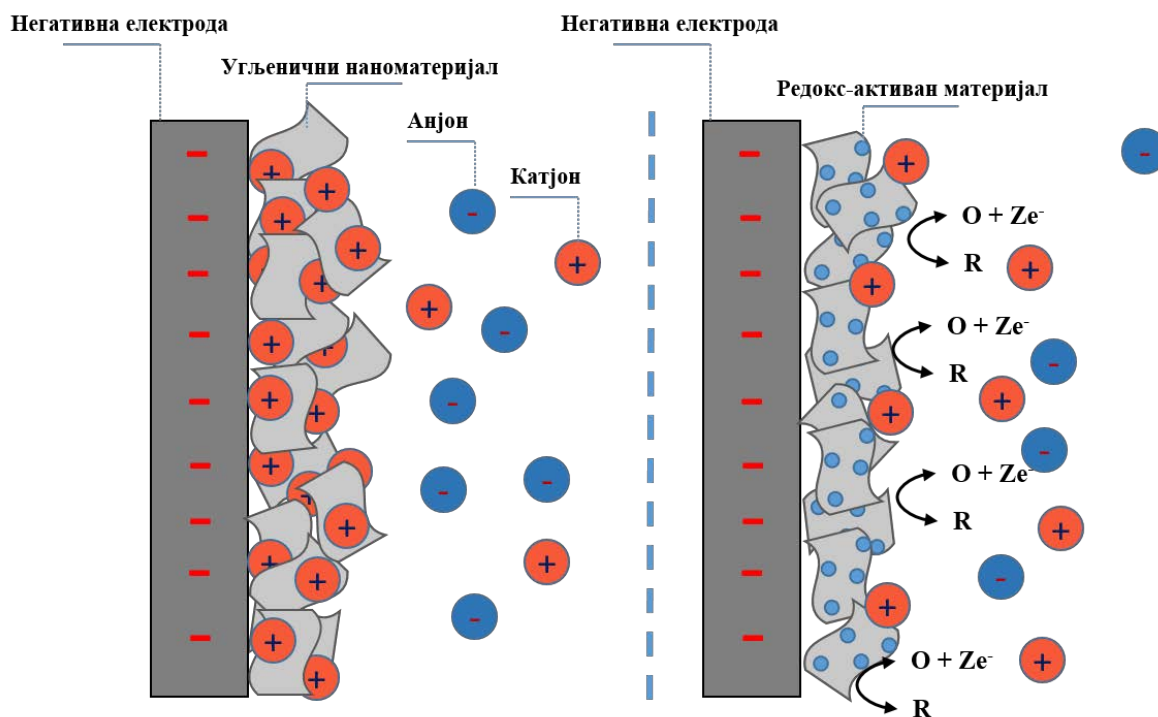
На основу резултата ^{13}C и ^1H нуклеарне магнетне резонанце, они су предложили структуру у којој се насумично смењују два типа региона: ароматични региони са неоксидованим бензеновим прстеновима као и оксидовани региони са алифатичним шесточланим прстеновима при чему релативна величина ова два региона зависи од степена оксидације. По овом моделу је графенски слој готово раван, при чему само хидроксилне групе изазивају благо измештање атома угљеника који прелазе у благо искривљену тетраедарску конфигурацију. Такође, утврђено је да долази до формирање фенолних група приликом редукције ГО што указује да се хидроксилне и епоксидне групе на базалној равни, у оксидованим регионима, налазе врло близу једне другима. У једном од каснијих истраживања објашњена је и киселост ГО слоја на основу динамичког структурног модела у којем се константно мењају структурна и хемијска својства током интеракције са молекулима воде што додатно описује сложеност материјала [33]. Лиу (*Liu*) и сарадници су користили микроскопију атомских сила (*AFM*) спрегнуту са инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (*FTIR*) са просторном резолуцијом од неколико нанометара ради добијања хемијске мапе везивања кисеоника за угљенични слој [34]. Показано је и присуство $\text{C}=\text{O}$ веза на ивицама слојева и на њиховим превојима. Наведена истраживања и предложени модели показују да су својства ГО уско повезана са сложеном природом структуре и површинске хемије овог материјала где се за постизање одређених својстава (добра проводљивост, велика површина и сл.) мора наћи равнотежа ових параметара. Више sp^2 региона даје бољу проводљивост али мању специфичну површину услед јачег привлачења између слојева и графитног слагања као и повећану хидрофобност материјала. Више оксидованих региона даје већу хидрофилност, бољу екслоијацију и већу специфичну површину али мању проводљивост слоја.

Поред тога, увођење дефеката у ГО може довести до стварања активних места која обухватају ваканције и ивичне дефекте који ефикасно мењају микроструктуру површине, концентрацију носиоца наелектрисања, електрична, оптичка и електрохемијска својства материјала [35]. Предности увођења ваканција у материјал за примену у суперкондензаторима су: 1) ваканције помажу дифузију носиоца наелектрисања што доводи до повећаног псеудокапацитета услед интеркалације јона; 2) ваканције су активна места за редокс реакције при чему се кинетика површинских реакција убрзава што повећава Фарадејску компоненту капацитета; 3) ваканције у површинском слоју побољшавају адсорпцију јона електролита што увећава капацитет двојног електричног слоја [35].

Дводимензионална природа ГО чини га погодним носиоцем различитих наноструктура чија синергија може резултирати побољшаним својствима. Велика теоријска специфична површина и хидрофилност ГО чине га добрим адсорбентом за различита једињења. Са друге стране, ове особине онемогућавају сепарацију добијених материјала из раствора што смањује употребљивост материјала у екстракцији [36]. Површинске кисеоничне групе као и дефекти и ивице представљају погодна места за повезивање оксидних материјала путем водоничних веза за примену у складиштењу наелектрисања [37]. Редокс активни нанокластери полиоксометалата (ПОМ) показали су се као погодна једињења за синтетисање композита са ГО и рГО при чему се користе и Фарадејски процеси ПОМ као и електрохемијски двослој ГО [38].

1.1.1. Електрохемијски суперкондензатори

Електрохемијски суперкондензатори представљају уређаје за складиштење наелектрисања чије су основне предности велика брзина пуњења и пражњења, снага, густина енергије као и дуг животни век приликом циклирања [39]. Ови уређаји се заснивају на два основна ефекта: електрохемијски двослој и псеудокапацитет (слика 2).



Слика 2. – Шема електрохемијских суперкондензатора на бази електрохемијског двослоја (лево) и на бази псеудокапацитетa (десно)

Електрохемијски суперкондензатори на бази електрохемијског двослоја састоје се од угљеничних електрода велике специфичне површине. Овакви материјали омогућавају раздвајање и складиштење великог броја јона (позитивни јони на негативну, негативни на позитивну электроду) само на основу електростатичких интеракција (слика 2 лево). Услед одсуства било каквих хемијских реакција, реверзибилност и животног циклуса оваквих уређаја су већи у односу на остале типове суперкондензатора [40]. Електрохемијски суперкондензатори на бази псеудокапацитетa складиште наелектрисање на основу Фарадејских реакција редокс-активних материјала обично везаних на подлогу сачињену од угљеничних наноматеријала (слика 2 десно) [41]. Графен-оксид представља материјал који повезује ова два типа суперкондензатора. Велика специфична површина ГО слојева омогућава складиштење наелектрисања путем електрохемијског двослоја. Поред тога, кисеоничне групе доприносе укупном капацитету складиштења наелектрисања путем Фарадејских реакција [42].

1.2. Озрачивање јонским сноповима

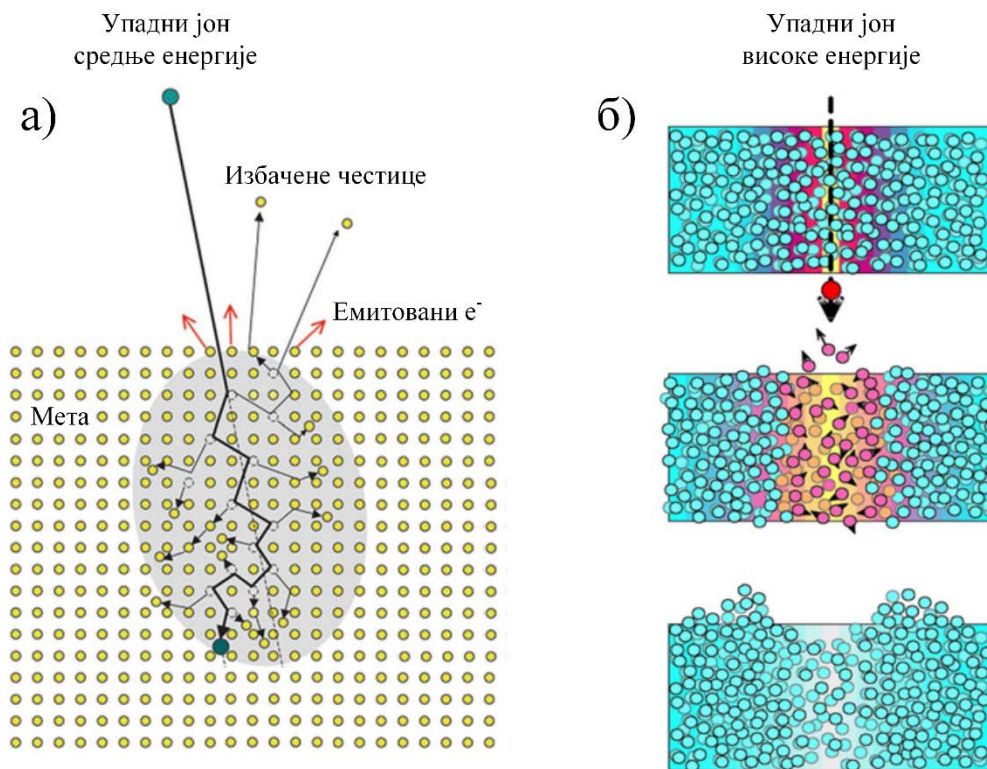
Озрачивање материјала јонским сноповима представља добро развијену технику код које се убрзани јонски снопови користе за модификацију својстава различитих материјала. Код интеракције материјала са јонским сноповима могу се разликовати два појма: озрачивање и имплантација. Разлика лежи у ефектима који се постижу. Код имплантације циљ је постизање што мањих дефеката у структури при чему је допирање материјала упадним јонима главни ефекат. Озрачивање за циљ има структурну модификацију материјала, мењање његове морфологије и осталих физичкохемијских својстава [43]. Интеракција се заснива на Кулоновој интеракцији електрона и језгара упадних јона и атома мете при чему се зависно од енергије јонског снопа индукују различити ефекти [44]. На основу укупних ефеката које озрачивање јонским сноповима уведе у материјал, техника се може поделити на три основне групе: озрачивање јонским сноповима ниских (до неколико keV по нуклеону), средњих (од 10 keV до неколико MeV по нуклеону) и високих енергија (преко неколико MeV по нуклеону) (слика 3). Упадни јон преноси своју енергију у мету путем еластичних судара (нуклеарни

губици енергије) и нееластичних судара (електронски губици енергије) [45]. Нуклеарни губици енергије су доминантни при енергијама до неколико стотина keV док су електронски губици најзаступљенији у случају брзих јона са енергијама преко 100 MeV [45].

Јони ниских енергија уобичајено се користе за модификацију дводимензоналних материјала. Будући да је дебљина оваквих материјала од неколико до десетак нанометара, јонски снопови енергија до 1 keV су ефикасни за допирање и измену површинске морфологије. Уколико се користе енергије од неколико до 10 keV постиже се увођење различитих дефеката [46]. Вилке (*Willke*) и сарадници су допирали графенске слојеве депоноване на SiC јонима бора, угљеника и азота врло ниских енергија од 25 eV при чему је закључено да убачени атоми као и формирано дефекти негативно утичу на проводљивост монослоја графена [47]. Озрачивање графенских слојева 1 keV Ar^+ јонским снопом може изазвати трансформацију *sp* веза, варијацију делокализације π орбитала као и појаву набора у структури [48].

Јонски снопови средњих енергија постижу спрегнут ефекат електронског и нуклеарног заустављања. Енергија која се преноси приликом појединачног судара са MeV јоном може бити велика, протежући се од keV енергија у случају електрона до MeV енергија за избачена језгра. Након судара, честице избачене са својих позиција у структури, се могу расути стварајући каскаде секундарних електрона и избачених језгара (слика 3 а). Секундарне честице изазивају терцијалне процесе као што су агломерација дефеката, формирање проширених дефеката попут дислокација и шупљина, кидање хемијских веза, формирање фонона, емисија светлости и сл. [49].

Јонски снопови енергија преко 100 MeV имају домет до неколико десетина микрометара, при чему обично долази до локалног загревања мете услед електронске интеракције која доводи и до формирања јонских трагова (слика 3 б) [46]. Формирање јонских трагова је комплексан процес код којег је пренос енергије унете од стране упадног јона (кроз простор и током времена) као и конверзија ове енергије на атомско кретање предмет две теорије: 1) Кулонова експлозија код које Кулоново одбијање изазива померај јонизованих атома мете и 2) модел термичког пика код којег је формирање трага повезано са локалним загревањем кристалне решетке [50]. Модел термичког пика показао је већу поткрепљеност у теоријским и експерименталним истраживањима. Код овог приступа, дифузија унете енергије се описује у времену и простору класичним теоријама преноса топлоте док се процес описује радијалном расподелом температуре у јонском трагу [50]. Енергија која се пренесе при интеракцији јона са материјалом је врло велика па се у овом случају велики број дефеката може постићи при ниским флуенсима озрачивања. Приликом интеракције са метом, упадни јони успоравају па су у дубини материјала, на крају домета, поново заступљени ефекти нуклеарног заустављања.



Слика 3. – Шематски приказ ефеката озрачивања јонским снопом: а) упадни јон средњих енергија са доминантним нуклеарним губицима, еластичним сударима и сударним каскадама и б) упадни јон високих енергија са доминантним електронским губицима и формирањем јонских трагова [51, 52]

Модификација јонским сноповима ослања се на варирање параметара јонског снопа (енергија, флуенс, тип јона, јачина струје) како би се постигли жељени ефекти. У раду Тјагија (*Tyagi*) и сарадника показано је да јони угљеника 80 MeV изазивају структурне промене на ГО [53]. Раманска спектроскопија је показала повећан број дефеката са растом флуенса док су фотоелектронска спектроскопија са X зрацима (*XPS*) и инфрацрвена спектроскопија показале да долази до десорпције воде. Теоријске методе су показале да овај ефекат не потиче само од локалног прегревања јер је постигнута температура решетке око 300 °C што није довољно за топљење ни испаравање ГО. Тип јона такође је параметар који утиче на модификацију материјала јонским сноповима. Хареш (*Hareesh*) и сарадници су користили 100 keV H⁺, 350 keV N⁺ и 200 keV Ar⁺ јонске снопове за модификацију ГО при чему је показано да коришћени јони изазивају редукцију материјала и повећање дефеката [54]. Показано је да јони аргона изазивају промене које су најпогодније за примену у суперкондензаторима (повећање капацитивности са 15 на 131 F/g) што је објашњено највећим утицајем електронских губитака енергије у односу на остале јонске снопове (16,54 eV/Å за 100 keV H⁺, 78,78 eV/Å за 350 keV N⁺ и 81,39 eV/Å за 200 keV Ar⁺). Јонски снопови средњих енергија (2.5 MeV H⁺ и 5.1 MeV He²⁺) су коришћени у раду Малински (*Malinsky*) и сарадника где је показано да се степен редукције ГО мења са дужином материјала [55]. Радефордова спектрометрија повратног расејања која анализира неколико микрометара узорка је показала мањи C/O однос него *XPS* (првих 10 nm) што је објашњено лакшом редукцијом површинских него дубинских слојева материјала. Редукција површине је довела до смањења површинске отпорности материјала што је било независно од типа јона, флуенса и енергије.

1.2.1. Акцелератори јонских снопова

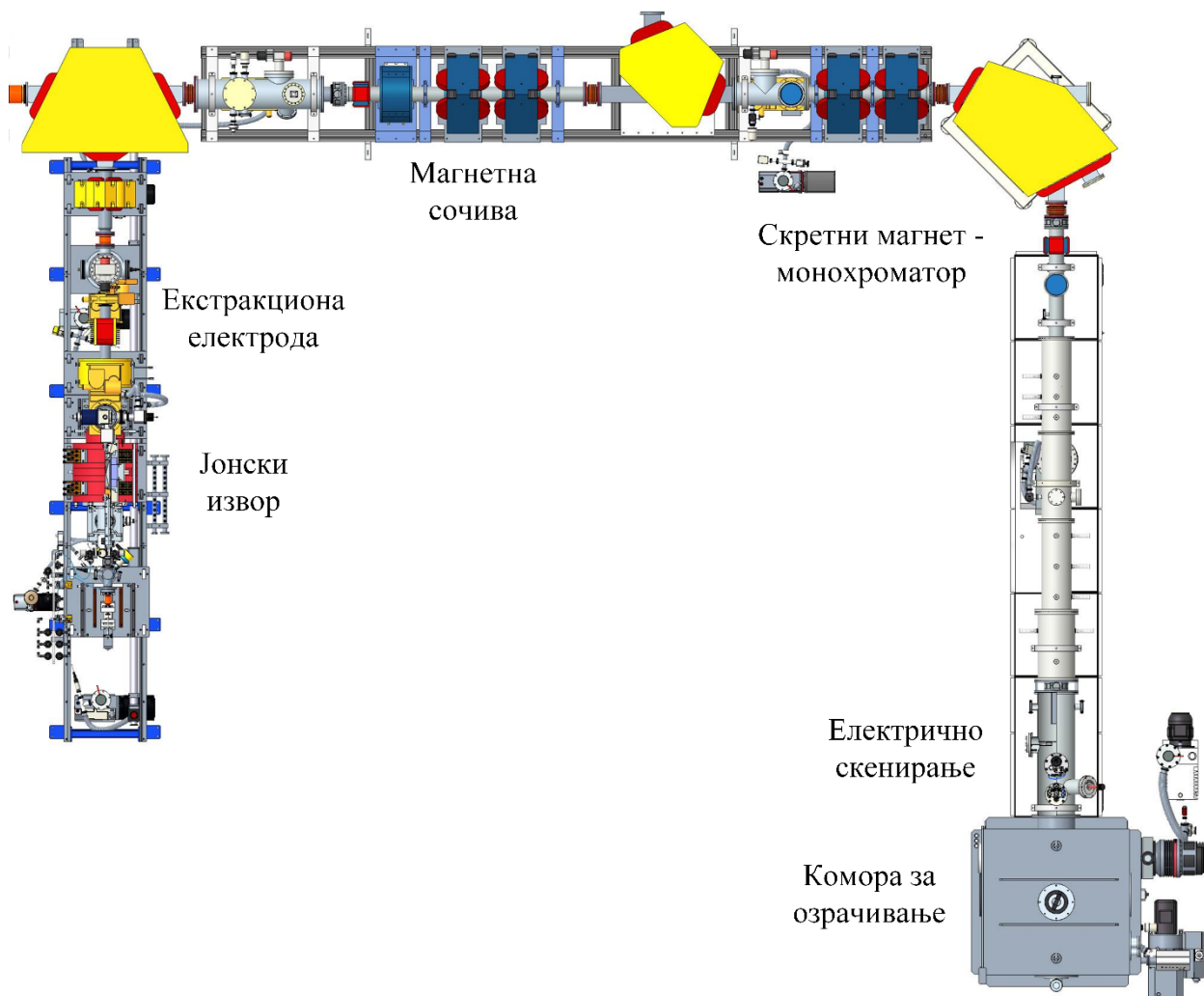
Општи принцип рада линераних јонских извора (слика 4) за озрачивање и имплантацију јона средњих енергија прво обухвата јонизацију елемента којим се планира озрачивање. Атоми

елемента у гасовитој фази бивају бомбардовани врелим електронима добијеним из филамента јонског извора. Након тога, јони се екстракционом електродом уводе у магнет у којем се врши селекција јона са тачно одређеним односом m/Z (маса/наелектрисање). Ово раздвајање врши се на основу израза:

$$\frac{m}{Z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

где је m – маса јона, Z – наелектрисање јона, B – јачина магнетног поља, r – радијус путање јона и V – убрзавајући напон. По овом изразу, одабиром јачине магнетног поља и убрзавајућег напона дефинише се радијус кретања изабраних јона па само они излазе из магнета за селекцију.

Добијени јони се убрзавају сукцесивним магнетима у колони за убрзавање или екстракционим електродама на високом напону, ради постизања жељених енергија. Након фокусирања јонског снопа коришћењем магнетних сочива, скенирање снопа по узорку врши се дуж две осе коришћењем прецизно постављених електрода [44, 56].



Слика 4. – Шема ФАМЕ, постројења за анализу и модификацију материјала јонским сноповима, Лабораторија за физику, Института за нуклеарне науке „Винча“

Јонски снопови високих енергија добијају се у циклотронским акцелераторима. На слици 5 приказана је шема циклотрона са његовим основним компонентама. Радиофреквентни (РФ) систем представља извор снажног електромагнетног поља које убрзава јоне при проласку између две шупље убрзавајуће електроде. Јаки магнети постављени изнад и испод равни представљене на шеми омогућавају кретање јона у спиралној путањи и њихово константно

убрзавање. Екстракциони систем одводи јоне који су достигли максималну енергију у систем за озрачивање узорка [57].



Слика 5. – Шема циклотронског акцелератора

1.2.2. Методе прорачуна интеракције јонских снопова са метом

Међу многобројним методама за прорачунавање интеракције убрзаних јонских снопова са метом, *SRIM* (*Stopping and Range of Ions in Matter*) се најчешће користи за процену броја дефеката, дмета јона и типа интеракција. У оквиру овог софтвера се уобичајено користи *TRIM* (*Transport of Ions in Matter*) који представља Монте Карло компјутерски програм који израчунава интеракцију убрзаних јона са аморфним метом [58]. Програм користи неколико физичких апроксимација да би се добила већа ефикасност рада рачунара (мањи утрошак времена прорачуна), при чему се очувава тачност. Две битне апроксимације су: коришћење аналитичке формуле за описивање атом-атом судара и коришћење концепта слободног лета при чему се описују само значајни судари [58].

iTS модел (*Inelastic thermal spike*) је такође развијен у циљу предвиђања пречника јонских трагова у режиму електронског губитка енергије за аморфне металне легуре [59]. Он описује како се енергија прво преноси унутар електронског подсистема након прелази и на крају локализује унутар саме кристалне решетке. Јачина преноса енергије између два подсистема зависи од електрон-фонон спрезања. Модел квантитативно описује еволуцију величине јонских трагова у функцији електронског губитка енергије за различите материјале. Крајњи резултат прорачуна је развој температуре или енергије пренете на атоме са временом [60].

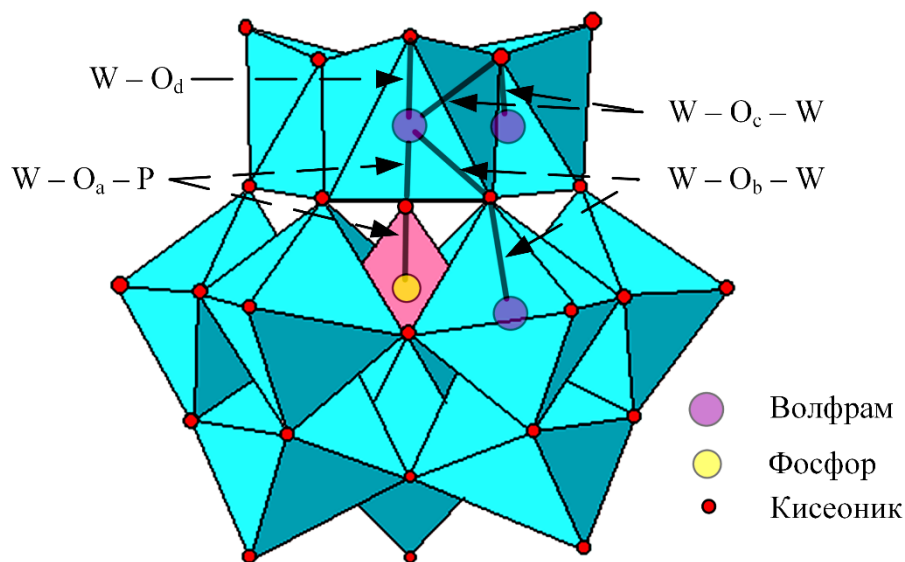
1.3. Полиоксометалати и хетерополикиселине

Структура полиоксометалата се заснива на два општа принципа. По првом, сваки атом метала (M) се повезује са атомима кисеоника тако да заузима центар MO_n координационог полиедра (уобичајено октаедар или квадратна пирамида) у којем су атоми метала благо измештени, као резултат метал-кисеоник π везивања, ка оним врховима полиедра који формирају ивице. Други говори да се структуре генеришу повезивањем полиедара на различите начине што омогућава синтезу најразличитијих структура [61]. Хемија молибдена (VI), волфрама (VI) и ванадијума (V) у воденим растворима већински је окренута ка формирању полиоксоанјона за шта су пример реакције а) и б) [62]:



Уобичајена примена ПОМ је у области катализе и развоју материјала захваљујући својству примања и отпуштања одређеног броја електрона у оквиру оксидоредукционих реакција и то без промене структуре [63]. Редуковане форме ПОМ имају карактеристичну тамно плаву боју која потиче од интензивних $d-d$ прелаза и интервалентних преноса наелектрисања услед чега се уобичајено називају поли-плаво или хетерополиплаво [64]. Број електрона које једињење може примити, тј. степен редукције који се обично назива „број плавих електрона“, зависи од начина повезивања полиедара као и од типа и редокс стања хетероатома [65]. ПОМ се могу сматрати slabим Луисовим базама услед њихових површинских оксо-лиганата који могу везати Луисове киселине. Такође, атоми метала који се налазе у скелету структуре ПОМ поседују слободне d орбитале тако да и спољашњост ПОМ може имати Луисова активна места [65].

Уколико ПОМ једињења садрже 12 атома метала око једног хетероатома са хемијском формулом $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ где су M атоми V, Nb, Ta, Mo или W док су X атоми P, As, Si или Ge, ова подгрупа једињења назива се хетерополикиселине (ХПК) са заједничком структуром Кегиновог типа (слика б) [4].



Слика б. – Кегинава структура хетерополикиселина са карактеристичним атомима кисеоника (O_a , O_b , O_c и O_d)

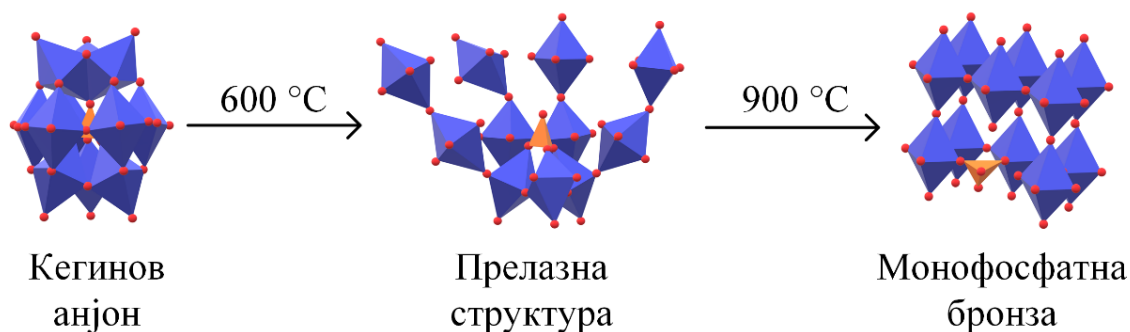
Кегинава структура састоји се од дванаест MO_6 октаедара. По три октаедра су заједно везани делећи ивице у M_3O_{13} јединице које су координисане са централним хетероатомом у тетраедарској симетрији. Четири овакве јединице су повезане међу собом и са хетероатомом

делећи темена октаедара [66]. Код оваквог начин повезивања карактеристична су четири типа кисеоника (слика 6): O_a кисеоници у унутрашњости структуре који повезују атоме метала са хетероатомом; O_b и O_c атоми који представљају везу између атома метала и то O_b између две различите M_3O_{13} јединице а O_c унутар једне M_3O_{13} јединице; O_d атоми везани само за један атом метала [67]. Ова структурна својства се могу јасно анализирати путем спектроскопских метода где везе атома метала, хетероатома и кисеоника имају своје карактеристичне траке у Раманским и *FTIR* спектрима. ХПК имају запремински центрирану кубну решетку код које се ди-хидрониум катјон ($H_2O_5^+$) повезује са четири анјона путем стварања водоничне везе са терминалним O_d кисеоничима. Услед тога Кегинов анјон представља примарну структуру док повезивање појединачних Кегинових анјона путем водоничних веза представља секундарну структуру [66]. Показано је да чак и терцијална структура ХПК која представља величину честица, величину пора, униформност и слично, има велики утицај на каталитичка својства материјала [68].

Својства ПОМ, првенствено редокс стања, зависе од њихове структуре. Делимична структурна модификација ХПК (промене симетрије без раскидања веза) могућа је путем интеракције Кегиновог анјона са различитим супстратима. У раду Бајук-Богдановић и сарадника код 12-волфрамофосфорне киселине (ВФК) на зеолитима (Н-ВЕА и NaY типа) дошло је до ширења и помераја Раманске траке истежуће вибрације $W=O_d$ везе за 16 cm^{-1} услед снажне интеракције Кегиновог анјона и супстрата [67]. Сличну појаву приметили смо и у случају нанокompозита ГО и ВФК [69]. *FTIR* траке Кегинове структуре су батохромно померене и то 26 cm^{-1} у случају $W=O_d$ везе и 7 и 14 cm^{-1} за $W-O_b-W$ и $W-O_c-W$ везе. Показано је и да је критичан удео ВФК у композиту при којем су интеракције између конституената најснажније, између 5 и 13 масених % ХПК. Код композита са већим уделима ХПК, вибрационе траке које потичу од непромењене ВФК бивају израженије што је показало да заиста структурне и симетријске промене потичу од интеракција ГО-ВФК. Високо-дисперговане ХПК на графенским слојевима функционализованим алкил и кисеоничним групама такође су показале симетријске промене зависне од удела ХПК у композиту у раду Тесонијер (*Tessonier*) и сарадника [70]. Пронађена је линеарна корелација између степена дисперзије ВФК на ГО и помераја $M-O_c-M$ траке као и разлика у електронским својствима (испитаним ултраљубичастом/видљивом спектроскопијом (*UV-VIS*) и цикличном волтаметријом) између већих и мањих одн. добро диспергованих ХПК агрегата.

Раскидање веза може довести до великог броја варијација структура ПОМ. Контролисани третман раствора ових једињења у базним срединама може довести до одвајања једног атома метала и њему пратећих атома кисеоника. Оваква структура назива се „лакунарна“. Ова једињења су обично реактивна ка октаедарски координисаним јонима метала (Zn , Co , Cu , Cd , Ni , Mn) који теже да попуне настало празно место [64, 71]. Монолакунарни облик Кегинове структуре може се синтетисати пажљивом контролом рН вредности раствора. Добијене структуре имају локализацију негативног наелектрисања на местима одвајања координационог октаедра метала и високу нуклеофилност услед чега ова једињења показују високу каталитичку активност и селективност ка оксидацији [66, 72]. Такође је позната и структурна промена ХПК ка оксидима мешовитих валенци – бронзама. Овај тип структурне промене се обично постиже термичким третманом ХПК на повишеним температурама. У раду Миоч и сарадника показано је да термички третман ВФК до $410\text{ }^\circ\text{C}$ изазива постепено уклањање 29 молекула воде из структуре при чему се добија анхидрован облик ВФК [5]. Даљи термички третман до $440\text{ }^\circ\text{C}$ доводи до издвајања једног молекула воде који потиче од слободних протона и кисеоника из решетке након чега се говори о дехидратисаном и депротониваном Кегиновом анјону. Изнад $600\text{ }^\circ\text{C}$ ова фаза се даљим процесом рекристализације трансформише до монофосфатне бронзе PW_8O_{26} . Монофосфатне бронзе представљају структуре WO_6 октаедара који се понављају по три правца делећи темена уз то да су неки октаедри замењени PO_4 тетраедрима (слика 7) [73]. Структуре добијене термичким третманом показале су занимљива својства. Термички третирана молибденофосфорна киселина (МФК) показала је одличну каталитичку активност ка оксидацији изобутана где су

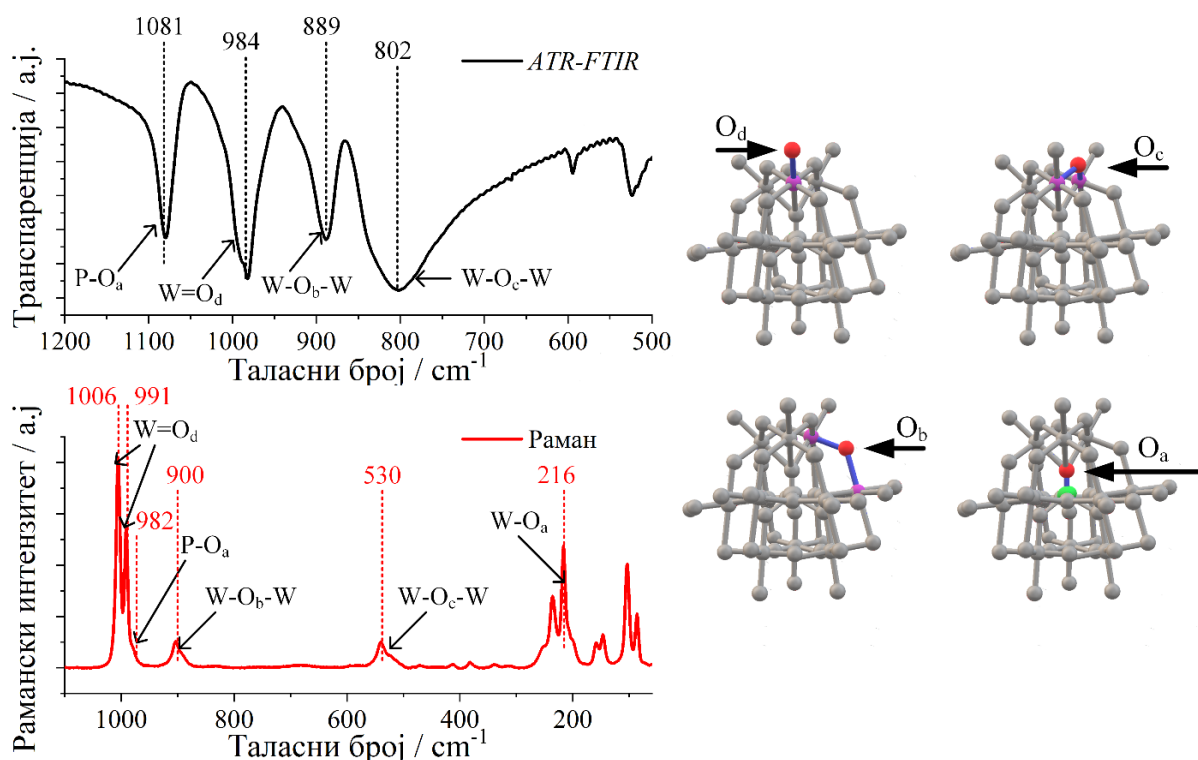
као активна места идентификоване ваканције настале миграцијом оксомолибденских врста током рекристализације [74]. Крајњи продукт рекристализације (MoO_3) показао је врло слабу каталитичку активност. Жарење на $600\text{ }^\circ\text{C}$ је допринело бољој каталитичкој активности натријумове соли ВФК при чему је већи удео W-O-W веза након третмана означен као пресудан [75]. Стварање дехидратисаног и депротонованог Кегиновог анјона при термичком третману ГО-ВФК нанокомпозита на $500\text{ }^\circ\text{C}$ у аргону допринело је бољој интеракцији између дефеката ГО насталих термичким третманом и ВФК што је резултовало значајно бољој способности електрохемијског складиштења наелектрисања [76].



Слика 7. – Приказ структурних промена ХПК услед термичког третмана

1.3.1. Вибрациони спектри Кегиновог анјона

Коришћење *ATR-FTIR* и Раманске спектроскопије за анализу ХПК заснива се на високом интензитету *FTIR* и Раманских трака које ово једињење испољава и великој осетљивости вибрационих спектра на промене структуре и симетрије Кегиновог анјона. Слика 8 показује *ATR-FTIR* и Рамански спектар праха ВФК.



Слика 8. – *ATR-FTIR* и Рамански спектар праха ВФК са приписаним карактеристичним тракама Кегинове структуре. Десно је приказана атомска репрезентација Кегинове структуре са обележеним карактеристичним кисеоницима

Приписивање вибрационих трака у *ATR-FTIR* спектру праха ВФК различитим вибрацијама Кегинове структуре може се извршити коришћењем литературе [67]. Трака на 1081 cm^{-1} приписује се асиметричној P-O_a вибрацији, трака на 984 cm^{-1} приписује се асиметричној W=O_d вибрацији, трака на 889 cm^{-1} приписује се асиметричној W-O_b-W вибрацији док се трака на 802 cm^{-1} приписује се асиметричној W-O_c-W вибрацији.

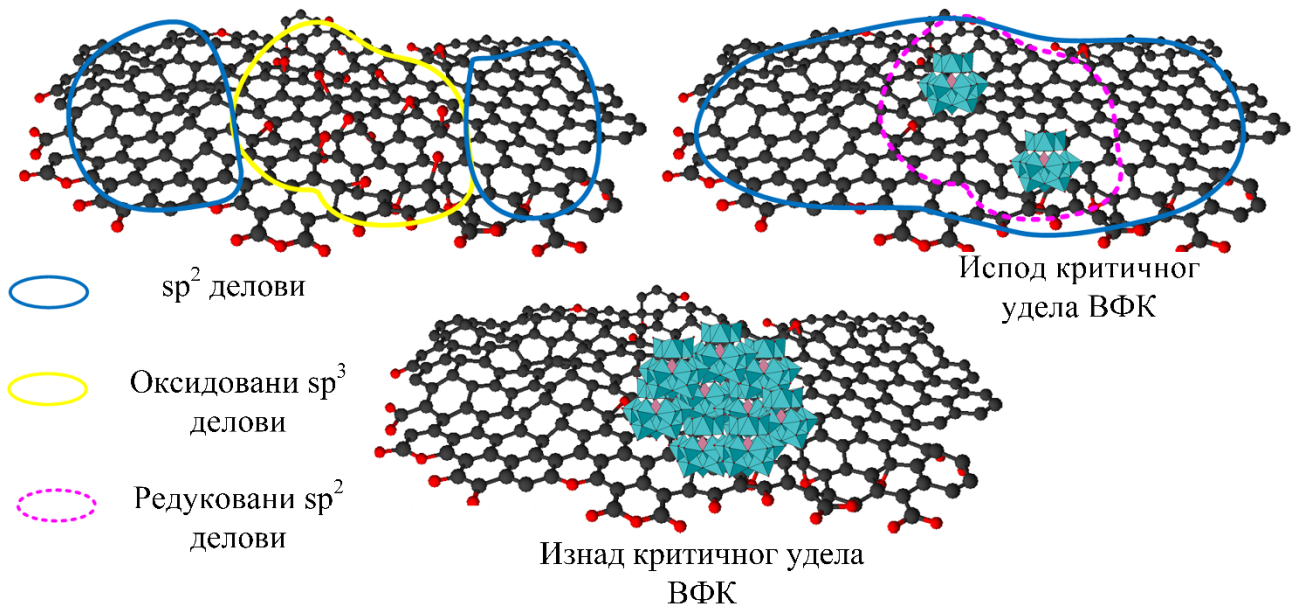
Карактеристичне траке Кегинове структуре могу се приметити и у Раманском спектру праха ВФК [77]. Траке на 1006 и 991 cm^{-1} приписују се симетричној и асиметричној W=O_d вибрацији, раме ниског интензитета на 982 cm^{-1} приписује се истежућој P-O_a вибрацији, трака на 900 cm^{-1} приписује се асиметричној истежућој W-O_b-W вибрацији, трака на 530 cm^{-1} приписује се симетричној истежућој W-O_c-W вибрацији док се трака на 216 cm^{-1} приписује истежућој W-O_a вибрацији.

1.3.2. Наноконтрополи ГО и ХПК

Редокс својства чине ХПК погодним за примену у складиштењу наелектрисања. Међутим, њихова врло ниска електрична проводљивост као и висока растворљивост у најчешће коришћеним растварачима представљају проблем при оваквој примени. Решење лежи у повезивању ових једињења са проводним угљеничним супстратима [78]. Активни угљеник добијен из борових шишарки један је од оваквих супстрата код којих је погодним дизајном величине пора омогућено иреверзибилно адсорбовање МФК – довољно велике поре за примање великих јона МФК, а ипак довољно мале да ефикасно „заробе“ молекула [79]. Поред оваквог начина, повезивање ПОМ за угљеничне материјале такође је могуће функционализовањем површине угљеничних материјала. Код контрополи угљеничних нанотуба и цезијумове соли ВФК, показано је да степен оксидације угљеничних нанотуба има значајан утицај на дисперзију соли ХПК као и на електрохемијска својства материјала [80]. У раду Канга (*Kang*) и сарадника, карбоксилне групе уведене на угљеничне нанотубе третманом са разблаженом азотном киселином означене су као пресудне за везивање ПОМ за супстрат [81].

Графен-оксид, дивимензионални наноматеријал теоријски велике специфичне површине и лако променљиве површинске хемије добар је кандидат за везивање ПОМ једињења. Ови контрополи нашли су примену у фотокаталитичком разлагању боја [82], транзисторима [83], адсорпцији опасних материја [84], литијум-јонским батеријама [85], и, најзаступљеније, у електрохемијском складиштењу енергије [38, 76].

У истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији показано је да је удео ХПК у ГО/ВФК наноконтрополи кључни фактор за подешавање интеракције између конституената као и да повезивање у наноконтрополит мења физичкохемијска својства оба конституента [69]. При ниским уделима ВФК, Кегинови анјони су добро дисперговани на местима са већом концентрацијом кисеоничних група што изазива делимичну редукацију кисеоничних група ГО као и структурне промене (слика 9). Терминална W=O_d веза је означена као место повезивања Кегиновог анјона и протонизованих кисеоничних група ГО. При уделима изнад 13 масених % ВФК, интеракције међу Кегиновим анјонима преовлађују па долази до агломерације ВФК након чега су физичкохемијска својства конституената слична полазним компонентама (слика 9).



Слика 9. – Приказ интеракција ГО и ВФК у композитима са мањим и већим уделом ВФК

У наставку овог истраживања показано је да овакав начин повезивања ВФК и ГО погодно утиче на електрохемијска својства материјала [76]. Наноккомпозит ГО и ВФК са претходно утврђеним оптималним уделом конституената, термички је третиран у аргону на температурама до 800 °С. Утврђено је да додаток ХПК на ниским температурама третмана двоструко повећава капацитет материјала са 60 на око 120 F/g. Термички третман на 500 °С показао се погодним услед ширења електрохемијског прозора коришћења наноккомпозита (опсег потенцијала у ком не долази до разлагања воде) у 1 М H_2SO_4 за чак 300 mV. Резултати *FTIR* анализе показали су да на овој температури долази до структурних промена у секундарној структури Кегиновог анјона. Долази до стварања дехидратисаног и депротонваног анјона који интерагује са активним местима на графенском слоју насталим десорпцијом функционалних група. Овде ВФК делује као „сунђер за електроне“ одлажући реакцију издвајања водоника до нижих потенцијала.

Ово истраживање је показало да структурне промене ВФК и ГО, као и промене површинске хемије ГО, пресудно утичу на својства ових материјала и њихово синергијско дејство у наноккомпозиту. Ове промене могу допринети постизању циљаних својстава композита.

2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Истраживања која су део ове докторске дисертације подстакнута су истраживањима у којима сам учествовао током дипломског и мастер рада, а која су једним делом била реализована на почетку докторских студија [11, 69, 76]. Погодна модификација површинске хемије и структуре ГО може имати повољан ефекат на његову примену као електрохемијског суперкондензатора. С друге стране, структурном модификацијом ХПК мењају се њена оксидо-редукциона, каталитичка и електрохемијска својства. Ови ефекти који се јављају у почетним компонентама, испољавају се и у случају њихових композита. Модификација материјала јонским сноповима доводи до ефеката који су ван термодинамичке равнотеже, путем преноса енергије са убрзаних јона на атоме озраченог материјала (мете), што доводи до промене структуре, површинске хемије, морфологије, порозности и др. Истраживања која су део докторске дисертације усмерена су на испитивање утицаја озрачивања јонским сноповима на синергијско дејство графен-оксида и 12-волфрамофосфорне киселине у њиховом композиту у циљу постизања структурних и хемијских промена погодних за примену у електрохемијским суперкондензаторима.

Стога се истраживачки рад може поделити у неколико делова:

- У првом делу рада, ВФК је озрачена јонским сноповима, што представља нови приступ структурној модификацији хетерополиједињења. Физичкохемијска својства озрачене ВФК испитана су зависно од примењеног флуенса, енергије и врсте јона са акцентом на структурним променама.
- У наставку је ГО озрачен јонским сноповима различитих врста и енергија у циљу постизања оптималне површинске хемије, као и оптималних структурних промена ГО за примену у електрохемијским суперкондензаторима.
- Композити ГО/ХПК такође су озрачени јонским сноповима коришћењем параметара који су оцењени као погодни при озрачивању појединачних компонената композита. Физичкохемијска својства озрачених композита повезана су са применом ових материјала у суперкондензаторима.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Озрачивање јонским сноповима

Озрачивање јонским сноповима средњих енергија урађено је на ФАМИ, постројењу за анализу и модификацију материјала јонским сноповима, Лабораторија за физику, Институт за нуклеарне науке „Винча“ у режиму повременог пробног погона [56]. Озрачивање C^+ јонским сноповима енергије 10 keV спроведено је на *ECR (electron-cyclotron-resonance)* извору тешких јона скенирањем јонског снопа пречника 2 mm преко површине узорка. Услед релативно велике удаљености између два колиматора (912 mm), јонски сноп је пре скенирања готово паралелан (угаона дивергенција од $0,5^\circ$), са опсегом енергије од $\pm 0,83$ eV. Експерименти су урађени при константној густини струје од 100 nA/cm^2 док су различити флуенси постигнути променом времена озрачивања. Струја јонског снопа је мерена Фарадејевим пехаром у близини узорка.

Озрачивање јонским сноповима водоника енергија од 15 keV спроведено је коришћењем извора лаких јона истог постројења. Озрачивање је спроведено у вакууму реда 10^{-7} mbar на собној температури при константном струјом снопа од $12 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Сноп пречника 2 mm је преко узорка скениран фреквенцом од 1 kHz.

Озрачивање јонским сноповима ванадијума енергије 61 MeV, ксенона енергија 167 и 150 MeV и бизмута енергија 710 MeV вршено на циклотронима *IC-100* и *U-400* у Флоров лабораторији Обједињеног института за нуклеарне науке у Дубни, Русија, у оквиру сарадње Института „Винча“ са овом међународном институцијом.

3.2. Синтеза и карактеризација узорака

3.2.1. Озрачивање ВФК јонским сноповима

У првом делу овог рада узорци 12-волфрамофосфорне киселине озрачени су јонским сноповима различитих енергија и флуенаса. За то је 12-волфрамофосфорна киселина синтетисана на основу поступка из литературе [86]. Прво се 50 g натријум волфрамата ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Merck*) раствара у 50 ml топле дестиловане воде. Раствор се потом третира са 5 ml раствора фосфорне киселине (85 %, H_3PO_4 , *Merck*) и 40 ml раствора хлороводоничне киселине (35 %, HCl , *Merck*). Добијени раствор се меша током једног сата након чега се одваја добијени талог који се раствара у 60 ml топле дестиловане воде. Екстракција хетерополикиселине се врши у левку за издвајање помоћу 20 ml концентроване хлороводоничне киселине и око 40 ml диетилетра ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, *Merck*). ВФК у старској фази је осушена уз проветравање на собној температури. Кристалисан узорак је испран дестилованом водом и рекристалисан на собној температури. Третманом на 80°C добијен је хексахидрат 12-волфрамофосфорне киселине.

Танки филмови ВФК су добијени *spin-coating* методом, nanoшењем раствора ВФК у етанолу концентрације 50 mg/ml. Плочице супстрата су пре nanoшења чишћене у дестилованој води, ацетону и етанолу уз третман на ултразвучном купатилу у сва три растварача у трајању од 30 min. Nanoшење се врши у капљицама раствора од 7,5 μl у размацама од 15 секунди да би се дозволило сушење слоја између два nanoшења. Након депоновања узорци су на супстратима додатно сушени на 60°C преко ноћи.

Анализа структуре озрачене 120 nm ВФК спроведена је коришћењем инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом у моду ометене тоталне рефлексije (енг. *ATR-FTIR*) са дијамантским *ATR* кристалом. *FTIR* спектри почетних и озрачених узорака снимљени су у собним условима у опсегу од 450 до 3500 cm^{-1} коришћењем *Nicolet IS 50 FT-IR* спектрометра у моду ометене тоталне рефлексije са монолитним дијамантним кристалом и резолуцијом од 4 cm^{-1} . Модификација структуре такође је анализирана Раманском

спектроскопијом на собној температури коришћењем *DXR Raman Microscope (Thermo)*. Узорци су ексцитовани диодним ласером таласне дужине 532 nm, снаге 2 mW, фокусиране на површину пречника од 2,1 μm на површини узорка уз коришћење микроскопског објектива са увећањем од 10 \times . Спектар је добијен усредњавањем 5 мерења на различитим местима на узорку (10 експозиција по 30 секунди за сваки спектар). У циљу боље корелације структурних параметара ВФК са параметрима озрачивања јонским сноповима, део узорака ВФК озрачених јонским сноповима различите врсте, енергије и флуенса је испитан и коришћењем Раманске спектроскопије високе резолуције. У ту сврху је коришћен *TriVista 557* спектрометар у моду повратног расејања. Анализа је вршена путем микро-Раманске конфигурације са комбинацијом дифракционих решетака од 1800/1800/2400 прореза по mm. Као ексцитациони извор, кохерентни Ag^+/Kr^+ ласер са 514,5 nm зрачењем је коришћен. Ласерски снопо је фокусиран кроз *Olympus* микроскопски објектив са увећањем од 50 \times . Сви спектри су кориговани на Бозе фактор по формули $n(\Omega, T) = [\exp(\hbar\Omega/k_B T) - 1]^{-1}$ из литературе [87]. Резолуција овог спектрометра је била око 1 cm^{-1} . Да би се избегли термички ефекти ласера, снага ласера је снижена на 1 mW при чему је мерење продужено на 300 s по спектралном региону.

Софтверски пакет *SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)* је коришћен за добијање дубинског профила расподеле јона као и број измештаја по атому (енг. *displacement per atom – DPA*) за сваку комбинацију узорак-јон [58]. У детаљним прорачунима са тоталним сударним каскадама, различитим јонима су озрачени узорци ВФК дебљине 120 nm и 20 μm и теоријске густине од 5,18 g/dm^3 . Енергије избацавања појединих атома у структури су додељене аутоматски од стране софтвера и износиле су 10, 25, 25 и 28 eV за водоник, фосфор, волфрам и кисеоник, респективно.

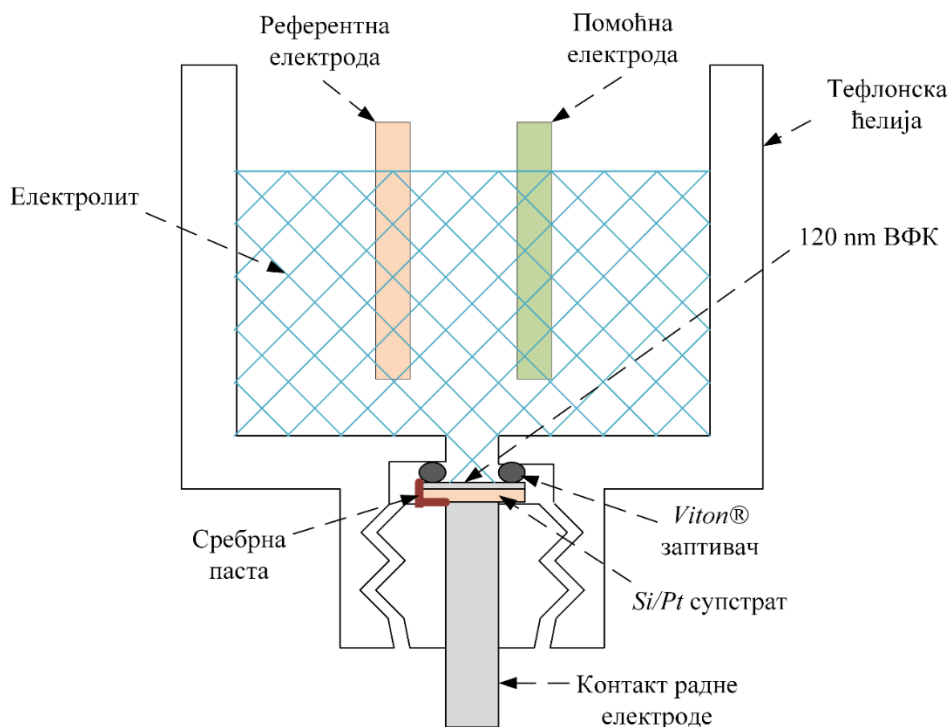
Морфологија озрачених танких филмова ВФК испитана је скенирајућом електронском микроскопијом (*FEG SEM 7600F, JEOL*) микроскопа. Дебљина танких филмова ВФК испитана је профилографском методом (*Talystep 1, Taylor Hobson*) при чему је профилографска игла навођења преко узорка ВФК загребаног пинцетом. Електронска структура почетних и озрачених узорака испитана је *XPS* методом. Коришћен је полусферни анализатор са мултиканалном детекцијом (*Physical Electronics, Inc. USA*) где је фокусирано монохроматско икс зрачење алуминијума (1486,7 eV) коришћено као извор фотона док је резолуција енергије спектрометра била 0,3 eV. Сви спектри су снимљени при углу од 45 $^\circ$ и поравнати на 284,6 eV према C 1s компоненти. Испитивање енергетског процепа извршено је коришћењем ултраљубичасте-видљиве спектроскопије са дифузном рефлексијом (енг. *UV-VIS DRS*) на *Shimadzu UV-2600* спектрометру са *ISR-2600Plus* интеграционом сфером за дифузну рефлексију. Стандард баријум сулфата је коришћен као базна линија.

Морфологија површине супстрата као и почетне и озрачене 120 nm ВФК испитана је *AFM* методом у наизменичном (полуконтактном) моду (*Veeco Dimension 3100 AFM/MFM*) док су слике обрађене у *WSxM* софтверу [88].

Структурне промене индуковане озрачивањем јонским снопом поређене су са термички третираном ВФК у праху која је карактерисана *FTIR* спектроскопијом на *Avatar System (Thermo Nicolet)* спектрометру у KV режиму. Карактеризација је спроведена са 64 снимања по узорку, резолуцијом од 2 cm^{-1} концентрацијом ВФК у KV пасти од 0,7 масених процената.

Електрохемијска карактеризација озрачене ВФК дебљине 120 nm спроведена је коришћењем *797 VA Computrace analyzer (Metrohm)* путем софтвера *797 VA Computrace software version 1*. У експериментима је коришћен троелектродни систем са Ag/AgCl електродом (са засићеним KCl раствором) као референтом, платинском жицом као помоћном и ВФК на Si/Pt супстрату као радном електродом. Сва мерења су вршена у тefлонској волтаметријској ћелији домаће израде запремине 20 ml на собној температури (23 $^\circ\text{C}$) (слика 10). Електрични контакт платинске површине супстрата и челичног контакта радне електроде успостављен је коришћењем сребрне проводне пасте док је контакт електролита, сребрне пасте и челика спречен *Viton®* заптивачима. Услед добре растворљивости ВФК у растварачима са кисеоником у молекулу, овде је као растварач коришћен ацетонитрил док је

као носилац наелектрисања коришћен LiClO_4 . Пре сваког експеримента електролит је продуван ултра-чистим азотом током 10 минута ради уклањања кисеоника. Експеримент се састојао из почетног циклирања у 0,1 М LiClO_4 у ацетонитрилу током 10 циклуса у опсегу од -0,6 до 0,8 V у односу на Ag/AgCl електроду након чега је 0,1 М раствор H_2SO_4 додат до укупне концентрације киселине од 1 mM. Након додатка киселине, електролит је поново продуван ултра-чистим азотом током 10 минута након чега је материјал циклиран током 20 циклуса у опсегу од -0,6 до 0,5 V у односу на Ag/AgCl електроду.



Слика 10. – Шема тешлонске волтаметријске ћелије

3.2.2. Озрачивање ГО и композита ГО/ВФК јонским сноповима

У другом делу рада, самостојећи папири ГО озрачени су јонским сноповима водоника (H^+) енергије од 15 keV у циљу испитивања утицаја озрачивања јонским сноповима на површинску хемију, структуру и електрична својства материјала. У ту сврху ГО је синтетисан модификованим Хамеровим поступком коришћењем *TIMREX KS 44* синтетичког графита (*Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd.*) [11]. На почетку синтезе, 2 g графита је додат у 150 ml концентроване сумпорне киселине претходно охлађене на леду током 30 минута. Након 5 минута мешања додаје се 1,5 g натријум нитрата. Након додатних 5 минута започето је додавање 9 g калијум перманганата у малим порцијама током 1 h. Добијена смеша је мешана на леду током 2 h након чега је уследило мешање на собној температури током 5 дана. 280 ml 5 % сумпорне киселине је додат након 5 дана у малим порцијама током 1 h после чега је смеша мешана на 98 °C током 2 h. Након хлађења смеше до 60 °C завршни корак оксидације је спроведен: 6 ml 30 % водоник пероксида је додат након чега је смеша мешана 2 h. Добијена суспензија ГО је испрана наизменичним центрифугирањем и ултразвучним третманом коришћењем следећих раствора: 3 % сумпорна киселина са 0,5 % водоник пероксида, 3 % хлороводонична киселина и дестилована вода. Завршно испирање заосталих јона спроведено је у дестилованој води коришћењем црева за дијализу. Самостојећи папири су добијени сушењем суспензије ГО на 60 °C преко ноћи.

Синтеза ГО/ВФК композита спроведена је коришћењем процедуре публиковане у истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији [69]. Суспензија ГО

концентрације 0,5 mg/ml је за почетак третирана 2 сата на ултразвучном купатилу (*Sonic 4 GT, Vims Elektrik*). Након тога се различите запремине воденог раствора ВФК концентрације 10 mg/ml додају у малим порцијама наизменично са суспензијом ВФК до жељеног удела ВФК. Добијене ГО/ВФК суспензије су третиране на ултразвучном купатилу током 2 h након чега је узорак даље сушен у сушници.

Површинска хемија ГО је испитана *XPS* методом коришћењем *Thermo Scientific K-Alpha* спектрометра са монохроматским извором X зрака (Al K α , E = 1486,68 eV). Спектри су снимљени при константној енергији анализатора и при углу од 90°. Снимани опсежи су били 100 eV (0,5 eV корак) и 20 eV (0,05 eV корак) за прегледни и спектар високе резолуције. У случају почетног узорка ГО папира, коришћен је систем за неутрализацију наелектрисања да би се смањио површински набој узорка. Након одузимања позадине (*Shirley* тип), спектри су деконволуирани коришћењем мешаних Гаус-Лоренцових пикова помоћу *PHI MultiPak* софтвера.

Површинска хемија ГО је такође испитана *FTIR* методом у *ATR* режиму коришћењем *Nicolet 6700* спектрометра (*Thermo Scientific*) са *Smart iTR* кристалом са једном рефлексијом. Спектри су снимљени на ZnSe кристалу у средњем ИЦ опсегу (4000-750 cm⁻¹). Дисторзија интензитета спектра која потиче од природе *ATR* методе елиминисана је коришћењем стандардне корекције у *OMNIC 9.2* софтверу.

Структура озрачених папира ГО испитана је Раманском спектроскопијом коришћењем *DXR Raman Microscope* (*Thermo*) и процедуре као у делу 3.2.1. Дубински профил унетих промена и дубинска расподела јона водоника су добијени *SRIM* прорачунима где је са 15 keV јонима водоника озрачен материјал са стехиометријском односом C/O од 2/1 (добијен из прегледног *XPS* спектра) и густином од 1,8 g/dm³ [58, 89].

iTS прорачуни (*Inelastic thermal spike*) спроведени су у циљу добијања што тачније слике о електронским ефектима који су присутни при озрачивању ГО са 15 keV јонским сноповима водоника [60, 90]. За прорачуне су коришћени термички параметри мете из литературе [91]. Тачка топљења и кључања су 3873 и 5100 K, слободни пут електрона је ограничен на 3 × 10⁻⁷ cm, термичка проводљивост је 8,8 W/m K, латентна топлота фузије 1200 J/g, електронска специфична топлота 3,6 J/cm³, густина материјала 2 g/cm³ и термичка дифузност 0,1291 mm.

Електрична својства озрачених материјала испитана су методом електрохемијске импедансне спектроскопије у чврстом стању. Импеданса је мерена са *Hioki LCR 3536* анализатором на собној температури и при напону од 1 V. При мерењу су ГО папири постављени између металних електрода и притиснути константним притиском.

Модификација целе запремине ГО нанетих на челичне дискове (ради електрохемијске карактеризације) спроведена је јонским снопом ксенона енергије 150 MeV. Рамански спектри ГО озраченог јонским сноповима високих енергија снимљени су *NT-MDT Ntegra* спектрометром коришћењем ласера таласне дужине од 473 nm. Снага ласера је коришћењем филтера редукована на 0,1 mW док је време снимања продужено на 20 s. Сваки спектар добијен је усредњавањем 5 спектра са различитих места на узорку.

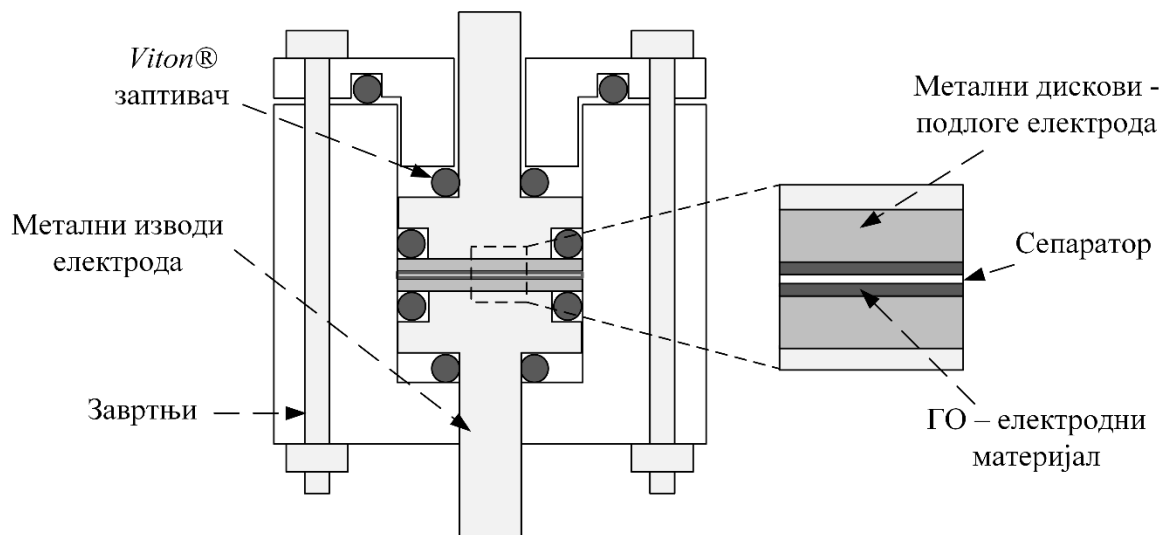
Степен редуције ГО озраченог јонским снопом ксенона енергије 150 MeV повезан је и са углом квашења материјала испитаним са *Easy Drop DSA100* (*KRUSS, Germany*) инструментом. Дејонизована вода је коришћена као течност за тестирање док је софтвер *Drop Shape Analysis V.1.90.0.14* коришћен за одређивање вредности угла (грешка ±1°).

Утицај озрачивања јонским снопом високих енергија на међураванска растојања код ГО испитан је коришћењем *XRD Rigaku MiniFlex* дифрактометра. Коришћено је упадно Cu K α 1 зрачење ($\lambda=1,541$ Å, 30 kV, 10 mA) у опсегу 2 θ вредности од 10 до 90°, са резолуцијом од 0,02° и брзином мерења од 2°/минут.

Морфологија ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергија 150 MeV испитана је скенирајућом електронском микроскопијом поља (*FEG-SEM*) (*JEOL JSM 7100 TTLS*).

Испитивање озраченог ГО у електрохемијским суперкондензаторима вршено је методом галваностатског пуњења и пражњења у двоелектродној ћелији домаће израде (слика

11). ГО је наносен на металне дискове од нерђајућег челика из суспензије концентрације 1 mg/ml *drop cast* методом уз сушење на 60 °C. Метални дискови са ГО су озрачени јонским сноповима и тако припремљен материјал је директно тестиран у двоелектродној ћелији (без адитива и везива). Мерење је вршено у 1 М H₂SO₄ при чему је електродни материјал натапан 12 сати у електролиту пре мерења. У двоелектродној ћелији је цурење електролита спречено Viton® заптивачима. Између две исте електроде коришћен је сепаратор у виду филтер папира на бази стакла. Галваностатско пуњење и пражњење је вршено Ivium галваностатом/потенциостатом од 0 до 1 V при различитим густинама струје.



Слика 11. – Шема двоелектродне ћелије

Ради бољег објашњења физичких ефеката које озрачивање јонским снопом уводи у ГО, спроведен је термички третман ГО на различитим температурама по поступку из литературе [11]. Узорци који су термички третиран на температурама до 100 °C су третиран у ваздуху у сушници преко ноћи. Термички третман на 200 °C и на вишим температурама спроведен је у кварцној цеви при константном протоку аргона од 30 ml/min. Узорци су загревани од собне до жељене температуре брзином од 10 °C/min након чега је температура одржавана током 1 h. Дебљина и број слојева почетног ГО као и ГО термички третираног на 300 °C анализирани су AFM методом (*Veeco Dimension 3100*) при чему су висински профили добијени коришћењем WSxM програмског пакета [88].

Анализа ГО/ВФК композита (*XPS*, Раманска спектроскопија, *SEM*, електрохемијска импедансна спектроскопија, галваностатско пуњење и пражњење) спроведена је на еквивалентан начин као у случају озраченог ГО (коришћењем истих поступака и исте опреме). Разлог за овакав начин је доминантан удео ГО у композиту као и доминантан сигнал ГО у примењеним методама (Раманска спектроскопија, *XPS*, *SEM* итд.).

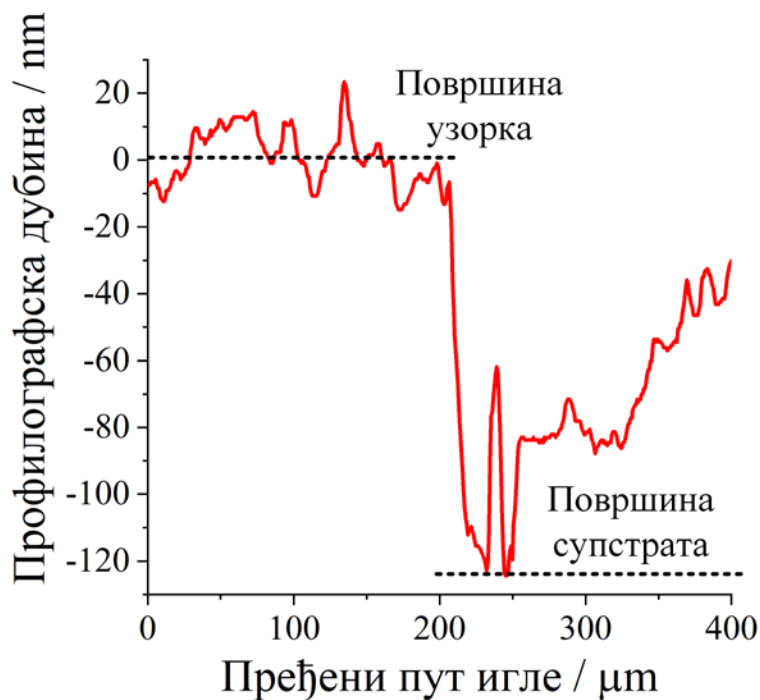
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Озрачивање ВФК

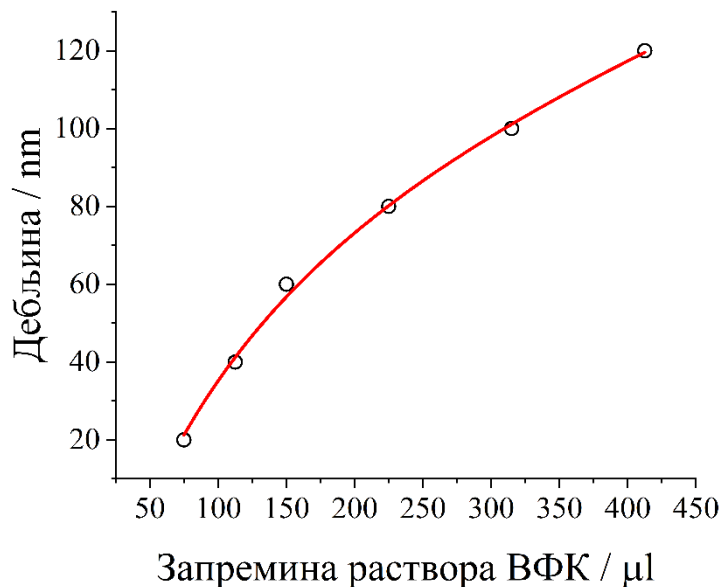
4.1.1. Озрачивање 120 nm ВФК јонским сноповима угљеника енергије 10 keV

4.1.1.1. Одабир супстрата и дебљине узорка

У циљу испитивања модификације физичкохемијских својстава ВФК индуковане јонским сноповима, спроведени су експерименти озрачивања танких филмова ВФК јонским сноповима угљеника енергија 10 keV. За испитивање структурних промена на појединачним Кегиновим анјонима (без утицаја међумолекулских интеракција присутних у запреминским – енг. *bulk* узорцима) озрачивани су узорци у облику танких филмова ВФК депонованих на супстрат. Да би се раздвојили ефекти озрачивања, од потенцијалног ефекта самог супстрата на ВФК, интеракција ВФК са силицијумским супстратима (са танким слојем силицијум диоксида, Si/SiO₂) платинизираним силицијумом (200 nm Pt (111) на Si (001), отпорности од 1–10 Ωcm, Si/Pt), Si/Cu супстратом као и стакластим угљеником, испитана је спектроскопским методама. У ту сврху танки филмови су добијени *spin-coating* методом. Дебљина танких филмова испитана је профилографском методом (слика 12). Корелација између дебљине узорка добијене профилографом и количине раствора приказана је на слици 13.

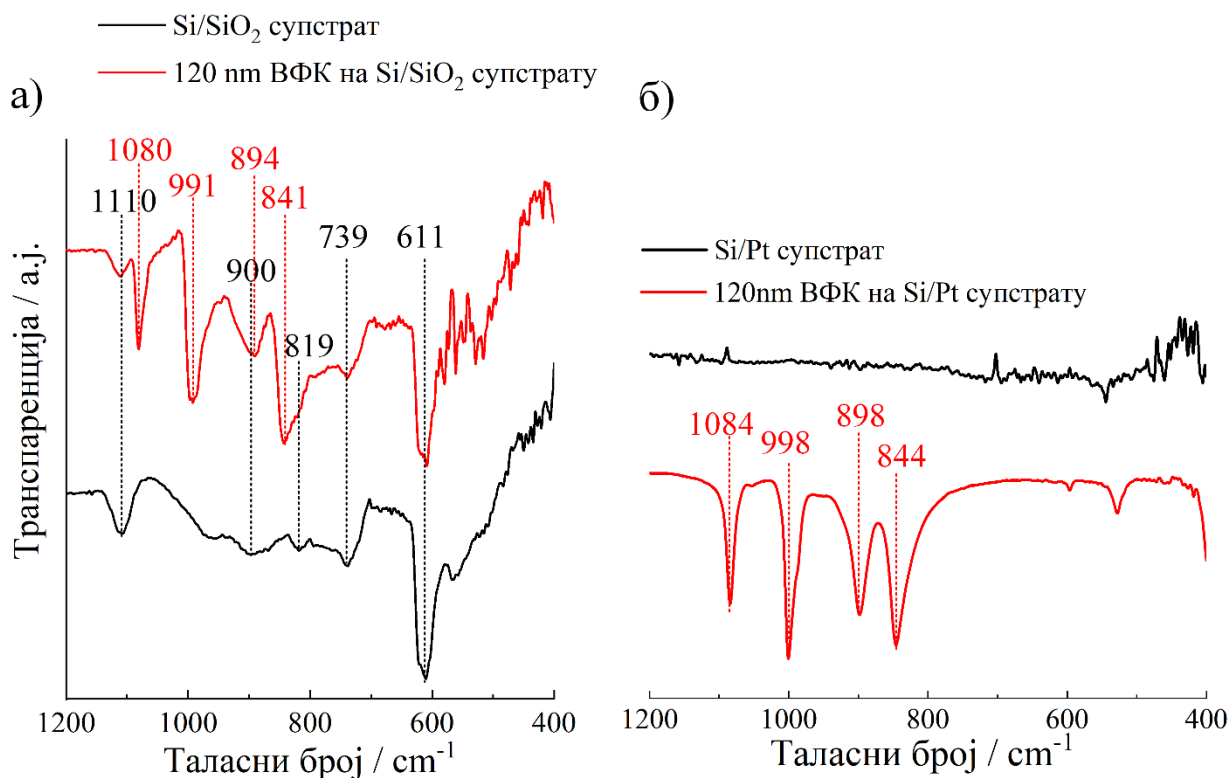


Слика 12. – Профил танког филма ВФК дебљине 120 nm добијен профилографском методом



Слика 13. – Зависност дебљине танких филмова ВФК добијене профилографом и запремине раствора ВФК концентрације 50 mg/ml

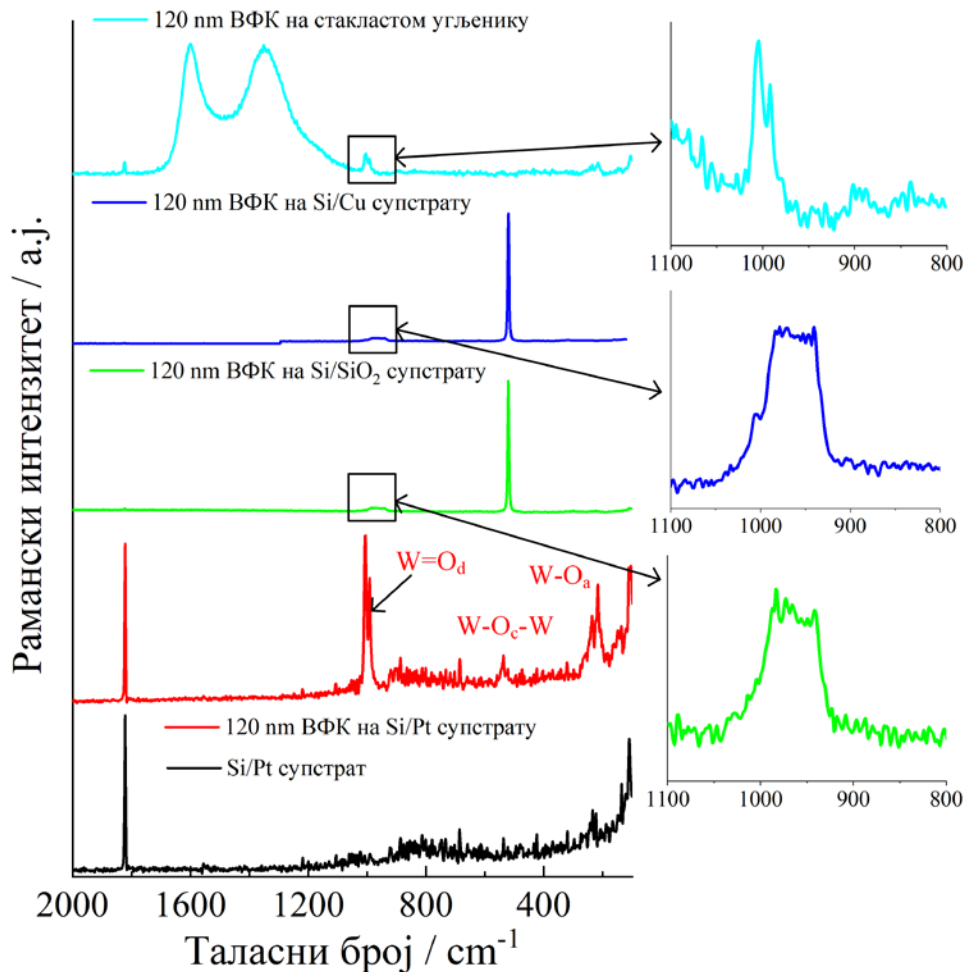
Супстрат као и 120 nm ВФК на Si/SiO₂ супстрату су карактерисани *ATR-FTIR* спектроскопијом (слика 14 а). *ATR-FTIR* спектар Si/SiO₂ супстрата показује траке на 611, 739, 819, 900 и 1110 cm⁻¹ које се могу приписати вибрацијама силицијум диоксида [92]. Ове траке се уочавају у спектру 120 nm ВФК на Si/SiO₂ супстрату поред трака карактеристичних за Кегинову структуру на 841, 894, 991 и 1080 cm⁻¹. Може се приметити да се позиција и облик карактеристичних трака Кегинове структуре разликује уколико је ВФК у облику праха (слика 8) и депонована на Si/SiO₂ супстрат (слика 14 а). Ова разлика може потицати од структурних промена које потичу од интеракције ВФК са супстратом као и разлике у индексу преламања две форме хетерополикиселине [93]. Такође, поређењем спектра Si/SiO₂ супстрата као и 120 nm ВФК на њему евидентно је преклапање трака супстрата и хетерополикиселине што знатно отежава праћење спектралних промена ВФК које би настале као последица озрачивања.



Слика 14. – ATR-FTIR спектри а) Si/SiO₂ супстрата и 120 nm ВФК на Si/SiO₂ супстрату, б) Si/Pt супстрата и 120 nm ВФК на Si/Pt супстрату

ATR-FTIR спектар Si/Pt супстрата не показује траке у области у којој се појављују карактеристичне траке Кегинове структуре (слика 14 б). Са друге стране, у спектру 120 nm ВФК на Si/Pt супстрату јављају се интензивне траке на 844, 898, 998 и 1084 cm⁻¹. Позиције ових трака су незнатно измењене у односу на траке праха ВФК (слика 8) што се опет може објаснити различитим индексом преламања два типа узорка [93].

Употребљивост различитих супстрата за nanoшење ВФК испитана је и Раманском спектроскопијом. Слика 15 показује Раманске спектре 120 nm ВФК на Si/Pt, Si/SiO₂, Si/Cu и стакластом угљенику. Поређењем спектра може се приметити да су најинтензивније траке Кегинове структуре (симетрична и асиметрична W=O_d вибрација) на око 1000 cm⁻¹ слабог интензитета у случају Si/SiO₂, Si/Cu и стакластог угљеника. Додатно, стапање ове две траке у једну у случају Si/SiO₂, Si/Cu супстрата и благи померај указују на структурну промену при интеракцији ВФК са овим супстратима [67]. Ова промена је била евидентна и појављивањем плаве боје ВФК, карактеристичне за редуковану ВФК [64], након депоновања на поменутиим супстратима.

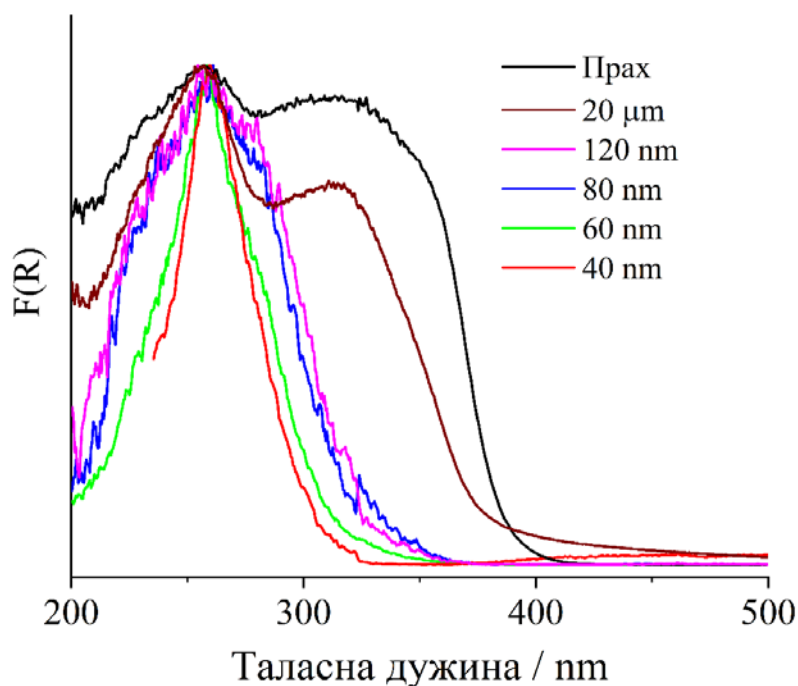


Слика 15. – Рамански спектри Si/Pt супстрата и 120 nm ВФК на Si/Pt, Si/SiO₂, Si/Cu и стакластом угљенику

Са друге стране Рамански спектар 120 nm ВФК на Si/Pt супстрату садржи врло интензивне траке Кегинове структуре које се могу разазнати у односу на траке супстрата (интензивна трака на 1820 cm⁻¹ и шум око 800 cm⁻¹). На основу спектроскопских резултата (слика 8 и слика 15) може се закључити да Si/Pt супстрат нема интензивне траке у ATR-FTIR и Раманском спектру у области карактеристичних трака Кегинове структуре као и да нема значајне структурне промене ВФК при интеракцији са Si/Pt што се види на основу сличности танког 120 nm филма и ВФК праха. На основу ових резултата Si/Pt супстрат је изабран за депоновање ВФК.

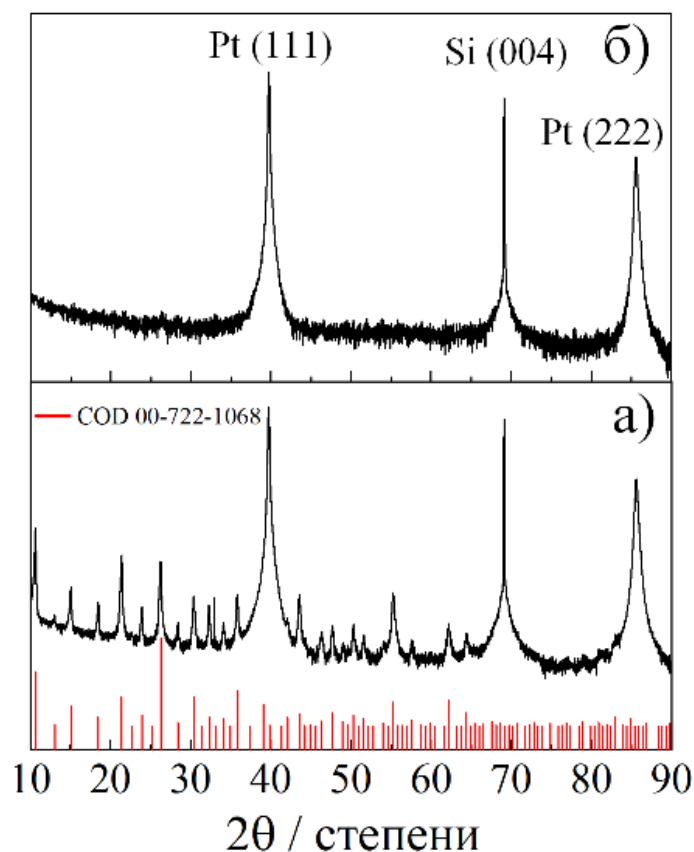
Дебљина танких филмова који ће бити озрачени јонским сноповима угљеника ниских енергија бирана је на основу електронских својстава материјала испитаних UV-VIS DRS методом. Слика 16 показује Кубелка-Мунк (*Kubelka-Munk*) функцију F(R) у зависности од таласне дужине за ВФК прах као и за ВФК различите дебљине депоновану на Si/Pt [94]. DRS спектар танких филмова (до 120 nm) ВФК депонованих на Si/Pt показује карактеристичну апсорпциону траку преноса наелектрисања између метала и лиганда (енг. *ligand-metal charge transfer* – LMCT) на 260 nm која потиче од преноса електрона са O_b и O_c атома (слика 16) на атом волфрама [95]. Спектри 20 μm ВФК као и праха ВФК такође садрже сигнал који се приписује LMCT (O²⁻ до W⁶⁺) у [PW₁₂O₄₀]³⁻ јону али са два максимума на 260 и 320 nm и апсорпционом ивицом на око 400 nm. Разлика између ова два типа спектра може се објаснити повећаним интеракцијама између Кегинових ањона у узорцима *bulk* природе. Ширење и померај апсорпционе LMCT траке најниже енергије ка вишим таласним дужинама примећено је у литератури са порастом величине кластера, док се са друге стране сужавање и плави померај примећују када су ПОМ једињења депонована на супстрат тј. када им је повећана

дисперзија [96]. Сличан ефекат је примећен и у раду Саска и Попе (*Sasca, Popa*) где је повезан са дисперзијом Кегинових анјона преко SiO_2 супстрата услед чега су интеракције између Кегинових анјона значајно смањене [97]. У случају танких филмова ВФК на Si/Pt , апсорпциона трака се шири са порастом дебљине филма док је у случају $20 \mu\text{m}$ ВФК спектар сличан спектру ВФК праха. Ово показује да нискоенергетски део *UV-VIS DRS* спектра (од 200 до 320 nm) потиче од интеракције између Кегинових анјона чији се допринос значајно смањује уколико је ХПК диспергована на супстрату.



Слика 16. – Кубелка-Мунк функција – $F(R)$ у зависности од таласне дужине за прах ВФК као и за ВФК различите дебљине депоноване на Si/Pt

XRD анализа је такође показала значајне разлике између $20 \mu\text{m}$ и 120 nm ВФК (слика 17). Дифрактограм 120 nm ВФК на Si/Pt супстрату показао је само дифракционе максимуме супстрата док се у случају $20 \mu\text{m}$ ВФК примећују дифракциони максимуми који се приписују трихидратном облику ВФК (*COD* 00-722-1068). Ово потврђује *bulk* природу $20 \mu\text{m}$ ВФК што је у сагласности са *UV-VIS DRS* резултатима. Одсуство дифракционог максимума ВФК у случају 120 nm ВФК може се повезати са високом дисперзијом Кегинових анјона по супстрату, те не постоји уређивање дугог домета.

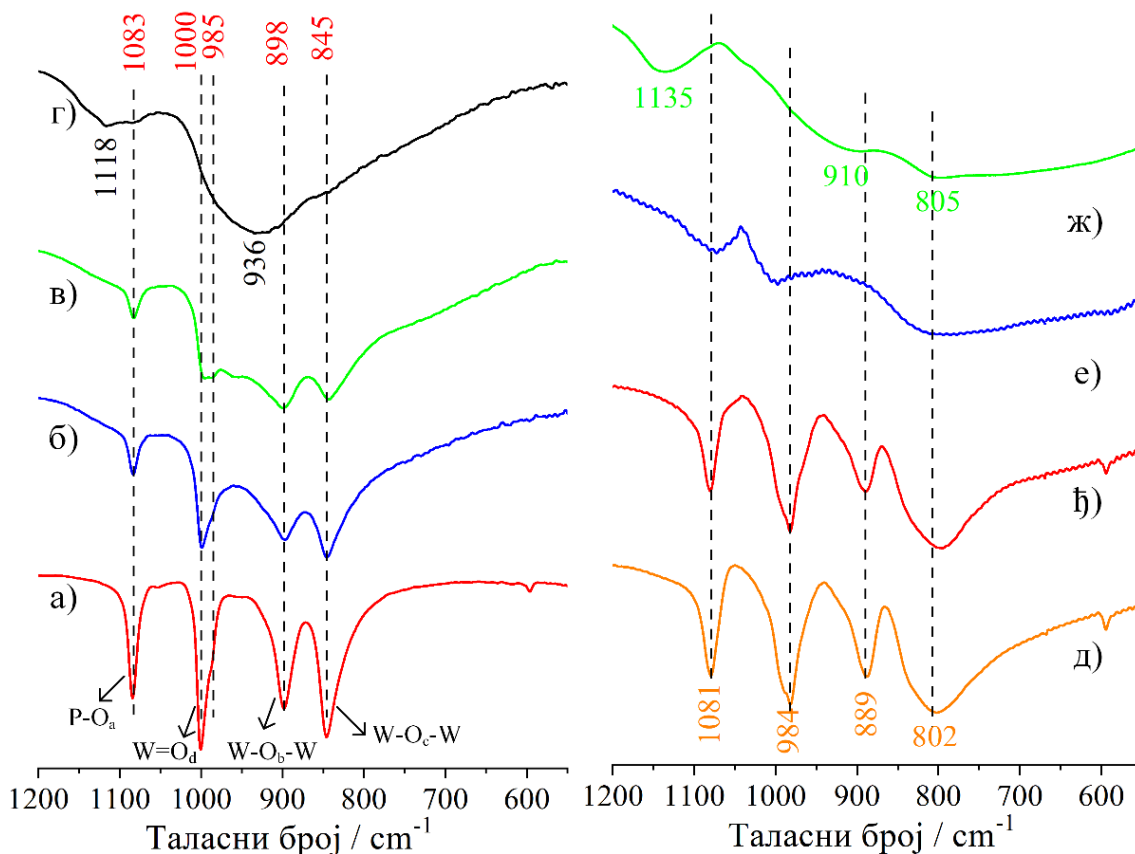


Слика 17. – Дифрактограми X-зрака а) 20 nm ВФК и б) 120 nm ВФК на Si/Pt супстрату. Логаритамска скала је коришћена за представљање интензитета.

Резултати *UV-VIS DRS* и *XRD* анализе показали су да је 120 nm највећа постигнута дебљина при којој су Кегинови анјони „изоловани“ на супстрату тј. при којој је међусобна интеракција минимална. Ово омогућава праћење ефеката озрачивања јонским снопом на примарну структуру ВФК (без разматрања терцијалне структуре) па је стога изабран филм дебљине 120 nm за даље експерименте. Да би дубина продирања јона била сразмерна дебљини узорака, енергија јона угљеника је подешена на 10 keV док је као променљиви параметар искоришћен флуенс јона. Озрачивање је спроведено при флуенсима од 5×10^{14} , $1,25 \times 10^{15}$ и $2,5 \times 10^{15}$ јона/cm².

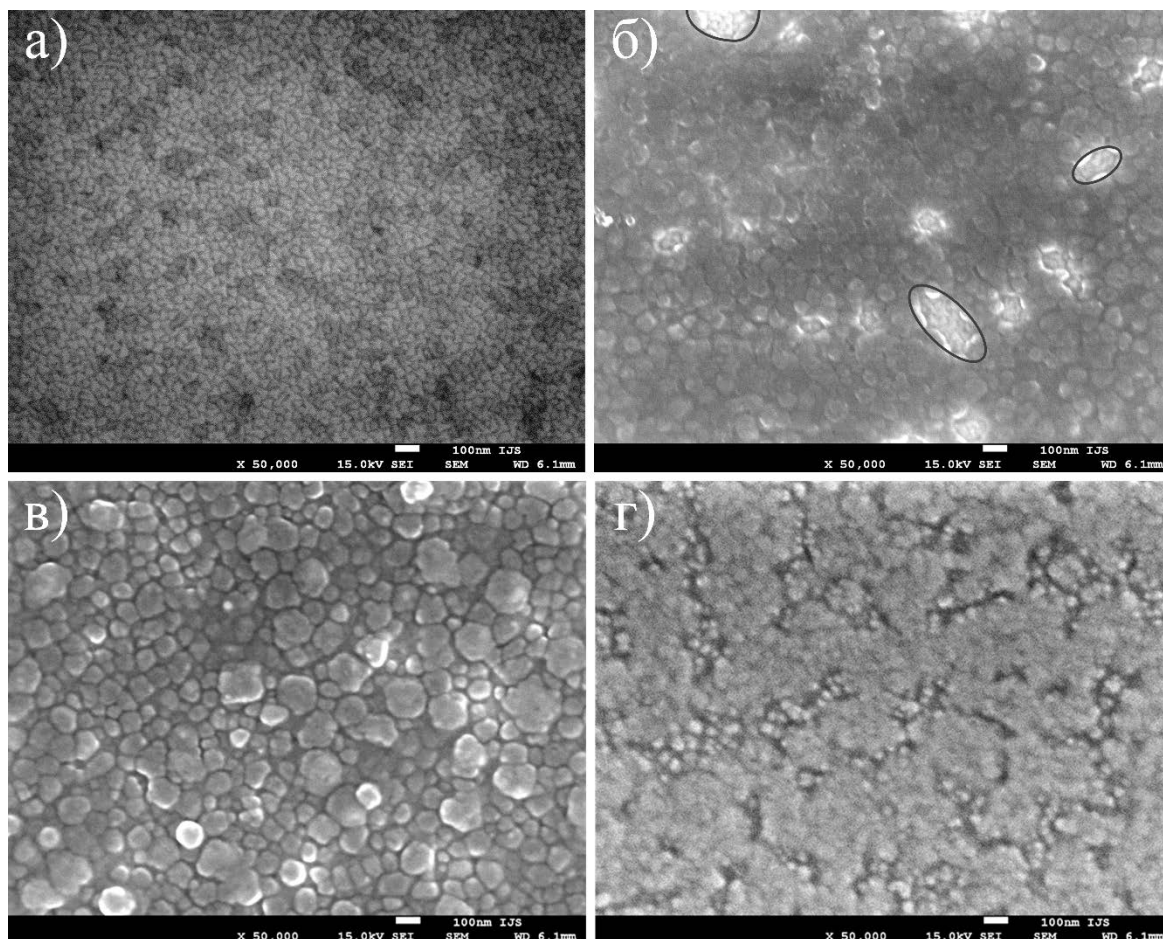
4.1.1.2. *FTIR* анализа

ATR-FTIR спектри почетне и озрачене 120 nm ВФК на Si/Pt приказани су на слици 18 а-г. У спектру почетне 120 nm ВФК могу се приметити траке Кегинове структуре: P-O_a вибрација на 1083 cm⁻¹, W=O_d вибрација на 1000 cm⁻¹ са раменом на 985 cm⁻¹, W-O_b-W вибрација на 898 cm⁻¹ и W-O_c-W вибрација на 845 cm⁻¹ [67]. У сложеној W=O_d вибрационој траци могу се уочити две компоненте: раме на 985 cm⁻¹ које потиче од *bulk* ВФК [67], као и трака на 1000 cm⁻¹ која потиче од W=O_d везе код које терминални кисеоник интерагује са платинском подлогом. Трака на 985 cm⁻¹ је у раду Есајема (*Essayem*) и сарадника приписана W=O_d вези укљученој у водоничну везу са заосталим H⁺(H₂O)_n врстама што је карактеристика *bulk* форме ВФК [98]. Са друге стране, познато је да интеракција ХПК са платином изазива плави померај траке Мо=O_d вибрације (са 962 на 989 cm⁻¹) услед хемисорпције 12-молибденфосфорне киселине на Pt [99].



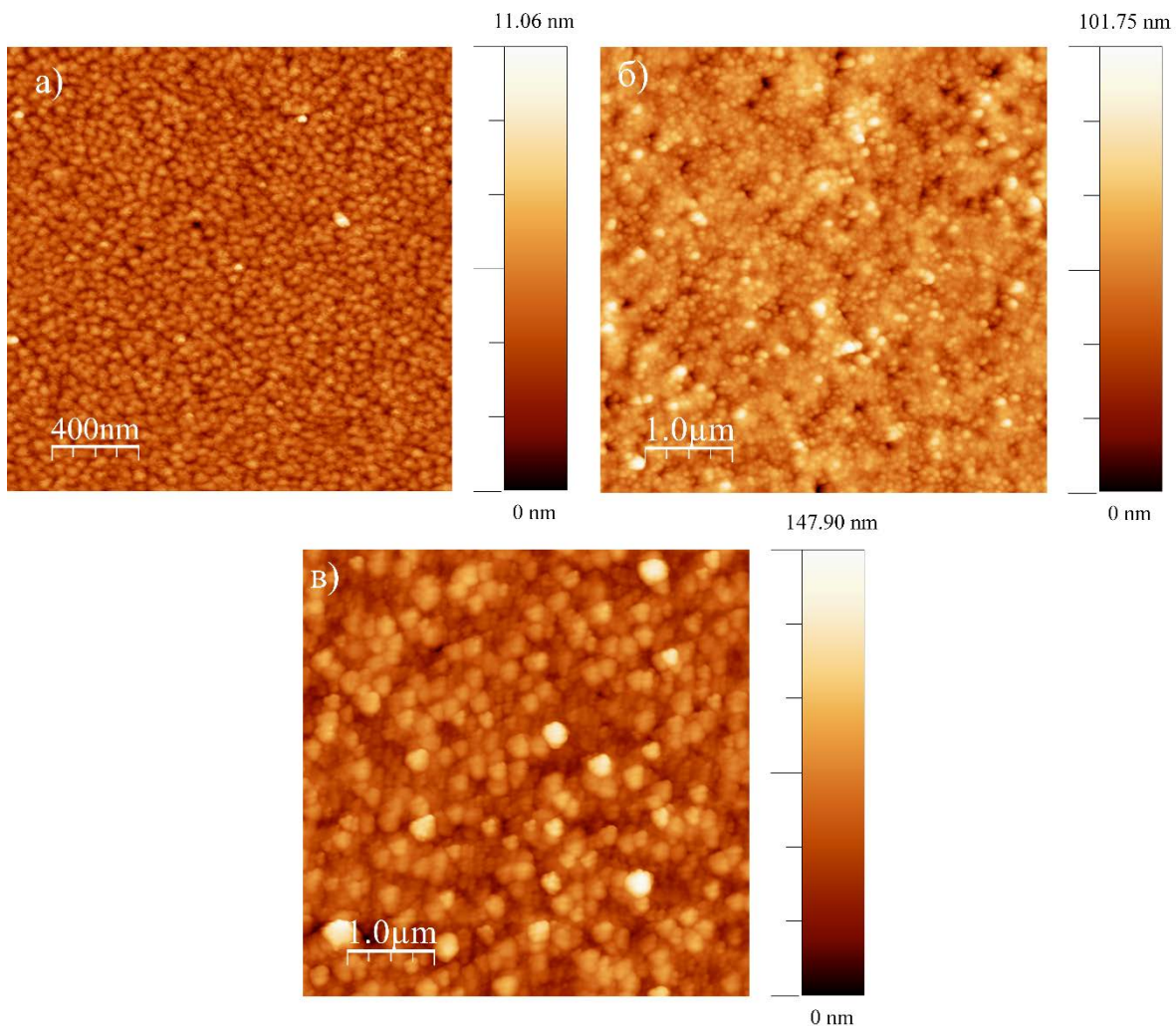
Слика 18. – *ATR-FTIR* спектри 120 nm ВФК а) почетан, озрачен са б) 5×10^{14} , в) $1,25 \times 10^{15}$ и г) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 као и *FTIR* спектри д) почетног праха ВФК, праха ВФК термички третираног у ваздуху на њ) 100 , е) 600 и ж) 900 °C

ATR-FTIR спектри озрачених узорка јасно указују на промене у вибрационим тракама Кегинове структуре (слика 18 б-г). При нижим флуенсима, карактеристичне траке ВФК постају мање изражене са повећањем флуенса (5×10^{14} и $1,25 \times 10^{15}$ јона/ cm^2). Може се приметити да се интензитет рамена на 985 cm^{-1} такође повећава са повећањем флуенса и да је при флуенсу од $1,25 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 готово упоредив са интензитетом траке на 1000 cm^{-1} . Узорак озрачен највишим флуенсом показује у потпуности измењен спектар са широким тракама на 1118 и 936 cm^{-1} док се траке Кегинове структуре појављују као рамена ниског интензитета. Промене ВФК које се виде у *ATR-FTIR* спектрима озрачених узорка, а посебно код узорка озраченог највишим флуенсом, могу се повезати са трансформацијом Кегинове структуре у структуре налик волфрам-фосфатним бронзама. У циљу упоређивања ових структурних промена са волфрам-фосфатним бронзама снимљени су и *FTIR* спектри термички третираних прахова ВФК (слика 18 д-ж). *FTIR* спектри термички третираних узорка показују сличне траке као 120 nm ВФК озрачена флуенсом од $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 (слика 18 г, е, ж). *FTIR* спектри термички третираних узорка праха ВФК показују постепену трансформацију Кегинове структуре при повећању температуре термичког третмана при чему је познато да температуре изнад $600 \text{ }^\circ\text{C}$ изазивају трансформацију у волфрам-фосфатне бронзе [5]. Будући да се у опсегу од 1000 до 1200 cm^{-1} у многим неорганским фосфатним једињењима могу наћи траке истежуће Р-О вибрације [100], може се закључити да је широка трака на 1118 cm^{-1} у *ATR-FTIR* спектру озраченог узорка аналогна траци на 1135 cm^{-1} у *FTIR* спектру термички третиране ВФК и да обе потичу од модификоване Р-О_а вибрације (слика 18 г, ж). Широка трака на 936 cm^{-1} може представљати конволуцију трака W=O и W-O-W вибрације које се у спектру термички третиране ВФК појављују засебно, при чему је померај трака вероватно изазван модификацијом дужине поменутих веза (слика 18 г, ж).



Слика 19. – SEM микрографије а) Si/Pt супстрата, б) почетне 120 nm ВФК и 120 nm ВФК озрачене са в) $1,25 \times 10^{15}$ и г) $2,5 \times 10^{15}$ јона/cm². Црним линијама су назначене рупе у узорку кроз које се види супстрат.

У циљу бољег разумевања промена које озрачивање јонским снопом уводи у 120 nm ВФК, морфологија ових узорака карактерисана је методом скенирајуће електронске микроскопије (слика 19) као и микроскопије атомских сила (слика 20). Морфологија супстрата показује троугласта зрна Pt (111) мале величине (слика 19 а и слика 20 а). Почетна 120 nm ВФК показује зрна величине од 90 до 100 nm (слика 19 б и слика 20 б). Могу се приметити и делови супстрата који нису у потпуности прекривени ВФК (оивичени црно на слици 19 б).



Слика 20. – *AFM* микрографије а) Si/Pt супстрата, б) почетне 120 nm ВФК и 120 nm ВФК озрачене са в) $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm²

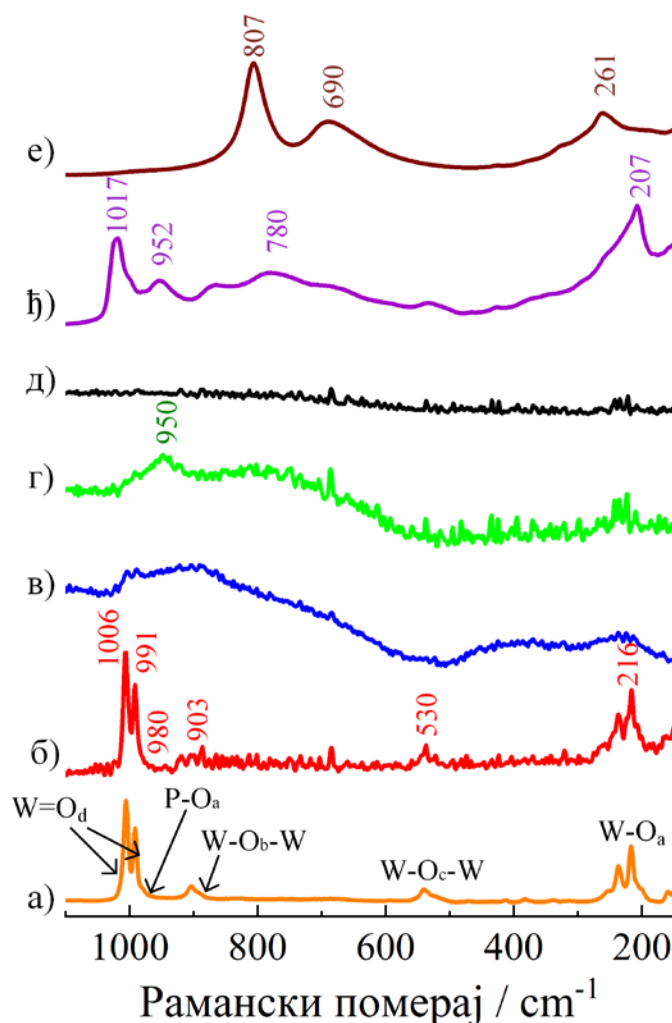
SEM и *AFM* слике озрачених узорка показале су промене у морфологији ВФК. Обе методе показале су да при средњим флуенсима од $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² долази до повећања величине зрна од око 130 до 150 nm (слика 19 в и слика 20 в). *SEM* метода је за узорак озрачен највећим флуенсом указала на појављивање већих региона насталих стапањем зрна (слика 20 г). Карактеризација овог узорка *AFM* методом није била могућа услед слабе проводљивости.

Промене морфологије озрачених узорка могу бити повезане са променама примећеним у *ATR-FTIR* спектрима, где повећање интензитета рамена на 985 cm⁻¹ код озрачених узорка потиче од повећања величине зрна (слика 18 б и в). Величина Кегинових анјона као примарне структуре је око 1,2 nm. Секундарна структура представља хидратисан и протонизован Кегинов анјон који се даље везују међусобно формирајући зрна и терцијарну структуру. Може се претпоставити да је у случају узорка озрачених средњим флуенсима повећање зрна изазвало повећање интеракција између Кегинових анјона услед израженијег 3D карактера. Стога озрачени узорци 120 nm ВФК имају више сличности са *bulk* ВФК са карактеристичном траком на 985 cm⁻¹ [67]. Стапање зрна примећено код узорка озраченог највећим флуенсом може такође бити последица интерконекције WO₆ структура. *ATR-FTIR* спектри озрачених узорка (слика 18 б-г) показују широке траке у опсегу од 600 до 1000 cm⁻¹. У литератури се повећан интензитет трака бинарних WO₃-P₂O₅ система у опсегу од 650 до 950 cm⁻¹ повезује са повећаном концентрацијом WO₃ ланаца у којима су присутни WO₆ октаедри са већом концентрацијом W-O-W наспрам W=O веза [100]. Миоч и сарадници су нарушавање скелета сферног Кегиновог анјона на повишеним температурама описали као отварање сфере

након чега долази до рекомбинације и формирања тродимензоналне мреже WO_6 октаедара попуњене са PO_4 тетраедрима [5]. На основу овога се може закључити да озрачивање вишим флуенсима доводи до интерконекције WO_6 структура које потичу од Кегинових анјона почетне ВФК.

4.1.1.3. Анализа Раманском спектроскопијом

Истраживање структурних промена изазваних озрачивањем јонским снопом настављено је коришћењем Раманске спектроскопије (слика 21). Поређење између праха ВФК и почетне 120 nm ВФК показало је одлично слагање спектра ова два типа материјала. У спектру 120 nm ВФК могу се приметити карактеристичне траке Кегинове структуре и то на $1006, 991, 980, 903, 530$ и 216 cm^{-1} .



Слика 21. – Рамански спектри а) почетног праха ВФК, б) почетне 120 nm ВФК и озрачене са в) 5×10^{14} , г) $1,25 \times 10^{15}$ и д) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 , као и праха ВФК термички третираног на њ) 600 и е) 900 °C у ваздуху

Рамански спектри 120 nm ВФК озрачене са 5×10^{14} и $1,25 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 показују широке траке у опсегу од 1000 до 600 cm^{-1} као и од 500 до 200 cm^{-1} док спектар узорка озраченог највећим флуенсом показује одзив који се тешко може разликовати од шума (слика 21 в и г). *ATR-FTIR* спектри истих узорака (слика 18 б и в) и даље су садржали траке Кегинове структуре при чему се израженије промене Раманских спектра могу повезати са већом осетљивошћу ове методе на нарушавање структуре. Кегинов анјон има високо симетријску T_d групу симетрије која се лако нарушава путем кидања веза што изазива смањење симетрије и

као последицу одсуство оригиналних Раманских трака као и појављивање нових широких трака [101]. Једина Раманска трака која се може разазнати у спектрима свих озрачених узорака је трака W-O_a вибрације на 216 cm⁻¹, вероватно због централног места ове везе у структури услед чега је она делимично отпорна на ефекте озрачивања.

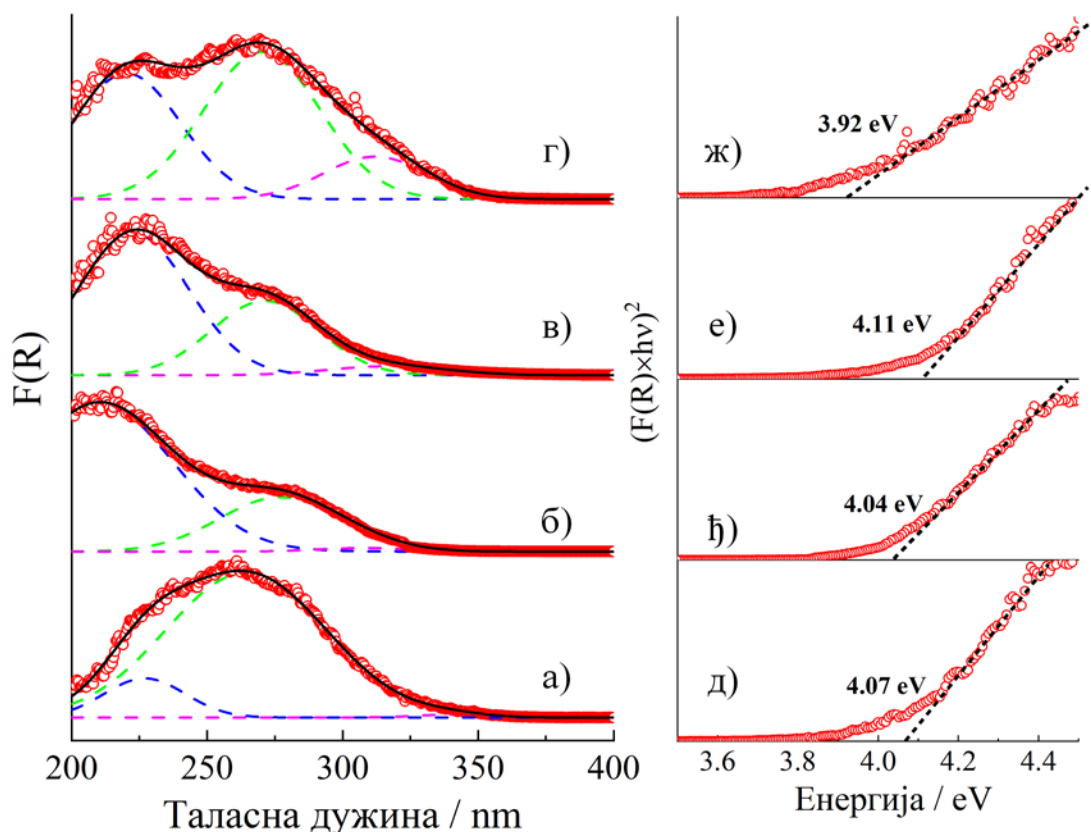
Појављивање широких трака у опсегу од 1000 до 600 cm⁻¹ се слаже са литературним подацима о волфрам-фосфатним бронзама [5, 102]. Миоч и сарадници су показали да оксидација микроручним пражњењем изазива трансформацију ВФК у бронзу идентичну једињењу волфрам-фосфатне бронзе добијену током термичког третмана праха ВФК [102]. У Раманском спектру су том приликом примећене широке траке на 999, 785 и 685 cm⁻¹ које су приписане Р-О и W-О вибрацијама. Према подацима у литератури, Рамански спектри ВФК термички третиране на 700 °С такође показују широке Раманске траке у опсегу од 1000 до 600 cm⁻¹ са два максимума на 690 и 800 cm⁻¹ [5]. Додатно, у опсегу испод 500 cm⁻¹ примећена је и широка трака на око 400 cm⁻¹. Ким и Кондрат (*Kim, Condrate*) су у случају W₂O₃(PO₄)₂ једињења приписали траку О-Р-О вибрацијама [100].

Будући да озрачивање јонским снопом уводи ефекте који су далеко од термодинамичке равнотеже, може се очекивати да се структурне промене изазване овом методом модификације разликују од било које „конвенционалне“ методе. Ипак, ради што бољег разумевања структурних промена ВФК, озрачени узорци су упоређени са термички третираним за које су структурне промене добро познате. Постепена трансформација ВФК ка бронзама током термичког третмана примећена је у Раманским спектрима термички третираних прахова ВФК на 600 и 900 °С у ваздуху (слика 21 ђ и е). Уколико се упореде Рамански спектри 120 nm ВФК озрачене са 5 × 10¹⁴ и 1,25 × 10¹⁵ јона/cm² са ВФК прахом термички третираним на 600 °С може се закључити да озрачивање јонским снопом изазива сличне структурне промене као термички третман у ваздуху на поменутој температури (слика 21 в, г и ђ). Узорак озрачен са 5 × 10¹⁴ јона/cm² показује једва приметне траке Кегиновог анјона са додатним широким тракама које подсећају на конволуцију трака праха ВФК термички третираног на 600 cm⁻¹ у опсегу од 900 до 500 cm⁻¹ (слика 21 в и ђ). Поред ових широких трака, узорак озрачен са 1,25 × 10¹⁵ јона/cm² показује траку на 950 cm⁻¹ која се такође може приметити у спектру термички третиране ВФК (слика 21 г и ђ). Може се закључити да се током озрачивања, Кегинова структура своди на скуп WO₆ октаедара. Ове структурне јединице интерагују међусобно на различите начине док истовремено фосфатни тетраедри остају у структури од чега вероватно потиче ова широка трака на 950 cm⁻¹. Монофосфатне волфрамове бронзе које су теоријски предвиђене имају структуре налик овој [103, 104].

4.1.1.4. Електронска структура

Електронски спектар водених раствора ВФК показује две интензивне апсорпционе траке на око 200 и 260 nm, које се приписују O_d-W и O_b/O_c-W прелазима [95]. *UV-VIS DRS* спектри почетне и озрачене 120 nm ВФК приказани су на слици 22 а-г. Ради лакше анализе електронских својстава материјала, спектар је деконволуиран коришћењем Гаусових пикова у *PeakFit* софтверу. У случају почетне 120 nm ВФК, O_d-W апсорпциона трака се може приметити на 225 nm док се у случају озрачених узорака она помера на 210-220 nm. Уз то се може уочити да је интензитет траке O_d-W прелаза већи од траке O_b/O_c-W прелаза у случају узорака озрачених са 5 × 10¹⁴ и 1,25 × 10¹⁵ јона/cm². Ове промене се могу повезати са већ примећеним променама структуре ВФК утврђеним *ATR-FTIR* методом (слика 18). *ATR-FTIR* спектри узорака озрачених са 5 × 10¹⁴ и 1,25 × 10¹⁵ јона/cm² показују да се одређени удео Кегинових анјона очувао после озрачивања, уз структурну модификацију и кидање веза (слика 18 б и в). Овај ефекат се примећује и путем *UV-VIS DRS* спектра озрачених узорака (слика 22 б-г), где се помераји апсорпционих трака у односу на литературне податке ВФК у раствору могу објаснити благо различитом енергијом *LMCT* прелаза у раствору и праху али такође и променом локалне или опште симетрије атома метала [96]. Услед ових резултата може се закључити да озрачивање са 5 × 10¹⁴ и 1,25 × 10¹⁵ јона/cm² изазива кидање веза унутар

Кегиновог анјона и повећање удела $W=O_d$ веза услед чега долази до раста интензитета траке на 210 nm.



Слика 22. – Кубелка-Мунк функција – $F(R)$ у односу на таласну дужину за 120 nm ВФК а) почетне, озрачене са б) 5×10^{14} , в) $1,25 \times 10^{15}$ и г) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 , као и Таук крива истих узорака д) почетане, озрачене са њ) 5×10^{14} , е) $1,25 \times 10^{15}$ и ж) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2

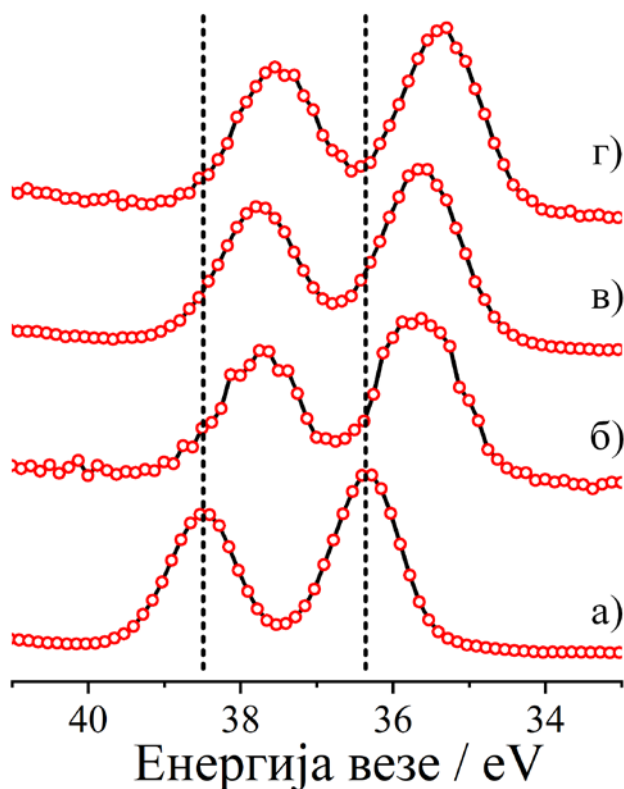
Узорак озрачен највећим флуенсом показује три апсорпционе траке на 220, 270 и 310 nm (слика 22 г). *ATR-FTIR* и Рамански спектри овог узорка показали су значајну структурну модификацију Кегинових анјона услед повезивања WO_6 октаедара у структуру налик бронзи (слика 18 и слика 21). Ови резултати су у сагласности са резултатима *UV-VIS DRS* методе где нижи интензитет O_d-W апсорпционе траке примећен код узорка озраченог највећим флуенсом показује да је присутан мањи удео терминалних $W=O_d$ веза услед трансформације структуре у мрежу WO_6 октаедара. Ова тврдња је поткрепљена постепеним појављивањем траке на 310 nm са повећањем флуенса. У теоријском раду Масуре (*Masure*) и сарадника показано је да кондензација више јединица молибдата (MoO_6) има значајан ефекат на енергетске нивое једињења. У оваквој структури долази до делокализације молекулских орбитала кроз цело једињење при чему се губи индивидуалност засебних јединица што доводи до смањења *HOMO-LUMO* размака и црвеног помераја *LMCT* апсорпционе траке [105]. Такође је познато да повећање броја Мо атома у оксоанјону води ка црвеном померају и ширењу *LMCT* траке [106].

Ради бољег разумевања утицаја озрачивања јонским снопом на електронску структуру озрачене ВФК, Кубелка-Мунк функција [94] је искоришћена за одређивање вредности енергетског процепа (енг. *band gap*) путем Таук (*Tauc*) криве у складу са литературом где је коришћен израз за директан прелаз услед *LMCT* природе прелаза [107, 108] (слика 22 д-ж). Енергетски процеп почетног узорка 120 nm ВФК је процењен на 4,07 eV (слика 22 д). У случају узорака озрачених са 5×10^{14} и $1,25 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 , енергетски процеп имао је сличне вредности као почетна ВФК, док је код узорка озраченог највећим флуенсом примећен пад ове вредности на 3,92 eV. Ови резултати су у складу са већ описаним структурним променама овог

узорка при чему је познато да повећана интерконекција WO_6 октаедара доводи до снижења енергије електронских прелаза [108, 109]. Вебер (*Weber*) је у свом раду утврдио да је вредност *UV* апсорпционе ивице пропорционална броју најближих атома метала, при чему већи агрегати имају ниже енергије, што је у складу са описаним резултатима [110]. Такође је познато у литератури да је најнижа вредност енергетског процепа од 2,8 eV измерена код бесконачне тродимензионалне мреже WO_6 јединица [108]. Јасно је да је у одређеној мери оваква структура присутна код озрачене ВФК.

4.1.1.5. Хемијске промене

Хемијско стање волфрама игра значајну улогу у примени његових једињења [111, 112] услед чега су промене ових својстава испитане *XPS* методом. *W 4f* спектри почетне и озрачене 120 nm ВФК приказани су на слици 23. Спектар почетне 120 nm ВФК показује типичан *W 4f_{7/2}* и *W 4f_{5/2}* дублет са енергијама од 38,5 и 36,4 eV (слика 23 а). Ове вредности одговарају волфраму у његовом највишем W^{6+} оксидационом стању [113-115] док је раздвојеност пикова од око 2,1 eV типична за све *W 4f* дублете из литературе [116].



Слика 23. – *XPS W 4f* спектри 120 nm ВФК а) почетне, озрачене са б) 5×10^{14} , в) $1,25 \times 10^{15}$ и г) $2,5 \times 10^{15}$ јона/cm²

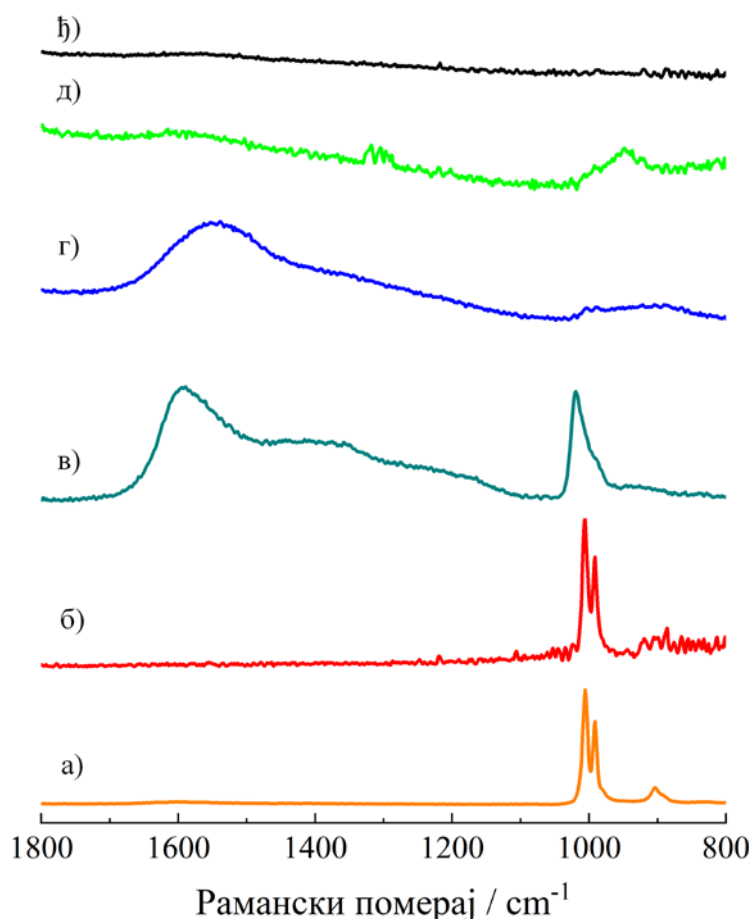
Праћењем параметара пикова *XPS* спектра који су приказани у табели 1 могу се добити подаци о хемијским променама ВФК индукованим јонским озрачивањем. Може се приметити да полу-ширина (ПШ) *W 4f* пикова повећава са повећањем флуенса уз мале помераје положаја пикова. *W 4f_{5/2}* пик се код озрачених узорака налази у опсегу од 35,7 до 35,4 eV док је *W 4f_{7/2}* пик од 37,7 до 37,5 eV уз повећање ПШ од око 0,3 eV.

Табела 1. – Позиције пикова и полу-ширине (ПШ) за W 4f дублет

Флуенс / (10^{15} јона/ cm^2)	W 4f _{5/2}		W 4f _{7/2}	
	Енергија / eV	ПШ / eV	Енергија / eV	ПШ / eV
0	36,4	1,0	38,5	1,0
0,5	35,7	1,3	37,7	1,1
1,25	35,7	1,2	37,8	1,2
2,5	35,4	1,3	37,5	1,2

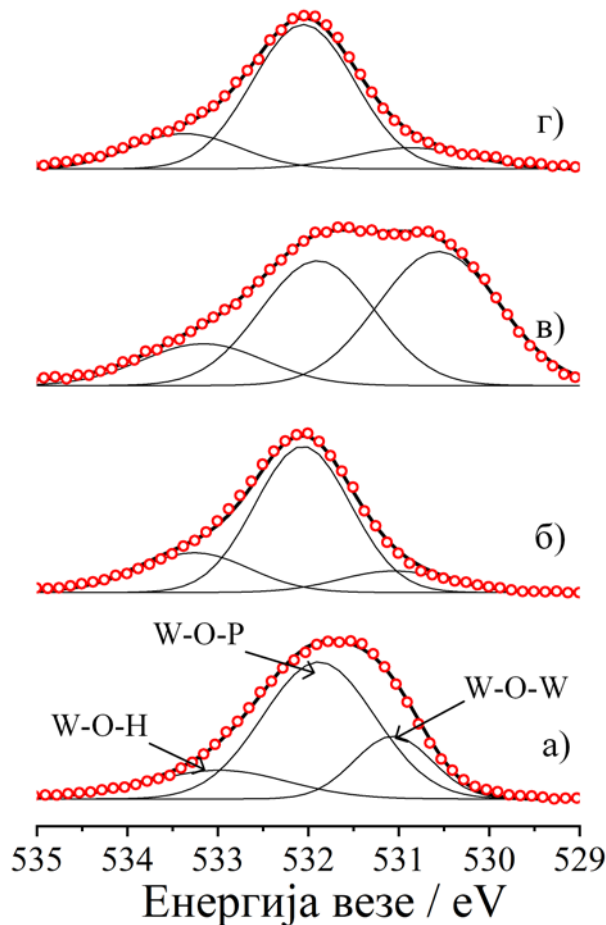
Померај ка нижим вредностима енергије везе код W 4f дублета претходно је приписан редукацији волфрама од виших ка нижим оксидационим стањима (W^{5+} , W^{4+} ...) [114, 117]. Левера (*Lewera*) и сарадници су приметили снижење енергије везе W 4f дублета за 0,5 eV што је приписано парцијалној редукацији ВФК [118]. Ширење пикова код озрачених узорака може потицати од присуства волфрама мешовите валенце [117] и/или измењене околине W^{6+} атома услед интеракција терминалних W-O веза индивидуалних Кегинових анјона [115, 119]. Редукација ВФК се карактеристично дешава путем вишеелектронских реакција које обично укључују више узастопних дво- или једно-електронских процеса, услед чега постоји могућност делимичне редукације неких атома волфрама што изазива промене у ПШ [120]. Саље (*Salje*) и сарадници су утврдили да озрачивање јонским снопом WO_3 материјала изазива редукацију и насумичну расподелу атома волфрама различитих валенци (W^{6+} , W^{5+} и W^0) по површини [121].

Редукација озрачених узорака је додатно потврђена детаљнијом анализом Раманских спектра у опсегу од 800 до 1800 cm^{-1} (слика 24). Слика 24 в приказује Рамански спектар ВФК редуковане на комаду гвожђа при чему је добијено хетерополи-плаво. Уколико упоредимо широке траке овог спектра у опсегу од 1100 до 1800 cm^{-1} са сличним тракама у спектрима озрачених узорака може се рећи да долази до делимичне редукације ВФК што се осликава и у XPS и Раманским спектрима (слика 24 г и ђ, слика 23). Рамански спектри показују да узорак озрачен најнижим флуенсом највише подсећа на хетерополи-плаво, док се заједничке траке губе са повећањем флуенса. Ова карактеристика вероватно потиче од већ дискутоване велике осетљивости Раманске спектроскопије ка променама симетрије Кегиновог анјона, при чему је, за разлику од тога, XPS показао континуалну редукацију ВФК са повећањем флуенса.



Слика 24. – Рамански спектри а) почетног праха ВФК, б) почетне 120 nm ВФК, в) ВФК редуковане на гвожђу и 120 nm ВФК озрачен са в) 5×10^{14} , г) $1,25 \times 10^{15}$ и д) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2

Хемијске промене ВФК индуковане озрачивањем јонским снопом испитане су и анализом O 1s спектра (слика 25). Док W 4f спектри показују јасну редуцију волфрама при озрачивању, O 1s спектри не дају тако јасне информације услед високе осетљивости хемије ПОМ ка интеракцији са супстратом и ефектима различитих третмана [115, 122-124]. Према литератури, O 1s спектри ХПК показују W-O-W пик на 530,9 eV, W-O-P пик на 532,1 eV и W-O-H пик на 532,8 eV [125, 126]. Ове компоненте се могу приметити и у деконволуираном O 1s спектру почетне 120 nm ВФК (слика 25 а).

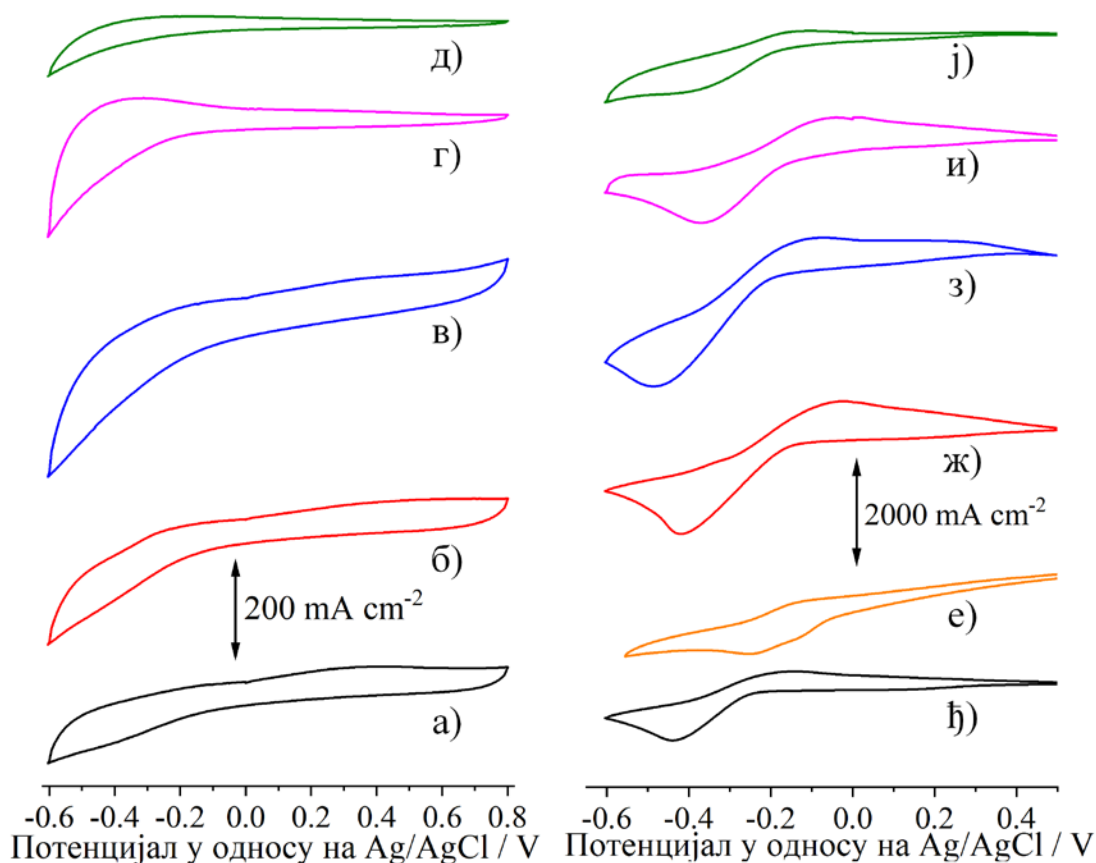


Слика 25. – XPS O 1s спектри 120 nm ВФК а) почетне, озрачене са б) 5×10^{14} , в) $1,25 \times 10^{15}$ и г) $2,5 \times 10^{15}$ јона/cm²

Поређењем спектра почетне и озрачене ВФК може се приметити да се допринос W-O-W пика смањује (W-O-P се повећава) са повећањем флуенса уз изузетак узорка озраченог са $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm². Интересантне промене примећене путем O 1s спектра могу се објаснити физичким ефектима које озрачивање јонским снопом индукује близу површине. Услед сличних маса угљеника и кисеоника може се очекивати да ће значајна количина енергије бити пренета са јона угљеника на атоме кисеоника што би могло да изазове повећано избијање кисеоника из узорка. Са друге стране, мањи удео фосфора као и положај атома фосфора у Кегиновом ањону чини W-O-P везу мање подложну утицају озрачивања јонским снопом у односу на W-O-W везу која формира околну сферу структуре. Изузетак примећен код узорка озраченог са $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² може се објаснити структурним променама ВФК разматраним у претходним поглављима. Овај узорак је најсличнији ВФК термички третираној на 600 °C са почетним карактером структуре бронзе. Ванг (*Wang*) и сарадници су померај O 1s пика ка нижим вредностима енергија везе повезали са формирањем канала за трансфер електрона што је такође примећено у раду Хуанга (*Huang*) и сарадника код ВФК термички третиране у присуству пиромелитик диамида [123, 127]. У XPS спектру се ово огледа у појављивању пика на око 530,5 eV повезаног са W-O везама [123] који је и примећен у спектру узорка озраченог са $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² што додатно говори о повећаном кидању веза примећеном код овог узорка (слика 25 в). У случају узорка озраченог са највећим флуенсом није примећен пораст интензитета пика на 530,5 eV услед повећане интерконекције WO₆ октаедара примећене и путем других метода (слика 18, слика 21 и слика 22).

4.1.1.6. Електрохемијска својства

Материјали на основу волфрама/волфрам-оксида користе се као катализатори за реакцију издвајања водоника чак од седамдесетих година прошлог века [128] док се и данас испитују за примену као мешовити катализатори и/или супстрати [111, 112, 129, 130]. У раду Најака (*Nayak*) и сарадника показано је да су површинска стања волфрама и кисеоника од пресудног значаја за каталитичку активност, док су кисеонични дефекти и делимична редукција волфрама издвојени као кључни у раду Лва (*Lv*) и сарадника [111, 112]. Значајан ефекат WO_3 на катализу реакције издвајања водоника примећен је и када се овај материјал користи као подлога за депоновање честица платине [129, 130]. Такође је познато да се структура и активност WO_3 структуре може подешавати интеркалацијом и деинтеркалацијом различитих јона [128, 131]. На основу ових података из литературе, испитана је корелација структурних промена озрачене ВФК са електрохемијским својствима материјала. Испитано је како озрачивање јонским снопом утиче на капацитет литијације/делитијације 120 nm ВФК у ацетонитрилу са 0,1 M LiClO_4 (слика 26 а-г). Такође је испитан утицај почетне литијације/делитијације на активност издвајања водоника почетног и озрачених узорака (слика 26 д-и).



Слика 26. – Циклични волтамограми снимљени у 0,1 M LiClO_4 у ацетонитрилу а) Si/Pt супстрата, б) почетне 120 nm ВФК, 120 nm ВФК озрачене са в) 5×10^{14} , г) $1,25 \times 10^{15}$ и д) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2 ; Циклични волтамограми снимљени у 0,1 M $\text{LiClO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ у ацетонитрилу без претходне литијације/делитијације ђ) Si/Pt супстрата, е) почетне 120 nm ВФК као и са претходном литијацијом/делитијацијом ж) почетне 120 nm ВФК, 120 nm ВФК озрачене са з) 5×10^{14} , и) $1,25 \times 10^{15}$ и ј) $2,5 \times 10^{15}$ јона/ cm^2

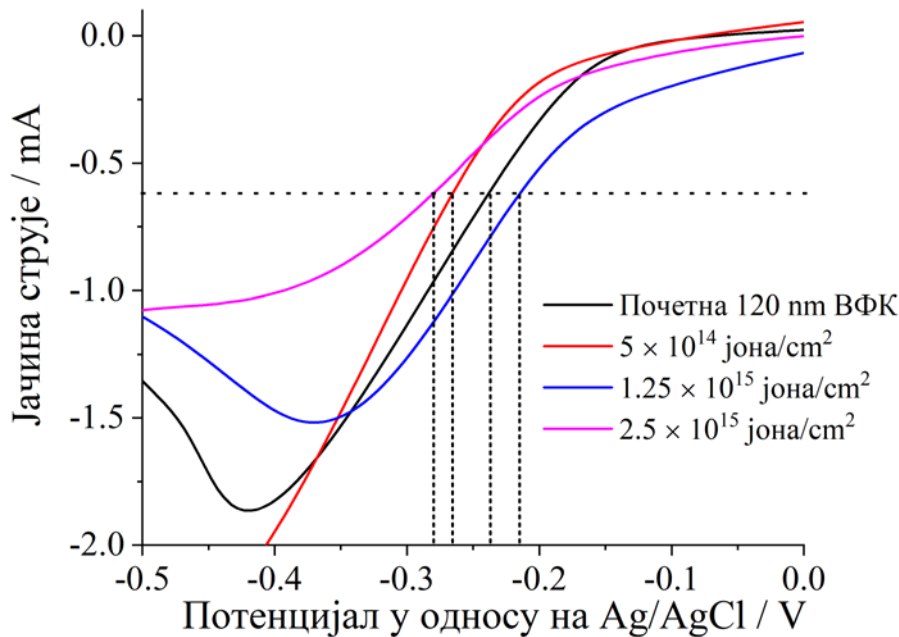
Литијација почетне 120 nm ВФК је евидентна између -0,2 и -0,6 V у односу на Ag/AgCl електроду у 0,1 M LiClO_4 у ацетонитрилу, уз релативно ниске струје услед мале масе материјала (слика 26 б). Може се приметити да сам Si/Pt супстрат не показује значајну

лителијацију/делителијацију у овом опсегу потенцијала (слика 26 а). Утицај озрачивања јонским снопом на процес лителијације/делителијације 120 nm ВФК зависи од флуенса (слика 26 в-д). Код узорка са већ описаним мањим уделом структурне модификације (5×10^{14} јона/cm²) лителијација/делителијације је израженија него у случају почетне 120 nm ВФК што показује да је мали удео кидана веза погодан за увођење јона лителијума у структуру. При флуенсу од $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² циклични волтамограми показују сличност са оним приказаним у раду Вујковић и сарадника за лителијацију волфрам-фосфатних бронзи [132]. Ово је такође у сагласности са опаженим структурним променама овог узорка где је повећан карактер бронзи при овом флуенсу примећен путем *ATR-FTIR* и Раманске спектроскопије (слика 18 и слика 21). Нижи капацитет лителијације/делителијације се може приметити у случају узорка озраченог највећим флуенсом али уз очување волтамограма карактеристичног за бронзе. Као што је већ показано, овај флуенс изазива значајне структурне промене које нису погодне за процесе лителијације/делителијације.

Након додатка H₂SO₄ у апротични електролит (0,1 М LiClO₄ у ацетонитрилу), до концентрације од 1 mM, реакција издвајања водоника се опажа на узорку почетне 120 nm ВФК (слика 26 е). Редукциони пик на око -0,25 V са раменом на -0,13 V у односу на Ag/AgCl електроду је суперпониран на процес лителијације/делителијације, док се припадајућа оксидација примећује на -0,14 V и 0,31 V у односу на Ag/AgCl електроду. Ови двоструки пикови потичу од различитих енергетских позиција на површини материјала [130] при чему је познато да је њихова позиција умногоме зависна од кристалне структуре волфрамових једињења [133]. Измерене вредности потенцијала реакције издвајања водоника су упоредиве са онима које су измерене у случају WO₃ нанопластица са индукованим кисеоничним ваканцијама [111], као и WO₃ са слабо везаним молекулима воде [112], што показује да испитани узорци 120 nm ВФК поседују значајну активност ка издвајању водоника.

Може се приметити да када се 120 nm ВФК циклира одмах по припреми у 1 mM H₂SO₄ у 0,1 М LiClO₄ у ацетонитрилу, добија се нагнут волтамограм (слика 26 е). Ипак, када се електрода прво циклира у 0,1 М LiClO₄ тј. пре додатка сумпорне киселине, испољавају се занимљива својства (слика 26 ж). Почетно циклирање у 0,1 М LiClO₄ у ацетонитрилу модификује електроду тако да је пад напона кроз њу значајно нижи, што се показује као хоризонталнији циклични волтамограм. Овај ефекат вероватно потиче од иреверзибилног увођења јона лителијума у структуру ВФК [132] и реорганизацију веза. Такође, пик реакције издвајања водоника постаје израженији са редукционим пицом на -0,42 V. Раме које се у случају узорка без претходне лителијације опажа на -0,13 V у односу на Ag/AgCl електроду, стапа се са главним пицом на -0,25 V у односу на Ag/AgCl електроду, што показује каталитички униформнију површину. На основу ових резултата, почетно циклирање у 0,1 М LiClO₄ у ацетонитрилу је спроведено и за озрачену 120 nm ВФК (слика 26 з-ј).

Може се приметити да узорак озрачен са $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² показује најбољу активност ка реакцији издвајања водоника што се види кроз најнижи потенцијал редукционог пика (на -0,36 V у односу на Ag/AgCl електроду). До овог закључка се може доћи и ако се погледа део волтамограма у којем почиње реакција издвајања водоника и одреди се потенцијал при којем се постиже јачина струје од -0,6 mA при којој су разлике међу узорцима најизраженије (слика 27). Види се да узорак озрачен са $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² најпре постиже задату јачину струје док остали озрачени узорци показују мању активност ка реакцији издвајања водоника од почетног узорка.



Слика 27. – Део цикличног волтамограма са слике 26 у којем долази до реакције издвајања водоника

Повољна својства овог узорка потичу од типа структурне модификације која је примећена за овај узорак где је кидање веза са делимичним очувањем структуре евидентно (слика 18, слика 21 и слика 22) што дозвољава почетну литијацију/делитијацију и креирање активних места за реакцију издвајања водоника. Може се претпоставити да су активна места за реакцију издвајања водоника у анализираним узорцима терминални кисеоници у $W=O_d$ везама. Повећан број ових веза код озрачених узорака је примећен путем *UV-VIS DRS* методе (слика 22). Додатно је код ових узорака примећена делимична редукција волфрама путем *XPS* и Раманске методе што резултира у померају већег броја електрона ка терминалном кисеонику, чинећи га привлачнијим ка H^+ јонима што побољшава редукцију ових јона. Редукција је додатно фаворизована кроз пораст проводљивости након почетне литијације/делитијације што чини узорак озрачен са $1,25 \times 10^{15}$ јона/cm² најпогоднијим за катализу реакције издвајања водоника.

Најнижа активност ка издвајању водоника примећена је код узорка озраченог са највишим флуенсом (слика 26 и слика 27) што је и очекивано услед његовог ниског капацитета ка литијацији/делитијацији као и повећане структурне интерконекције која резултује у мањем броју $W=O_d$ веза које су означене као активна места за реакцију издвајања водоника. Ови резултати показују да активност ка реакцији издвајања водоника може бити фино подешена код анализираних материјала путем пажљиве контроле структурних својстава.

4.1.2. Корелација структуре ВФК са параметрима јонских снопова различитих енергија

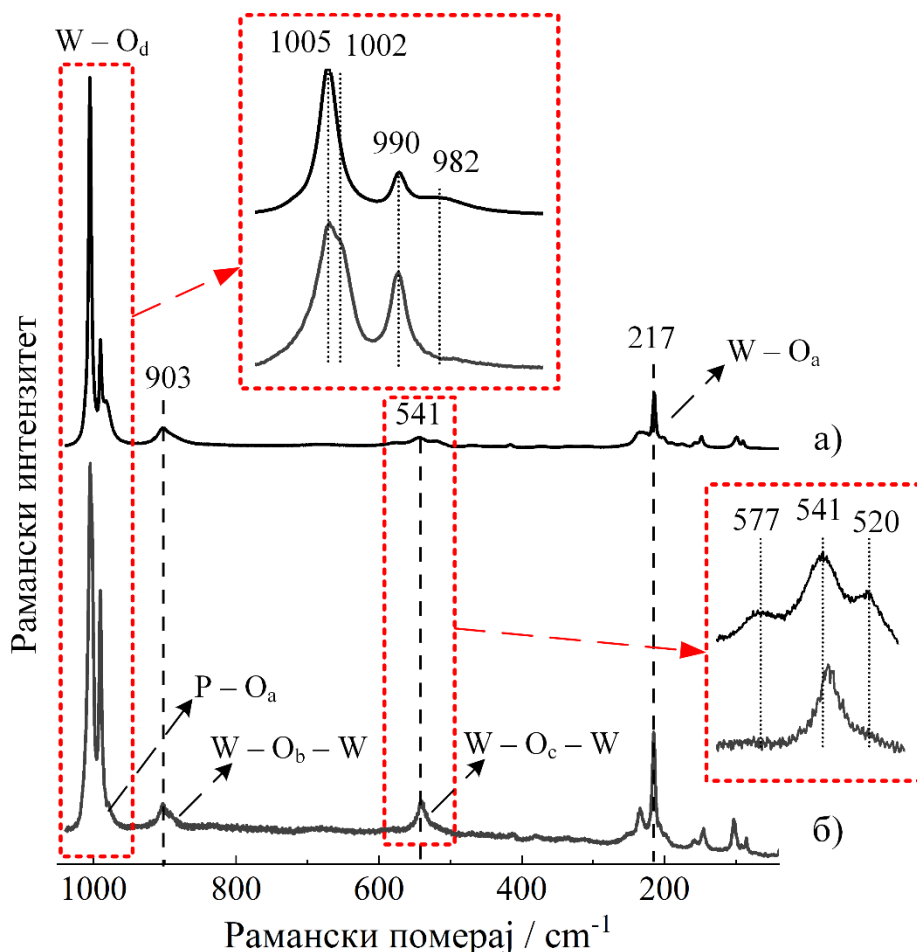
Досадашњи резултати су показали да је различити степен структурне модификације могућ варирањем параметара озрачивања. Показано је и да је степен структурне модификације повезан са употребљивошћу материјала у катализи као и процесима литијације/делитијације. Како би установили јасну везу између параметара озрачивања (будући да је само вариран флуенс) у наставку је спроведена анализа утицаја различитих врста јона, енергије и флуенса на индивидуалне везе у Кегиновом анјону као и на кругу мрежу Кегиновог анјона као целину. У циљу раздвајања утицаја подлоге и међусобне интеракције Кегинових анјона анализирани су узорци различитих дебљина: 120 nm као узорак код којег се очекује повећан утицај подлоге,

што је и доказано путем *UV-VIS DRS* анализе, и 20 μm као узорак који је показао *bulk* карактер. Узорци су озрачени следећим јонским сноповима: 120 nm ВФК са 10 keV водоником флуенса 5×10^{16} и 1×10^{17} јона/ cm^2 (означеним у наставку као водоник I и II) и 61 MeV ванадијумом флуенса 1×10^{12} јона/ cm^2 ; 20 μm ВФК са 61 MeV ванадијумом флуенса 6×10^{12} јона/ cm^2 , 167 MeV ксеноном флуенса 3×10^{13} јона/ cm^2 и 710 MeV бизмутом флуенса 1×10^{11} јона/ cm^2 (табела 2-део 4.1.2.3).

4.1.2.1. Раманска анализа високе резолуције

Слика 28 а показује Рамански спектар високе резолуције 20 μm ВФК на којима се јасно разазнају карактеристичне траке Кегинове структуре: 1005 и 990 cm^{-1} за симетричну и асиметричну $\text{W}=\text{O}_d$ вибрацију, 982 cm^{-1} за истежућу $\text{P}-\text{O}_a$ вибрацију, 903 cm^{-1} за асиметричну истежућу $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ вибрацију, 544 cm^{-1} за симетричну истежућу $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ вибрацију и 214 cm^{-1} за истежућу $\text{W}-\text{O}_a$ вибрацију.

Детаљнија анализа Раманских спектра показује да интеракција са подлогом утиче на Раманске траке (слика 28 б). Увећан део спектра региона $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације јасно показује разлике између узорака. Однос интензитета трака симетричне и асиметричне $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације се мења са смањењем дебљине узорка где се, додатно, трака симетричне $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације појављује као дублет са раменом на 1002 cm^{-1} . У литератури је познато да интеракција ХПК са подлогом изазива промене у овој траци што је примећено у случају интеракције са платином [99] и зеолитом [134] где је $\text{W}=\text{O}_d$ веза означена као место интеракције. У случају зеолита, црвени померај траке $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације показао је могуће формирање водоничне везе између терминалног кисеоника O_d Кегиновог ањона и атома водоника у подлози [134]. Такође је показано да повећањем удела ВФК долази до губитка ових промена што сугерише постојање два типа Кегинових ањона: једни који интензивно интерагују са површином и имају модификовану $\text{W}=\text{O}_d$ везу и други који имају *bulk* карактер. Може се рећи да разлике у тракама $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације 120 nm ВФК и 20 μm ВФК потичу од истих ефеката.



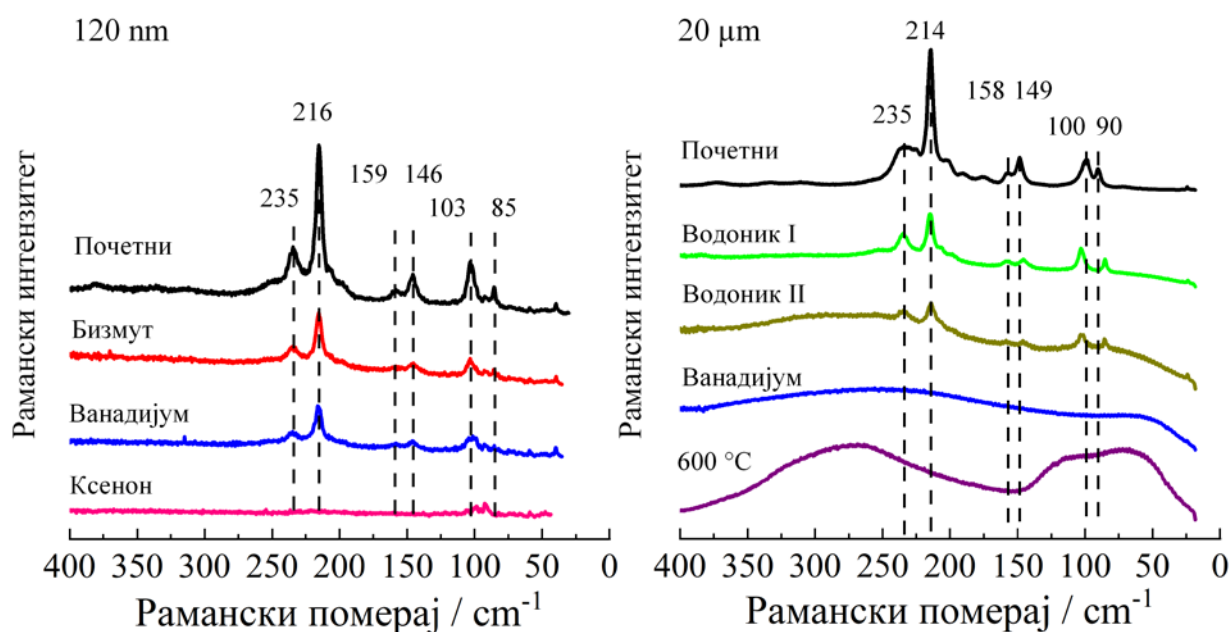
Слика 28. – Рамански спектар високе резолуције а) почетне 20 μm ВФК и б) почетне 120 nm ВФК. Интензитет спектра 120 nm ВФК је увећан 10 \times ради јаснијег приказа.

Очување Кегинове структуре 120 nm и 20 μm ВФК је показано одсуством помераја трака P-O_a, W-O_b-W и W-O_a вибрација (слика 28). За разлику од овога, трака W-O_c-W вибрације на 541 cm^{-1} појављује се као триплет у спектру 20 μm ВФК док ово цепање није примећено при нижим дебљинама узорка. Ова разлика траке W-O_c-W вибрације између *bulk* и узорка мање дебљине показује да интеракције између појединачних Кегинових анјона и хидронијум јона у *bulk* материјалу имају снажнији утицај на круту мрежу Кегиновог анјона. У случају 120 nm ВФК, степен интеракције појединачних анјона је значајно мањи, док се интеракција са подлогом одвија путем W=O_d везе, услед чега нема видљивог помераја у W-O_c-W траке у спектру овог узорка (слика 28 б).

Са циљем бољег разумевања ефекта озрачивања јонским снопом на структуру Кегиновог анјона, Рамански спектри озрачених и почетних узорка су анализирани регион по регион при чему је дискутован утицај озрачивања на сваку Раманску траку. Региони су дефинисани позицијом карактеристичних трака Кегиновог анјона, као и положајем Раманских трака узорка модификованих јонским озрачивањем: регион I од 400 до 0 cm^{-1} , регион II од 600 до 400 cm^{-1} , регион III од 1000 до 600 cm^{-1} и регион IV од 1030 до 960 cm^{-1} . Додатно су Рамански спектри озрачених узорка упоређени са спектрима 20 μm ВФК термички третираном на 600 $^{\circ}\text{C}$ у циљу бољег разумевања механизма структурне модификације.

Слика 29 показује регион I Раманских спектара озрачене 120 nm ВФК (лево) и 20 μm ВФК (десно) као и термички третиране 20 μm ВФК ради поређења. У овом региону трака на 217 cm^{-1} се обично приписује истежућој W-O_a вибрацији. Остале траке, које се налазе у региону вибрација кристалне решетке су слабије анализирани у литератури. У теоријском раду

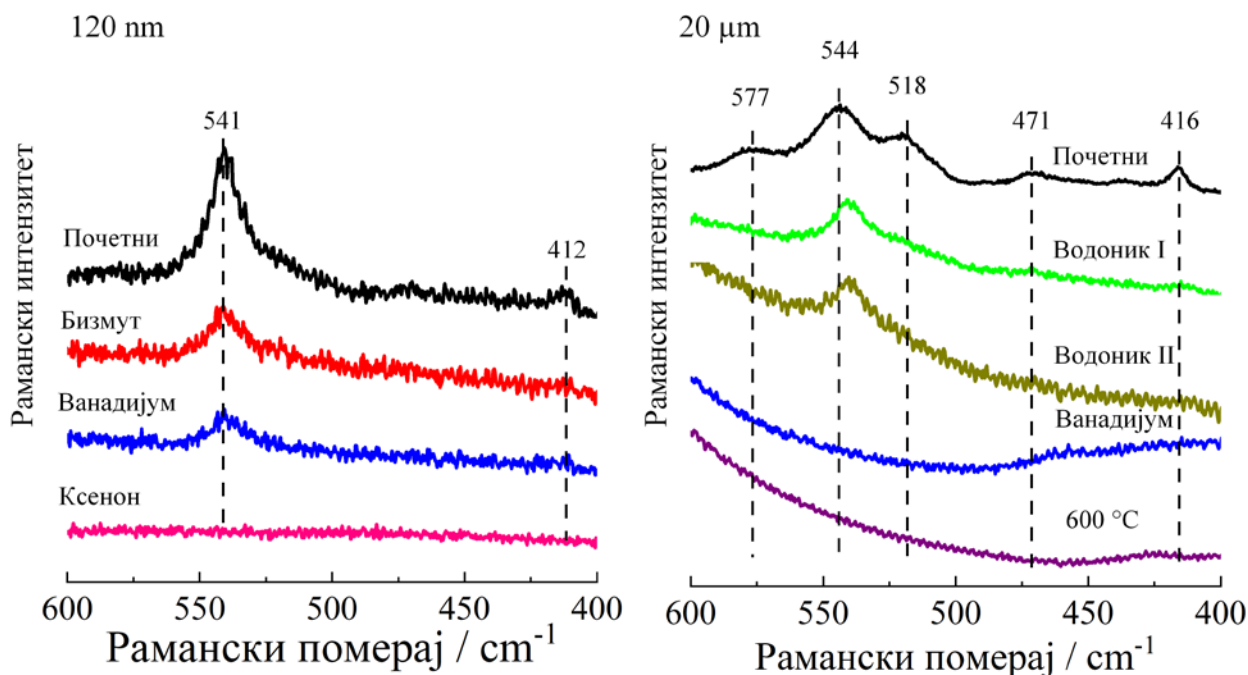
Бридемана (*Bridgeman*) и сарадника ове вибрације су приписане као $\delta(W-O-W)$, $\delta(O-W-O)$ тј. скелетне вибрације Кегиновог ањона [135].



Слика 29. – Регион I Раманских спектра почетне и озрачене 120 nm ВФК (лево), почетне и озрачене 20 μm ВФК (десно) као и 20 μm ВФК термички третиране на 600 °C

Након озрачивања 120 nm ВФК може се приметити смањење интензитета свих трака у региону I (слика 29 лево). Најмања промена интензитета примећује се за 710 MeV бизмут, потом за 61 MeV ванадијум, док је за 167 MeV ксенон потпуни губитак трака очигледан. Будући да се ове траке приписане скелетним вибрацијама целокупног Кегиновог ањона, може се закључити да за 120 nm ВФК степен структурне модификације прати тренд $\text{Bi} < \text{V} < \text{Xe}$ (за њихову комбинацију енергија/флуенс). Спектри озрачене 20 μm ВФК показали су не само смањење интензитета трака скелетних вибрација Кегиновог ањона, него и појављивање нових широких трака (слика 29 десно). У случају узорака озрачених водоником, траке Кегиновог ањона су сачуване али са нижим интензитетом. Такође се може приметити промена у односу интензитета и облику трака на 235 и 214 cm^{-1} . Додатно, траке које су код почетног узорка на 100 и 90 cm^{-1} су код ових узорака више раздвојене на 103 и 85 cm^{-1} што показује модификацију круте мреже Кегиновог ањона. Уколико упоредимо облике и таласне бројеве очуваних трака Кегиновог ањона (235, 214, 103 и 85 cm^{-1}) у спектру 20 μm ВФК озрачене са водоником са истим тракама у спектру почетне 120 nm ВФК, примећују се значајне сличности (однос интензитета трака на 214 и 235 cm^{-1} је сличан као у случају 120 nm ВФК) што указује да озрачивање јонским снопом редукује интермолекуларне интеракције Кегинових ањона до нивоа оних у танким филмовима. Узорци озрачени ванадијумом и водоником II показују и две широке траке у овом региону и то од 400 до 150 cm^{-1} и од 150 до 50 cm^{-1} . Може се приметити да су ове траке упоредиве са тракама у истом региону спектра узорка термички третиране ВФК.

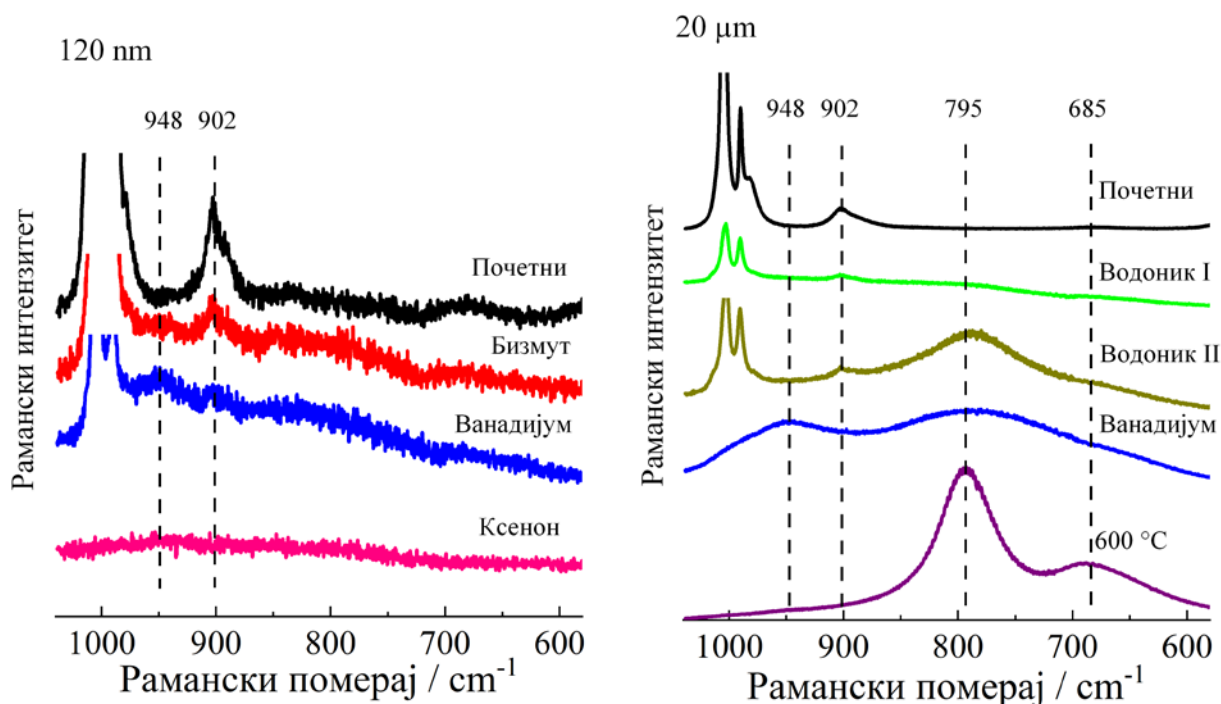
Слика 30 показује регион II Раманских спектра озрачене 120 nm ВФК (лево) и 20 μm ВФК (десно) као и термички третиране 20 μm ВФК ради поређења. У овом региону, трака W-O-W вибрације се опажа као једна у спектру почетне 120 nm ВФК и као триплет у спектру 20 μm ВФК. Поред ове траке могу се приметити две додатне у овом региону спектра 20 μm ВФК (471 и 416 cm^{-1}) и једна трака ниског интензитета у спектру 120 nm ВФК (412 cm^{-1}) које се могу приписати спрези између различитих W-O-W вибрација [135].



Слика 30. – Регион II Раманских спектра почетне и озрачене 120 nm ВФК (лево), почетне и озрачене 20 μm ВФК (десно) као и 20 μm ВФК термички третиране на 600 $^{\circ}\text{C}$

Након озрачивања 120 nm ВФК (слика 30 лево), интензитет траке W-O_c-W вибрације се смањује у истом редоследу као у случају скелетних вибрација у региону I (слика 29). Ово показује да озрачивање јонским снопом изазива структурне промене целе круте мреже Кегиновог ањона што доводи и до промене индивидуалних W-O-W веза. Утицај озрачивања јонским снопом је још већи на регион II спектра 20 μm ВФК. У случају узорка озрачених водоником (слика 30 десно), триплетни облик траке W-O_c-W вибрације се губи при чему се главна компонента помера на 540 cm^{-1} . Сличности траке узорка 20 μm ВФК озраченог водоником са траком почетне 120 nm ВФК такође показује редукацију интеракције између појединачних Кегинових ањона услед чега траке у Раманском спектру показују сличност са танким филмовима. Услед овога се може закључити да компоненте триплета на 577 и 518 cm^{-1} у спектру узорка 20 μm ВФК вероватно потичу од различитих облика интеракција између Кегинових ањона и хидронијум јона у *bulk* облику ВФК, тј. од облика секундарне структуре. Поред ових промена може се приметити да се траке на 471 и 416 cm^{-1} које се налазе у спектру почетне 20 μm ВФК губе након озрачивања. И у овом региону спектра узорка озрачених са водоником II и ванадијумом такође се могу приметити траке сличне тракама термички третиране ВФК.

Слика 31 показује регион III Раманских спектра озрачене 120 nm ВФК (лево) и 20 μm ВФК (десно) као и термички третиране 20 μm ВФК ради поређења. У овом делу спектра, траке W-O_b-W вибрације на око 902 cm^{-1} се могу приметити у спектрима почетних узорка. Након озрачивања 120 nm ВФК, интензитет ове траке се смањује док се такође може приметити нова трака на 948 cm^{-1} . У случају 20 μm ВФК озрачене са јонским сноповима водоника трака на 902 cm^{-1} је присутна у спектру али са сниженим интензитетом. За разлику од W-O_c-W вибрације (слика 31 десно), трака W-O_b-W вибрације остаје на истој позицији са очуваним профилем траке и након озрачивања. Овај ефекат се може објаснити уколико се погледа позиција ових веза у Кегиновом ањону (слика 8). Наиме, W-O_b-W веза повезује два октаедра која су део „сфере“ и који су међусобно повезани делећи рогаљ тј. само један атом кисеоника, док W-O_c-W веза повезује два октаедра која су део „капе“ Кегиновог ањона и који деле заједничку ивицу тј. два атома кисеоника. Услед тога је W-O_c-W веза вероватно изложенија утицају интеракције у *bulk* форми као и интеракцији околине. Услед тога постоји и разлика у Раманским тракама.

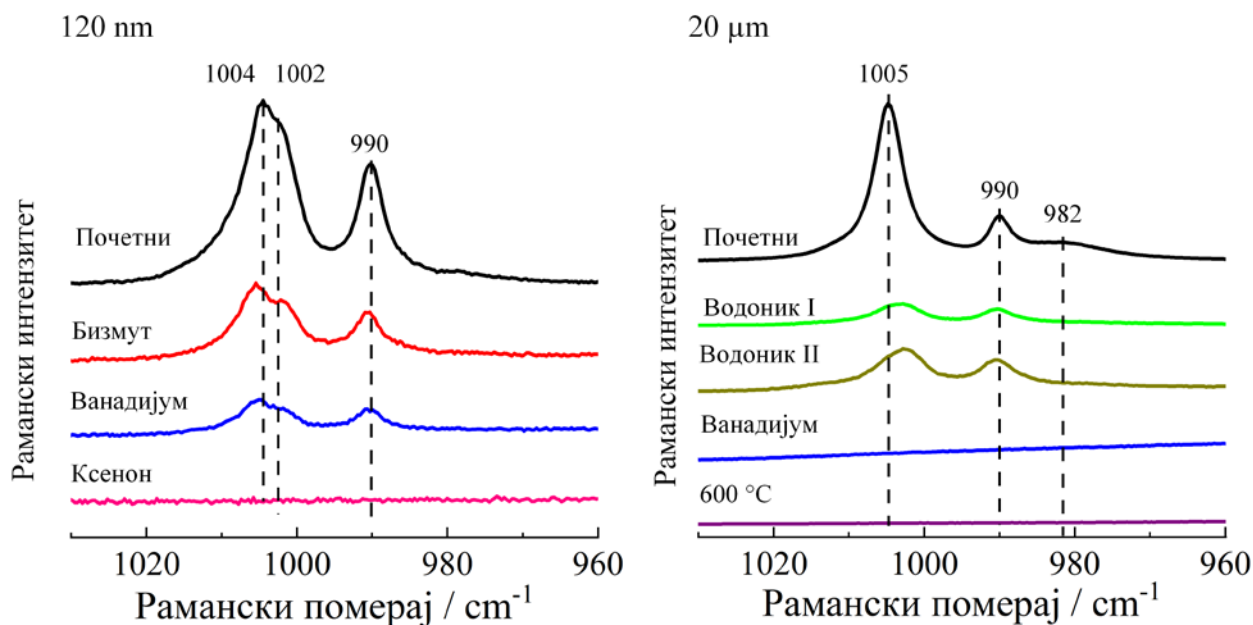


Слика 31. – Регион III Раманских спектра почетне и озрачене 120 nm ВФК (лево), почетне и озрачене 20 μm ВФК (десно) као и 20 μm ВФК термички третиране на 600 $^{\circ}\text{C}$

У Раманским спектрима узорка 20 μm ВФК озраченим водоником II као и ванадијумом, примећују се нове широке интензивне траке (слика 31 десно). Узорци озрачени водоником показују траку на 795 cm^{-1} као и траку нижег интензитета на 695 cm^{-1} које су аналогне тракама термички третираног узорка ВФК. Ове две траке као и траке примећене у региону I и II (слика 29 и слика 30) су карактеристичне за волфрам-фосфатне бронзе које се уобичајено добијају термичким третманом ХПК на високим температурама [5, 104]. Ове траке такође могу потицати од сличних структура које се описују као тетрагонални WO_3 или $\text{WO}_3 \times 1/3\text{H}_2\text{O}$ нижег степена кристаличности [136].

Рамански спектар 20 μm ВФК озрачене ванадијумом показује траку на 795 cm^{-1} као и нову траку на 948 cm^{-1} , док трака на 685 cm^{-1} није присутна у спектру. Трака на 948 cm^{-1} да је унутар региона у коме се јављају $\text{W}=\text{O}_a$ вибрације што указује да озрачивање ванадијумом, поред повећане интерконекције веза (показане присуством траке волфрам-фосфатне бронзе на 795 cm^{-1}), изазива и појаву одређеног броја терминалних $\text{W}=\text{O}$ веза. Овај ефекат је такође примећен и у случају 120 nm ВФК озрачене са бизмутом и ванадијумом у чијем случају је трака на 948 cm^{-1} много нижег интензитета. Ови резултати показују да озрачивање водоником више индукује трансформацију Кегинове структуре у бронзе од ванадијума при примењеним условима.

Слика 32 показује регион IV Раманских спектра озрачене 120 nm ВФК (лево) и 20 μm ВФК (десно) као и термички третиране 20 μm ВФК ради поређења. Траке симетричне и асиметричне $\text{W}=\text{O}_a$ вибрације се могу приметити у овом региону док се раме на 982 cm^{-1} , које се приписује $\text{P}-\text{O}_a$ вибрацији, може приметити само у спектру 20 μm ВФК. Рамански спектри 120 nm ВФК озрачене са бизмутом, ванадијумом и ксеноном показују траку $\text{W}=\text{O}_a$ вибрације чији се интензитет смањује у већ примећеном редоследу ($\text{Bi} < \text{V} < \text{Xe}$, за њихову комбинацију енергија/флуенс) (слика 32 лево). Такође се примећује да је раздвајање трака које потиче од промена изазваних интеракцијама са подлогом израженије код озрачених узорка при чему су у овом случају траке на 1006 и 1001 cm^{-1} насупрот оним на 1004 и 1002 cm^{-1} код почетног узорка.

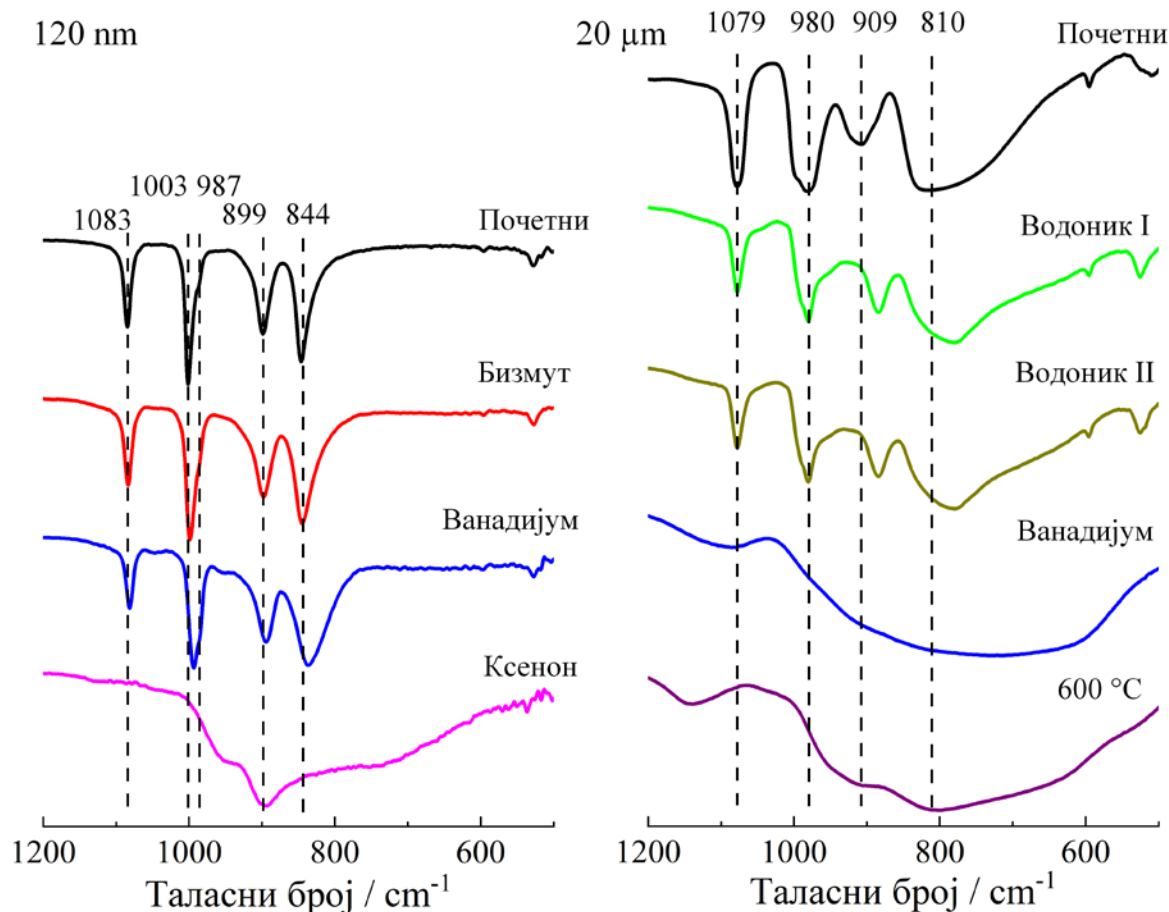


Слика 32. – Регион IV Раманских спектра почетне и озрачене 120 nm ВФК (лево), почетне и озрачене 20 μm ВФК (десно) као и 20 μm ВФК термички третиране на 600 $^{\circ}\text{C}$

Регион IV Раманског спектра 20 μm ВФК озрачене водоником показује траку $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације са смањеним Раманским интензитетом (слика 32 десно). Трака симетричне $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације се у овом случају помера са 1005 на 1002 cm^{-1} након чега је упоредива са траком узорка 120 nm ВФК што додатно потврђује симетријске промене као и промене интермолекулских интеракција након озрачивања. У случају узорка озраченог ванадијумом, траке Кегинове структуре нису уочљиве.

4.1.2.2. *ATR-FTIR* анализа

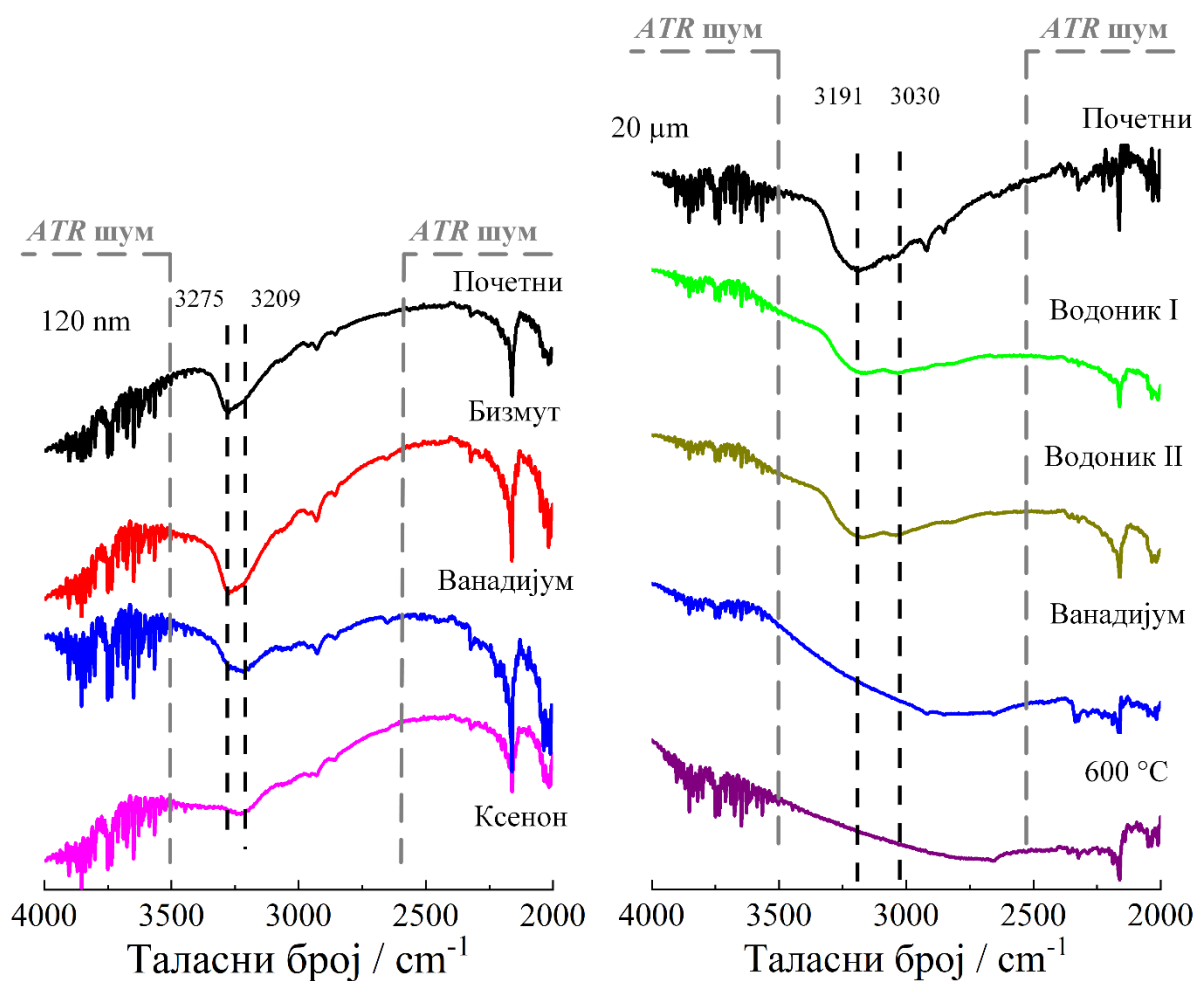
Да би се детаљније анализирао утицај озрачивања јонским снопом на ВФК као и да би се повезао степен структурне модификације са параметрима озрачивања, искоришћена је *ATR-FTIR* спектроскопија при чему су спектри почетних и озрачених узорка приказани на слици 33. Карактеристичне траке Кегинове структуре се овде у случају 120 nm ВФК опажају на: 1083 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}_a$), 1003 cm^{-1} са раменом на 987 cm^{-1} ($\text{W}=\text{O}_d$), 899 cm^{-1} ($\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$) и трака на 844 cm^{-1} ($\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$) (слика 33 лево). Ове траке се у спектру 20 μm ВФК опажају на 1079, 980, 909, и 810 cm^{-1} при чему разлика у таласним бројевима трака код два узорка потиче од различитог индекса преламања. Као што је већ описано у делу 4.1.1., цепање траке $\text{W}=\text{O}_d$ вибрације потиче од интеракције са подлогом при чему је компонента на 987 cm^{-1} типична за *bulk* стање док велики интензитет траке на 1003 cm^{-1} показује јаку интеракцију ВФК са подлогом.



Слика 33. – *ATR-FTIR* спектри, у моду транспаренције, почетне и озрачене 120 nm ВФК (лево), почетне и озрачене 20 μm ВФК (десно) као и 20 μm ВФК термички третиране на 600 $^{\circ}\text{C}$

ATR-FTIR спектри озрачене 120 nm ВФК показују промене у спектрима које су суптилне у случају узорка озрачених са бизмутом и ванадијумом док су драстичније у случају узорка озраченог ксеноном (слика 33). Може се приметити да структурна модификација прати тренд који је већ примећен у случају Раманске спектроскопије: $\text{Bi} < \text{V} < \text{Xe}$ (за њихову комбинацију енергија/флуенс). Иако је код Раманске спектроскопије примећен потпуни губитак трака Кегинове структуре у случају узорка озраченог ксеноном (слике 29-32), *ATR-FTIR* спектар ових узорка показује нове широке траке које се не могу упоредити са тракама термички третиране ВФК. Ова разлика потиче од веће осетљивости Раманских спектра на промене симетрије структуре. У раду Девантес (*Davantès*) и сарадника, теоријска анализа поливофрамата ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) коришћењем теорије густине функционала добијен је *IR* спектар сличан спектру узорка 120 nm ВФК озраченог ксеноном [137]. Овај резултат показује да озрачивање ксеноном у овом случају изазива делимично повезивање волфраматних врста при чему је степен интерконекције у овим узорцима нижи него у случају бронзи, што је показано одсуством траке на 1150 cm^{-1} карактеристичне за бронзе као и обликом трака у *FTIR* спектру (слика 33 десно).

Део *ATR-FTIR* спектра почетне 120 nm ВФК у којем су присутне траке протонских врста показује траку и раме на 3275 и 3209 cm^{-1} (слика 34 лево). Ове траке могу се приписати истежућим вибрацијама О-Н веза [98]. Региони спектра од 2500 до 2000 cm^{-1} , од 4000 до 3500 cm^{-1} као и око 2900 cm^{-1} нису разматрани због постојања интензивног инструменталног шума. Код озрачених узорка 120 nm ВФК смањује се интензитет траке на 3275 cm^{-1} док се интензитет рамена на 3209 cm^{-1} повећава при чему промена прати већ примећен тренд: $\text{Bi} < \text{V} < \text{Xe}$ (за њихову енергија/флуенс комбинацију). Ова промена је карактеристична за парцијалну дехидратацију узорка [98].



Слика 34. – *ATR-FTIR* спектри, у моду транспаренције, ОН врста почетне и озрачене 120 nm ВФК (лево), почетне и озрачене 20 μm ВФК (десно) као и 20 μm ВФК термички третиране на 600 °C

ATR-FTIR спектри озрачене 20 μm ВФК такође дају информацију о структурној модификацији ВФК са озрачивањем (слика 33 десно). Спектри узорка озрачених водоником показују мале промене трака Кегинове структуре које се огледају у ширењу и благом померају трака. Спектар узорка озраченог ванадијумом показује нове широке траке сличне тракама термички третираног узорка 20 μm ВФК са измењеним позицијама трака, што показује да структура волфрам-фосфатних бронзи није постигнута код ових узорка. Део *ATR-FTIR* спектра почетног узорка 20 μm ВФК у којем су присутне траке протонских врста показује траке истежућих вибрација О-Н веза на 3191 и 3030 cm⁻¹ (слика 34 десно). У случају узорка озрачених водоником примећује се промена ових трака при чему се трака на 3030 cm⁻¹ шири и изједначава по интензитету са траком на 3191 cm⁻¹. Ова разлика у односу на узорак од 120 nm потиче вероватно од дубине анализе ових узорка *ATR-FTIR* методом при чему сигнал истовремено садржи информацију о озраченом и неозраченом делу узорка. Траке ОН вибрације су у случају узорка озраченог ванадијумом у потпуности модификоване услед веће дубине продирања ових јона, при чему спектар показује сличност са спектром термички третиране ВФК (слика 34 десно). Ово је показатељ потпуне дехидратације овог узорка што структурну промену ставља између „огољеног“ Кегиновог ањона и бронзи [5].

4.1.2.3. Повезивање степена структурних промена са параметрима озрачивања

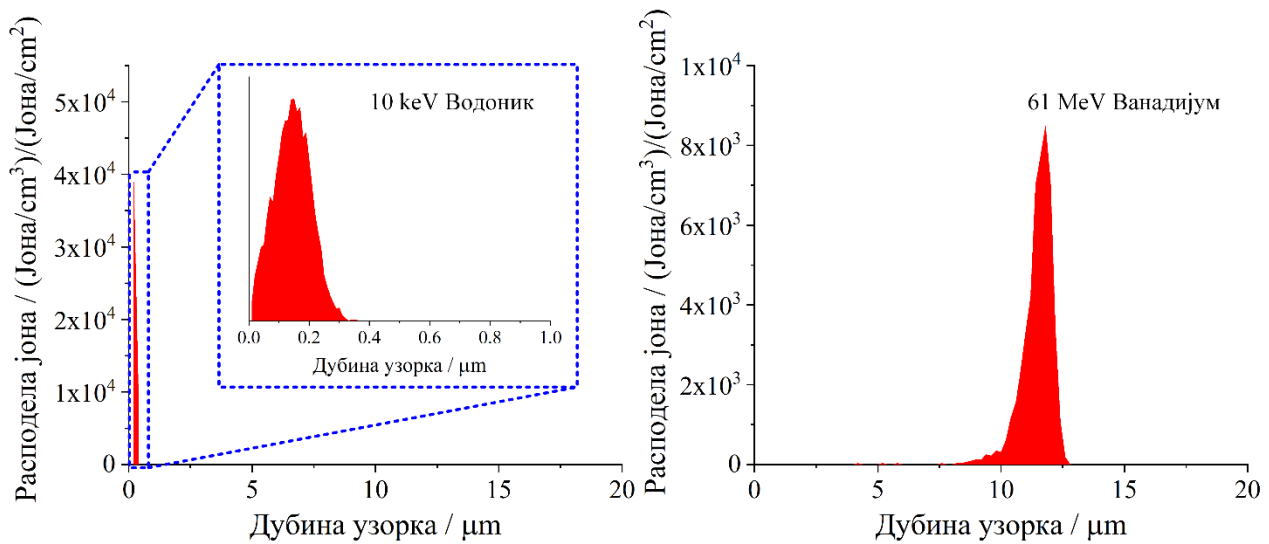
Да би се добила информација о домету јона, јонизационој моћи употребљених јона као и да би се објасниле експериментално примећене структурне промене, *SRIM* прорачуни су спроведени. Резултати показују да сви коришћени јони имају доминантни електронски губитак енергије у овим узорцима. Параметри озрачивања јонским снопом потребни за дискусију структурних промена приказани су у табели 2. Укупан број измештаја по атому (енг. *Displacement per atom – DPA*), израчунат као укупан број ваканција подељен са укупним бројем атома у озраченом слоју, коришћен је за поређење утицаја различитих јона на структуру [138].

Табела 2. – *SRIM* резултати коришћених јона

Јон	Енергија јона / MeV	Флуенс / јона/cm ²	Број ваканција по јону	Укупан број ваканција по cm ² (Флуенс×број ваканција)	Узорак	Укупан број атома у озраченом слоју по cm ²	<i>DPA</i>
Bi	710	1×10^{11}	62,6	$6,41 \times 10^{12}$	120 nm	$1,30 \times 10^{13}$	0,48
V	61	1×10^{12}	19,8	$1,55 \times 10^{13}$	120 nm	$1,30 \times 10^{13}$	1,52
Xe	167	3×10^{13}	69,4	$2,08 \times 10^{15}$	120 nm	$1,30 \times 10^{13}$	160
H	0.01	5×10^{16}	5,8	$2,90 \times 10^{17}$	20 μm	$3,47 \times 10^{13}$	8357
H	0.01	1×10^{17}	5,8	$5,80 \times 10^{17}$	20 μm	$3,47 \times 10^{13}$	16715
V	61	6×10^{12}	15066	$9,04 \times 10^{16}$	20 μm	$1,22 \times 10^{15}$	74

У случају 120 nm ВФК показано је да је домет коришћених јона далеко већи од дебљине узорка. На основу резултата из табеле показује се да јони бизмута, иако са највећом енергијом, индукују најмање измештаја атома услед ниског флуенса. *DPA* вредност ових јона показује да је само половина јона под утицајем озрачивања, што се поклапа са резултатима анализе Раманском спектроскопијом која је показала смањење интензитета трака Кегинове структуре док је *ATR-FTIR* спектроскопија показала мање промене структуре. *SRIM* прорачуни за случај узорка 120 nm ВФК озраченог ванадијумом показали су да је укупан број атома који је померен озрачивањем скоро исти као укупан број атома у узорку. За овај узорак је Раманска спектроскопија показала већи степен модификације него у случају бизмута. Иако би сви атоми требали бити под утицајем озрачивања, Раманска спектроскопија показује да је одређен број Кегинових анјона очуван највероватније услед статистичке природе озрачивања где су неки атоми померени више пута а неки ниједном. Овај закључак је потврђен и у случају узорка озраченог ксеноном где су резултати Раманске спектроскопије, који су показали потпуну аморфизацију узорка, у слагању са *SRIM* параметрима где је *DPA* вредност 160 што изазива потпуну реорганизацију структуре. Сличност *ATR-FTIR* спектра узорка озраченог ксеноном са спектром поливофраматних врста из литературе потврђује реорганизацију структуре [137].

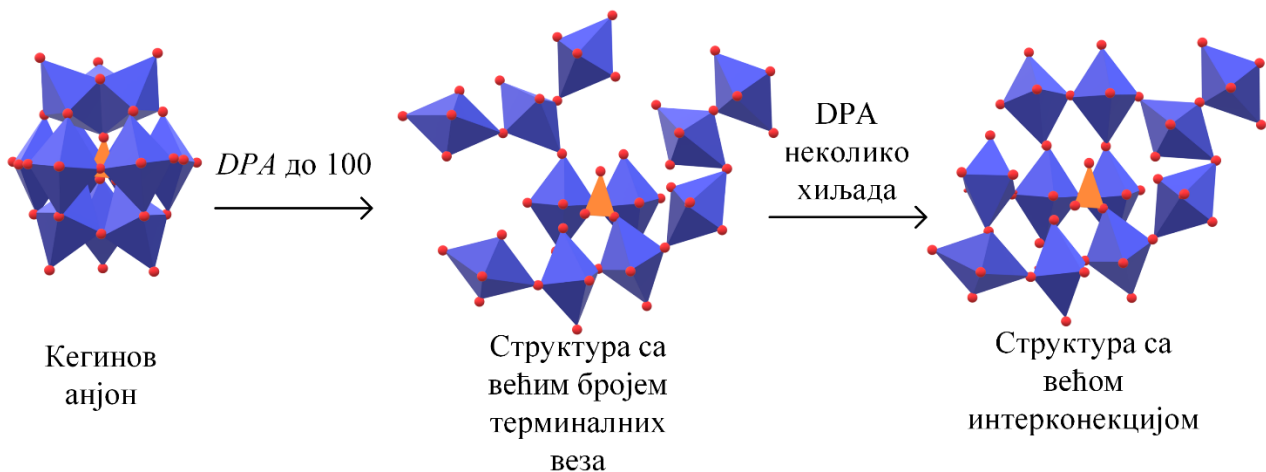
SRIM прорачуни су спроведени и у случају 20 μm ВФК озрачене водоником и ванадијумом. Резултати показују да домет јона водоника не прелази 300 nm док је дубина продирања јона ванадијума око 12 μm (слика 35).



Слика 35. – Дубинска расподела јона у 20 μm ВФК

Параметри *SRIM* прорачуна из табеле 2 показују да јони водоника имају високе *DPA* вредности: 8357 за нижи и 16715 за виши флуенс. У случају јона ванадијума који продиру много дубље у узорак, озрачивање изазива 74 измештаја сваког атома. На основу ових резултата извлаче се нови закључци резултата структурне анализе Раманском спектроскопијом. У случају ових узорака примећено је очување Кегинових анјона као и блиска сличност са спектром волфрам-фосфатних бронзи (слике 29-32). Дубина узорка до које продира ласерски сноп и са које се добија Рамански спектар зависи од таласне дужине ласера и микронских је димензија [139]. На основу *SRIM* прорачуна дубина продирања јона водоника је 300 nm услед чега део Раманских трака повезан са очуваним Кегиновим анјонима потиче од неозраченог дела узорка. Велики степен реорганизације атома у узорку озраченом водоником изазива модификацију структуре до оне сличне бронзама. Са друге стране, мала дубина продирања има за резултат модификацију малог дела узорка услед чега промене примећене за узорак озрачен ниским флуенсом нису значајног интензитета, те су мање приметне. Мање *DPA* вредности добијене за узорак озрачен ванадијумом показују да промене нису довољне за структурну реорганизацију што је такође и евидентно из Раманског спектра овог узорка који је показао присуство терминалних $\text{W}=\text{O}_d$ веза а одсуство трака волфрам-фосфатних бронзи.

Ови резултати показују да постоји директна веза између степена структурних промена индукованих озрачивањем јонским снопом ВФК и параметара озрачивања јонским снопом који се огледају у *DPA* вредностима. Модификовањем енергије, флуенса као и врсте јона тј. оптимизацијом одговарајућих *DPA* вредности структура ВФК се може изменити од благо модификоване, преко структуре са већим бројем терминалних веза до структуре са већом интерконекцијом и сличношћу са волфрам-фосфатним бронзама (слика 36).



Слика 36. – Шематски приказ утицаја озрачивања јонским снопом различитих DPA вредности на Кегинову структуру

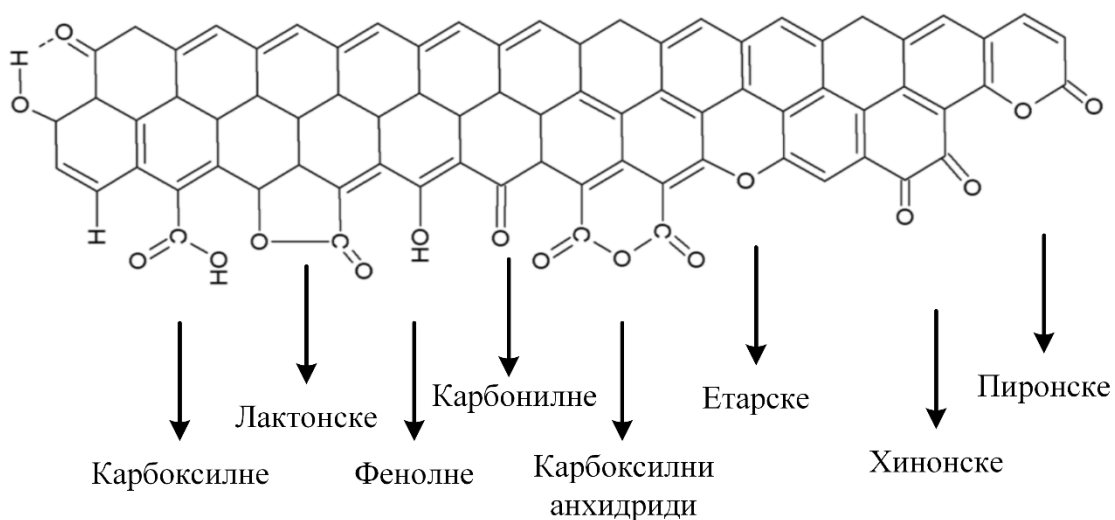
4.2. Озрачивање ГО

4.2.1. Озрачивање ГО јонским сноповима водоника енергије 15 keV

Утицај озрачивања јонским снопом на површинску хемију, структуру и електрична својства ГО испитан је на самостојећим папирима ГО. У ту сврху искоришћен је снап јона водоника енергије од 15 keV, уз примену флуенса од 5×10^{15} до 2×10^{17} јона/cm².

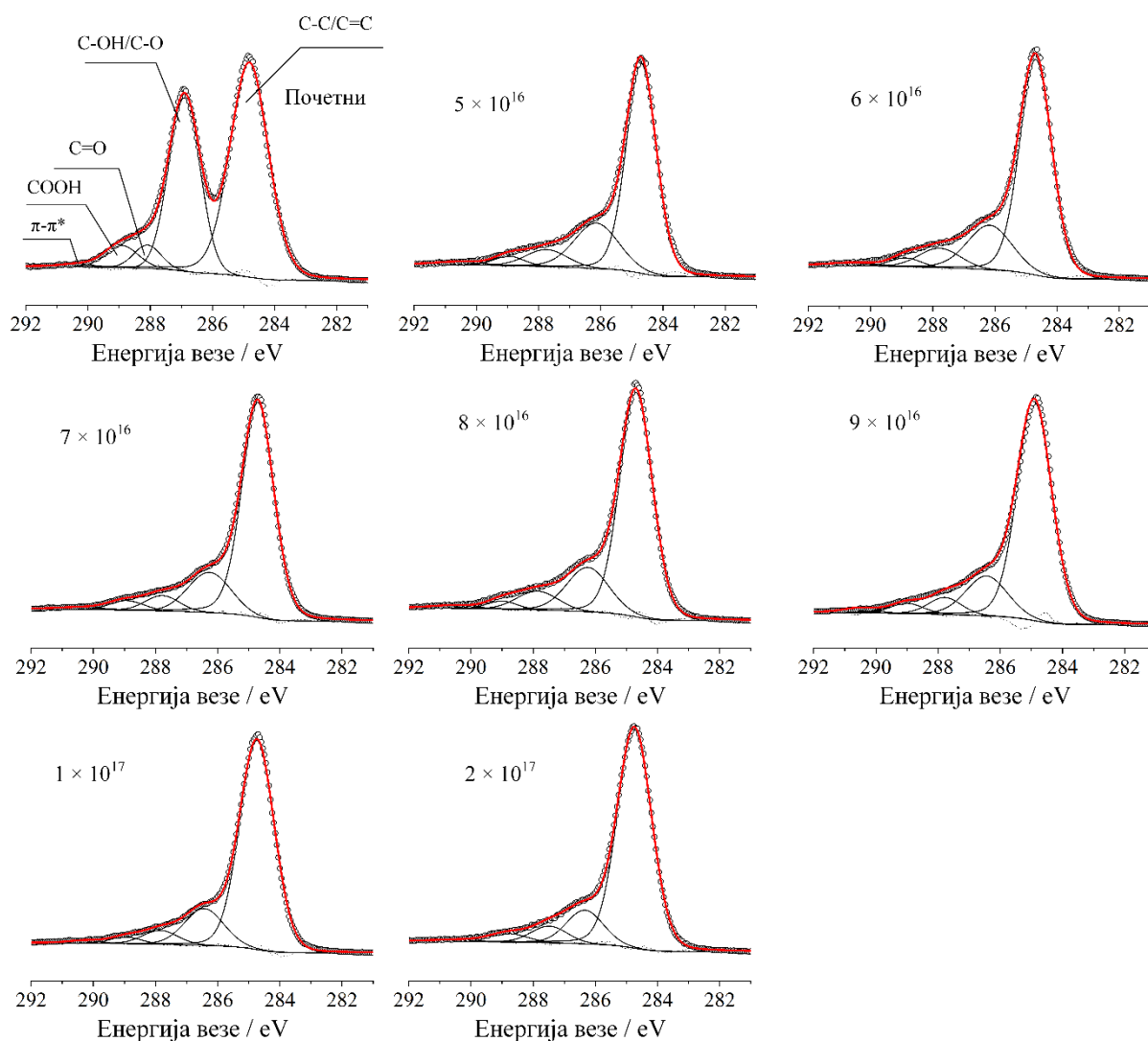
4.2.1.1. XPS анализа ГО

У циљу описивања површинске хемије почетног и озраченог ГО, снимљени су C 1s и O 1s XPS спектри који су затим деконволуирани на основу литературе помоћу мешаних Гаус-Лоренцових пикова у *PHI MultiPak* софтверу [11]. Деконволуирани спектри приказани су на сликама 38 и 39. Структурна сложеност угљеничних материјала и насумична расподела кисеоничних функционалних група, о којој је било речи у Уводу (део 1.1) чини идентификацију површинских кисеоничних група ГО компликованом. Услед тога се, врло често, карактеристични пикови C 1s и O 1s спектра као и њима приписане везе, приписују не само једној него по неколико кисеоничних група (слика 37).



Слика 37. – Илустрација кисеоничних функционалних група на ивичној равни ГО

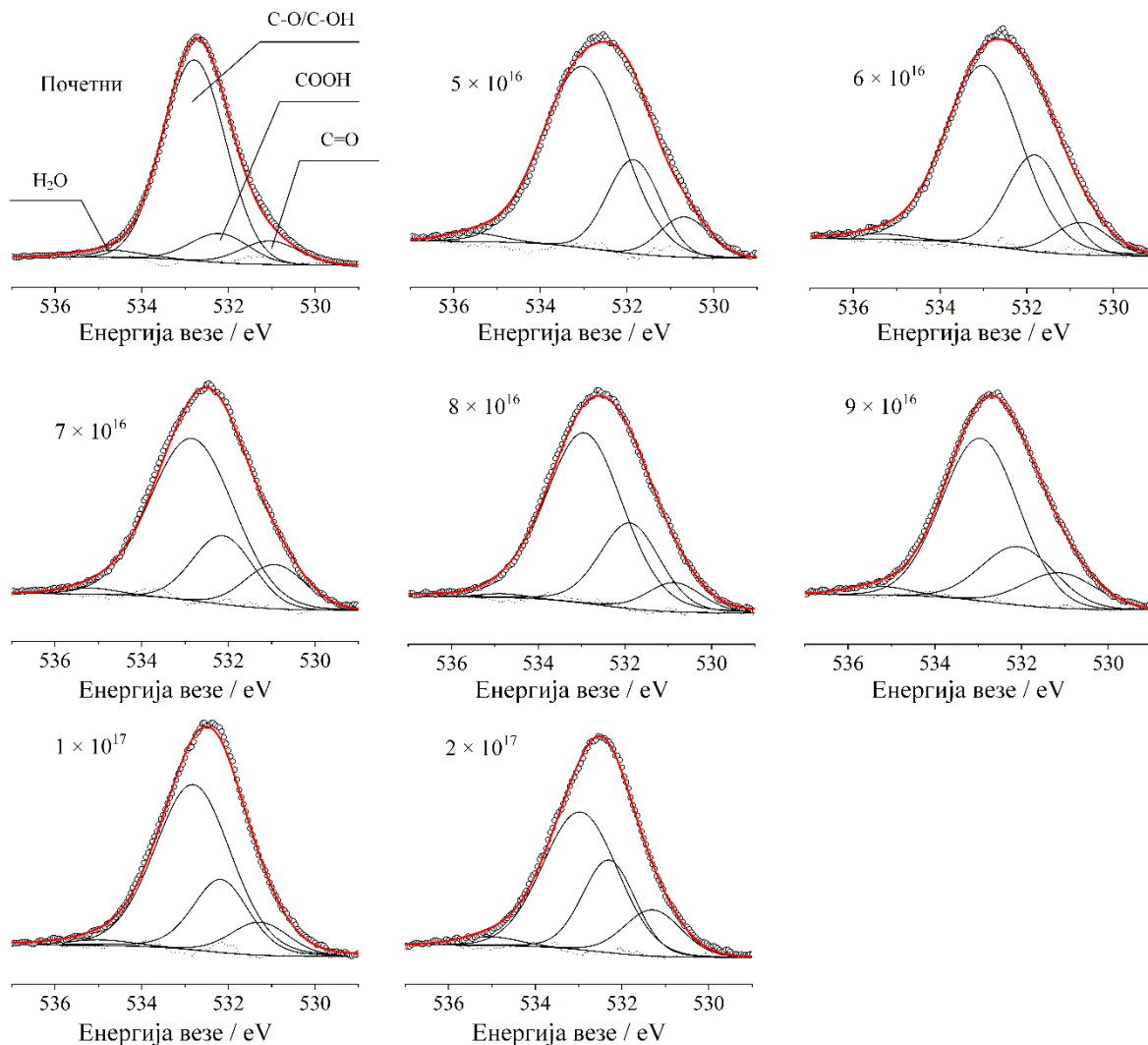
Тако, С-О може потицати од фенолних, хидроксилних, етарских и епокси група; С=О се може повезати са карбонилним, кетонским и хинонским групама; О-С=О са карбоксилним, карбоксилним анхидридима и естарским групама [11]. На слици 38, С 1s спектар почетног ГО деконволуиран је у пет компонената на 284,8, 286,9, 288,1, 288,9 и 290,3 eV. На основу литературе ови пикови се приписују већ поменутиим везама на ГО. На 284,8 eV пикови од sp^2 С=С веза [11, 54, 55, 140-143], sp^3 С-С веза [11, 55, 140, 142-145] или конволуције ових веза С=С/С-С [69, 146-149] се обично опажају у литератури. Пик на ~286,9 eV се у литератури обично приписује С-О везама фенолних, хидроксилних, етарских и епокси група [11, 54, 55, 69, 140-147, 149]. Пик на 288,1 eV се приписује С=О везама у карбонилним, кетонским и хинонским групама [11, 55, 144, 145, 147, 150], док се пик на 288,9 eV приписује СООН везама из карбоксилних група, карбоксилних анхидрида и естарских група [11, 55, 140, 143, 145, 147]. $\pi-\pi^*$ сигнал се конзистентно приписује у литератури пику на 290,3 eV [11, 69, 151].



Слика 38. – С 1s спектри почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV

О 1s спектар почетног ГО деконволуиран је у четири компоненте на 531,0, 532,2, 532,8 и 534,8 eV. Први пик се обично приписује С=О везама у карбонилним, кетонским и хинонским групама [11, 69, 144, 146, 150, 152, 153]. Пик на 532,2 eV потиче по литератури од О-С=О веза из карбоксилних група, карбоксилних анхидрида и естара [11, 69, 150, 152-154]. Пик на 532,8 eV се приписује С-О/С-ОН/С-О-С везама које потичу од фенолних, хидроксилних, етарских

и епокси група [11, 69, 144, 146, 150, 152-154] док је пик на 534,8 eV карактеристичан за воду [11, 69, 146].

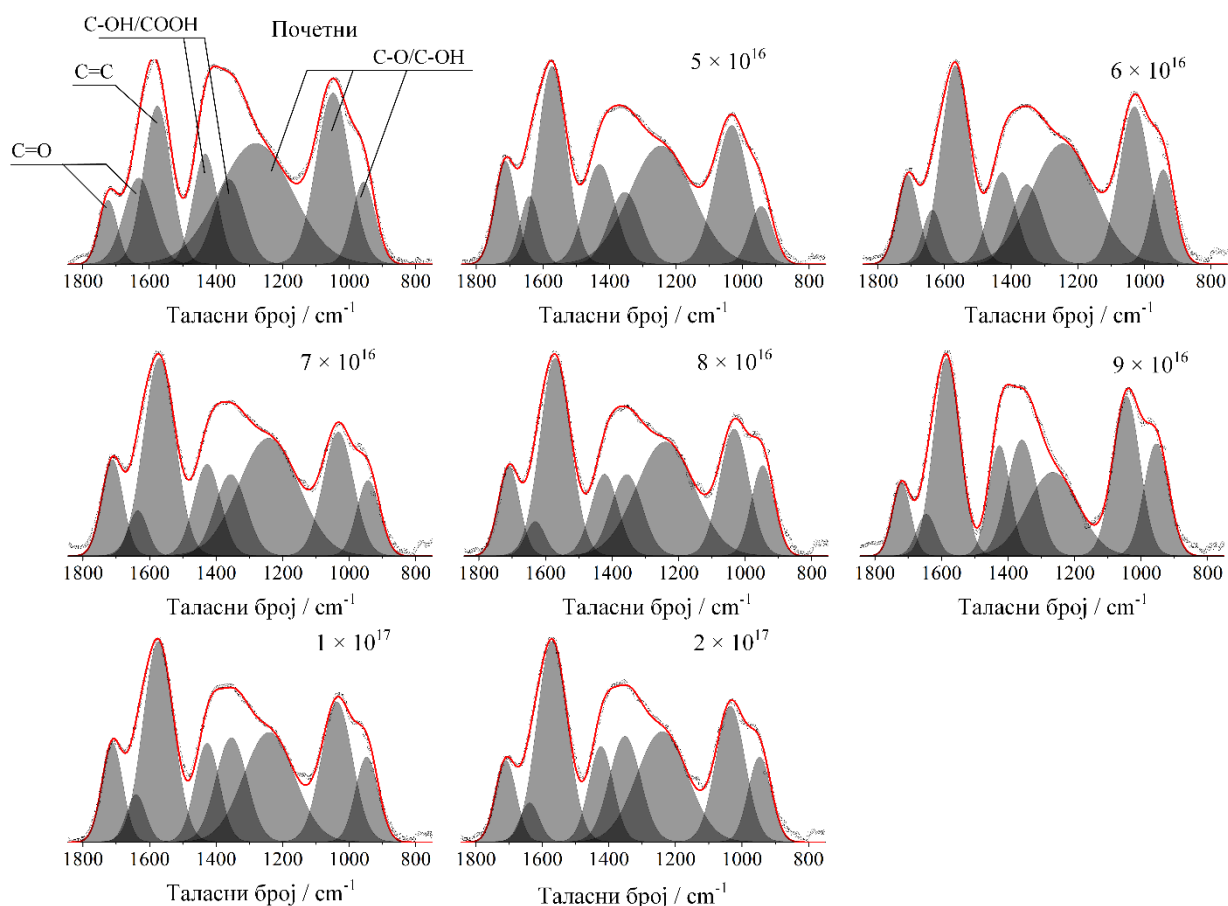


Слика 39. – O 1s спектри почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV

4.2.1.2. FTIR анализа ГО

Површинска хемија почетног ГО испитана је такође *ATR-FTIR* методом на основу поступка из литературе [69]. Деконволуирани спектри почетног и озраченог ГО приказани су на слици 40. Деконволуиране траке приписане су различитим везама кисеоничних функционалних група (слика 37) при чему мала разлика у таласним бројевима између ових резултата и литературе може потицати од различитих техника мерења (KBr пастила или *ATR* техника).

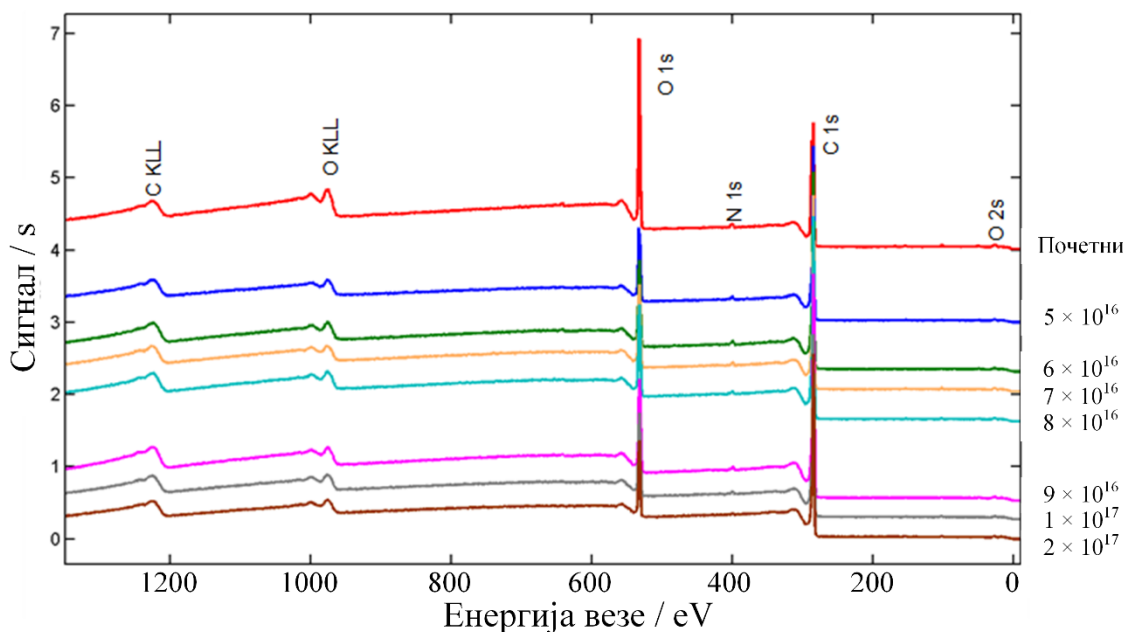
ATR-FTIR спектар почетног ГО је деконволуиран при чему су добијене траке на 950, 1045, 1243, 1348, 1428, 1583, 1645 и 1718 cm^{-1} . Траке на 950 и 1045 cm^{-1} се обично приписују C-O вибрацијама које потичу од алкокси група [11, 54, 55, 69, 140, 144] или C-O-C [147]. Траке на око 1243 cm^{-1} потичу од C-O вибрација уобичајено од епокси група [11, 55, 69, 145, 146, 155] или C-OH [144]. На око 1348 cm^{-1} траке се приписују C-OH вибрацијама фенолних група [11, 69, 145, 146] или карбоксилних група [156], док се траке на око 1428 cm^{-1} приписују OH вибрацијама C-OH [11, 69, 155] или COOH група [54, 147]. Вибрационе траке на око 1538 cm^{-1} се приписују C=C везама [54, 55, 144-146, 155] или конволуцији трака C=C и C=O вибрација [11, 69, 140, 152] док се траке на 1718 cm^{-1} приписују вибрацијама C=O веза [11, 54, 55, 69, 140, 155]. Трака малог интензитета на 1645 cm^{-1} може потицати од доприноса карбонилне групе.



Слика 40. – *ATR-FTIR* спектри почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV

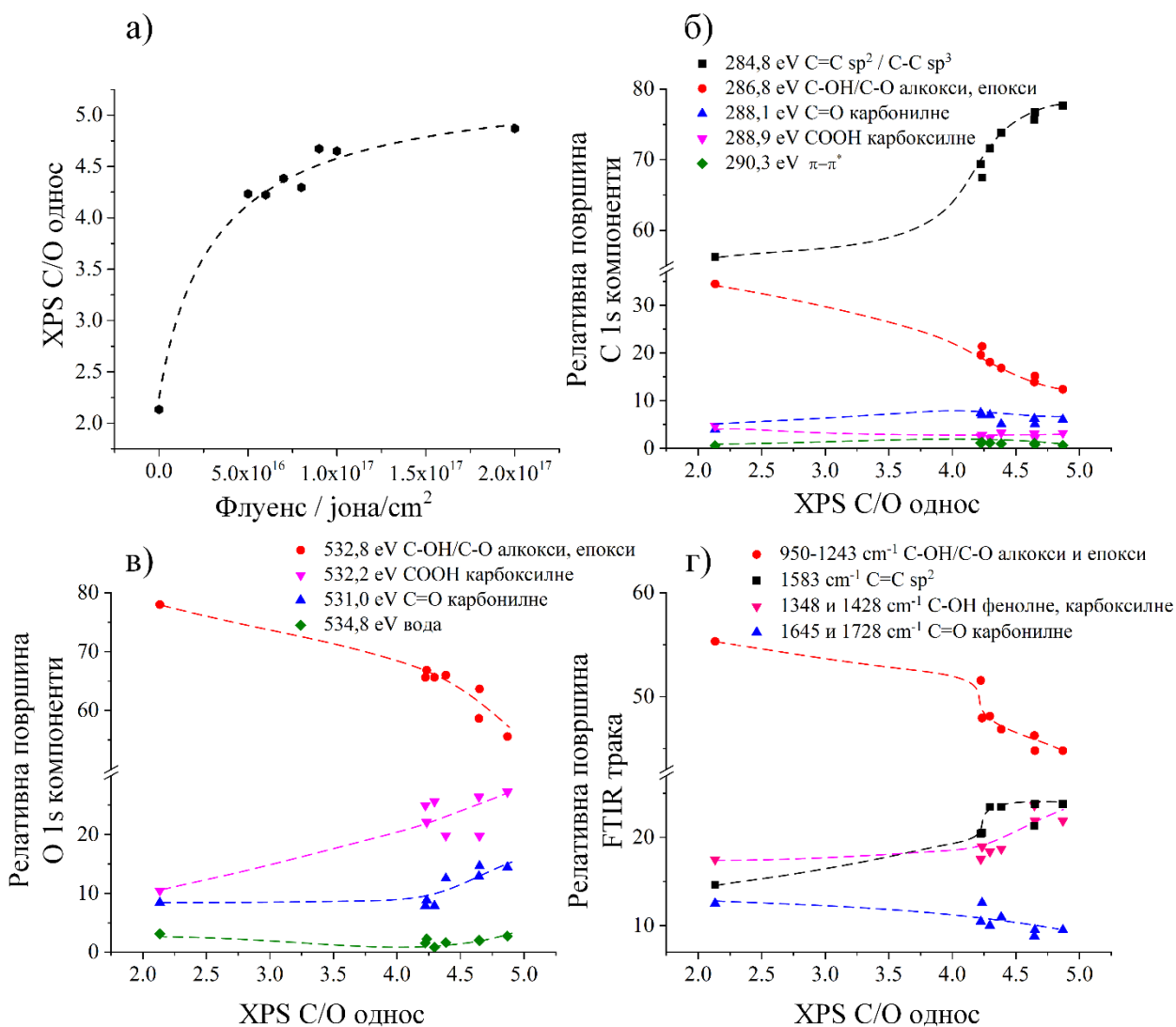
4.2.1.3. Површинска хемија озраченог ГО

С 1s и О 1s *XPS* спектри високе резолуције и деконволуирани *ATR-FTIR* спектри озрачених узорка, у којима су пикови и траке приписани различитим везама кисеоничних функционалних група ГО омогућили су праћење утицаја озрачивања јонским снопом на појединачне функционалне групе. Додатне информације дали су прегледни *XPS* спектри озрачених узорка (слика 41) из којих је добијен однос угљеника и кисеоника C/O као показатељ редукције материјала.



Слика 41. – Прегледни XPS спектри почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV

Зависност C/O односа од флуенса показује редукцију материјала (пораст вредности C/O) са повећањем флуенса што је јасан показатељ делимичне редукције ГО при јонском озрачивању (слика 42 а). Зависност релативне површине деконволуираних пикова у C 1s и O 1s спектрима, као и трака у ATR-FTIR спектрима, од степена редукције исказаним C/O односом може помоћи приписивању пикова и трака одређеним функционалним групама као и у објашњавању промена и десорпције ових група (слика 42 б-г). Потребно је нагласити да је C/O однос због природе интеракција јон-материја зависан од дубине узорка, што може бити узрок одређених разлика између резултата добијених различитим методама [55].



Слика 42. – а) C/O однос добијен из прегледних XPS спектра у зависности од флуенса озрачивања, б) релативна површина пикова C 1s спектра, в) релативна површина пикова O 1s спектра и г) релативна површина FTIR трака у зависности од степена редукције (C/O односа) за ГО озрачен јонским сноповима водоника енергије 15 keV

ATR-FTIR траке на 950, 1045 и 1243 cm⁻¹ се уобичајено приписују C-O/C-OH везама фенолних, етарских, хидроксилних и епокси група (при чему се последње две карактеристично налазе на базалној равни ГО [32] и имају највећи удео у површинској хемији [11]). Слично томе, C 1s пик на 286,8 eV и O 1s пик на 532,8 eV се приписују истим групама. Може се приметити да релативне површине C 1s и O 1s пикова ових група (слика 42 б и в) као и њихових ATR-FTIR трака (слика 42 г) показују сличне опадајуће зависности са повишењем степена редукције тј. са повећањем C/O односа. Овај резултат показује да се са повећаним флуенсом и повећаном редукцијом, највећим делом отклањају алкокси и епокси групе са базалне равни ГО. Ова опажања су у сагласности са теоријским прорачунима Лоба (*Lobo*) и сарадника који су показали да су везе ових група са матриksom ГО најлакше за раскидање [157]. Уколико ближе испитамо тренд алкокси и епокси група добијен XPS методом можемо приметити монотono повећање док је у случају ATR-FTIR технике ова зависност степенаста (слика 42 б-г). Ова појава се може објаснити различитим дубинама узорковања XPS (~10 nm, где највећи део информација потиче од првих 2-3 nm ГО) и ATR-FTIR методе (~неколико μm) [158, 159]. Познато је у литератури да је декомпозиција кисеоничних група у највишим слојевима повећана у односу на дубље делове редукованог материјала [55]. Додатно, различите зависности ATR-FTIR и XPS резултата могу потицати од различитих физичких процеса у

горњим и дубинским деловима ГО озраченог јонским сноповима. У литератури је познато да су јони са већим уделом електронских губитака енергије погоднији за редукацију ГО [55], услед чега се највероватније највиши делови материјала, при интеракцији са којима су електронски губици доминантни, лакше редукују од остатка материјала.

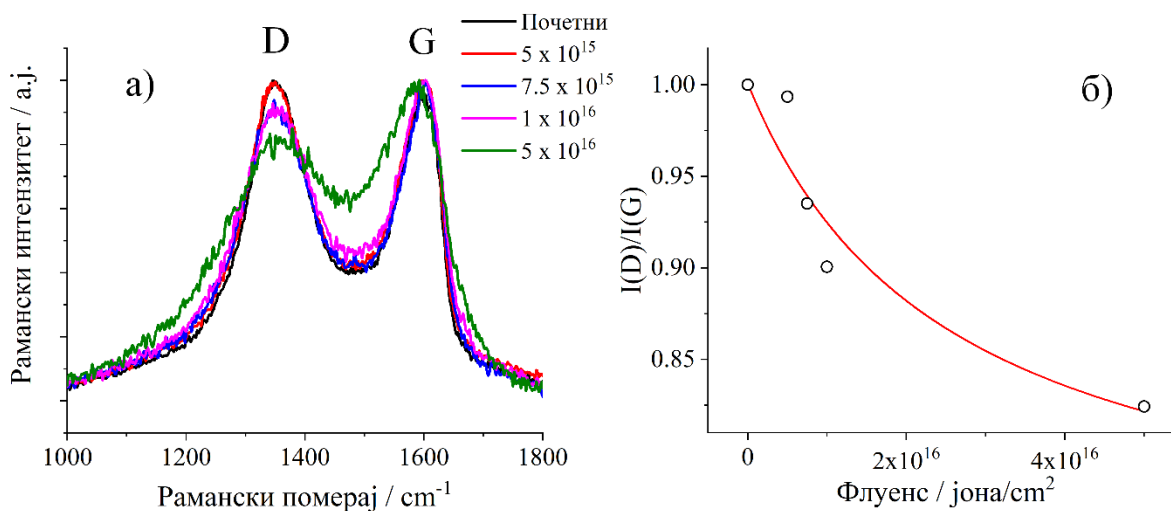
ATR-FTIR трака на 1583 cm^{-1} као и C 1s пик на $284,8\text{ eV}$ потичу од sp^2 мреже C=C веза код ГО. Обе методе показују степенаст пораст удела ових веза са повећањем флуенса. Овај резултат је последица уклањања функционалних група са базалне равни ГО, услед чега долази до обнављања sp^2 региона. Промена релативних површина пикова и трака је израженија у случају *XPS* методе што се може повезати са већим степеном редукације површинских слојева. Такође се мора узети у обзир и допринос немодификованог дела узорка у *ATR-FTIR* спектру.

Релативна површина O 1s пикова на $532,2\text{ eV}$ као и збир релативних површина *ATR-FTIR* трака на 1348 и 1428 cm^{-1} показују сличну зависност са повећањем C/O односа (слика 42. в и г). Ови пикови и траке се могу приписати вибрацијама C-OH веза на ивицама слоја и то од фенолних, етарских и карбоксилних група. Привидан раст удела ових група може потицати од смањења удела алкокси и епокси група које имају већи допринос у површинској хемији ГО. Поред тога, формирање дефеката у базалној равни, које је карактеристично за озрачивање јонским снопом, такође може довести до повећања удела фенолних, етарских и карбоксилних ивичних група. Повећање релативног удела ових група са повећаном редукацијом ГО је у складу са већом стабилношћу ових група према јонском озрачивању у поређењу са групама базалне равни [157]. C 1s пик на $288,9\text{ eV}$ се такође приписује COOH групама међутим услед малог удела овог пика у укупном C 1s спектру, његов тренд се чини константним.

C 1s пик на $288,1\text{ eV}$ као и O 1s пик на $531,0\text{ eV}$ се приписују C=O вези карбонилне, кетонске и хинонске групе (слика 42 б и в). Зависности оба ова пика показују благи пораст са порастом C/O односа што се још једном може објаснити већом стабилношћу ових група ка јонском озрачивању у поређењу са групама базалне равни. Са друге стране, збир површина *ATR-FTIR* трака на 1645 и 1728 cm^{-1} , које су обе приписане C=O вибрацијама, показују благи пад са повећаном редукацијом материјала (слика 42 г). Овај ефекат може потицати од различите дубине узорковања две методе и различитих процеса који се дешавају на површини и у дубљим деловима узорка. При томе јони водоника који пролазе кроз узорак и бивају неутрализовани до атома могу вероватно бити укључени у редукацију карбонилних група у дубини узорка, услед чега се може приметити благи пад удела ових група путем *ATR-FTIR* методе.

4.2.1.4. Структурна својства озраченог ГО

Раманска спектроскопија представља устаљену методу за испитивање структурних својстава ГО при чему се Раманске траке могу јасно повезати са бројем дефеката, површинском хемијом као и величином sp^2 домена [11]. У спектру почетног и озраченог ГО могу се приметити карактеристичне траке на 1350 cm^{-1} (D трака) и на око 1580 cm^{-1} (G трака) (слика 43). G трака је повезана у литератури са савршеним графенским слојем без дефеката [141, 160, 161]. D трака која се обично назива и трака дефеката је карактеристика неуређеног графенског слоја при чему је њен интензитет пропорционалан концентрацији дефеката [161-163]. Са повећањем концентрације дефеката долази до смањења величине sp^2 домена и већег удела ивица што доводи до ширења D траке.



Слика 43. – а) Крактеристични део Раманског спектра почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV, б) однос интензитета D и G Раманске траке у зависности од флуенса озрачивања

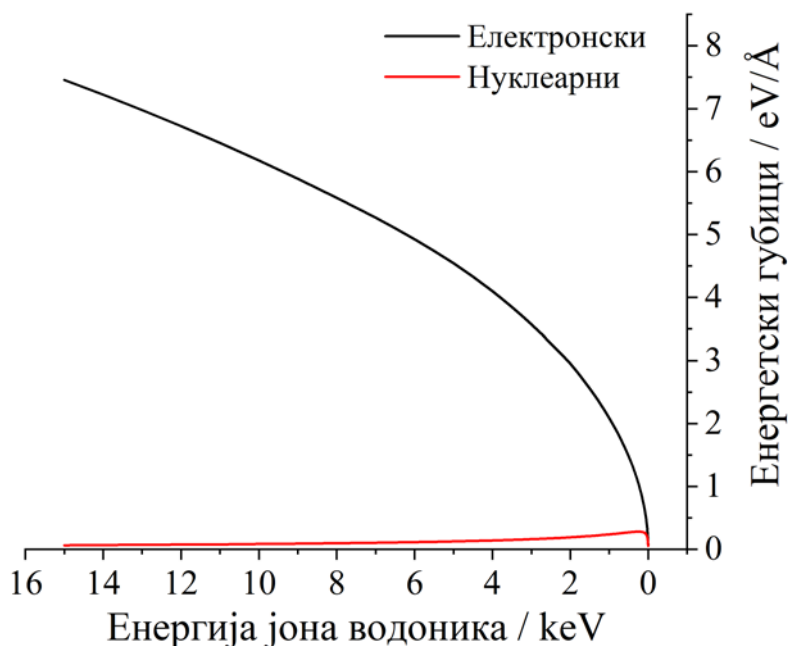
Рамански спектри озраченог ГО показују промене са повећањем флуенса (слика 43 а). Може се приметити постепено ширење и пад интензитета D траке што је, као што је већ речено, повезано са већим бројем дефеката који се уводи у структуру. У литератури се параметри трака Раманског спектра користе за детаљно описивање промена структуре при чему се структурне промене карактеришу променама позиције G траке, односом интензитета D и G траке као и ширинама трака [164]. У случају озраченог ГО, са повећањем флуенса се позиција G траке помера са око 1600 на 1580 cm^{-1} уз приметно ширење траке. Однос интензитета $I(D)/I(G)$ се такође смањује до вредности од 0,83 за флуенс од 5×10^{16} јона/ cm^2 што се на основу литературе може повезати са увођењем sp^3 дефеката у идеални графен [164]. Уколико се погледа зависност $I(D)/I(G)$ од флуенса може се приметити да је постепеним повећањем флуенса могућа контрола броја дефеката уведених у структуру (слика 43 б). При томе је у случају малих флуенаса, до 1×10^{16} јона/ cm^2 , промена структуре минимална док при флуенсима од 5×10^{16} јона/ cm^2 долази до значајне аморфизације ГО.

Поређењем резултата Раманске спектроскопије и анализе површинске хемије озраченог ГО може се пронаћи веза између уклањања тј. редукције одређених функционалних група и промене структуре материјала. Анализом површинске хемије примећено је да се функционалне групе које се налазе на базалној равни ГО (алкокси и епокси) најлакше отклањају приликом озрачивања јонским снопом. Повећање броја дефеката примећено Раманском спектроскопијом при озрачивању јасно указује да са процесом формирања дефеката истовремено долази до десорпције алкокси и епокси група. Додатно, увођење дефеката у структуру се може повезати и са повећањем удела фенолних, етарских и карбоксилних ивичних група. Наиме, настали дефекти представљају незасићена места на ГО на којима долази до трансформације функционалних група базалне равни и стварања већег удела ивичних функционалних група. Овакви резултати су примећени у истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији где је у случају термички третираног ГО, на вишим температурама дошло до структурних промена и трансформације дела група у фенолне групе [11].

4.2.1.5. *iTS* и *SRIM* прорачуни

У циљу бољег разумевања ефеката којима озрачивање јонским снопом мења површинску хемију и структуру ГО, спроведени су *iTS* прорачуни. При проласку убрзаног јона кроз материјал, јон губи енергију путем узастопних судара са електронима и језгрима мете. Кинетичка енергија јона диктира начин преноса енергије јон-мета. Јони високих енергија губе енергију примарно приликом нееластичних судара са електронима. Како јони губе

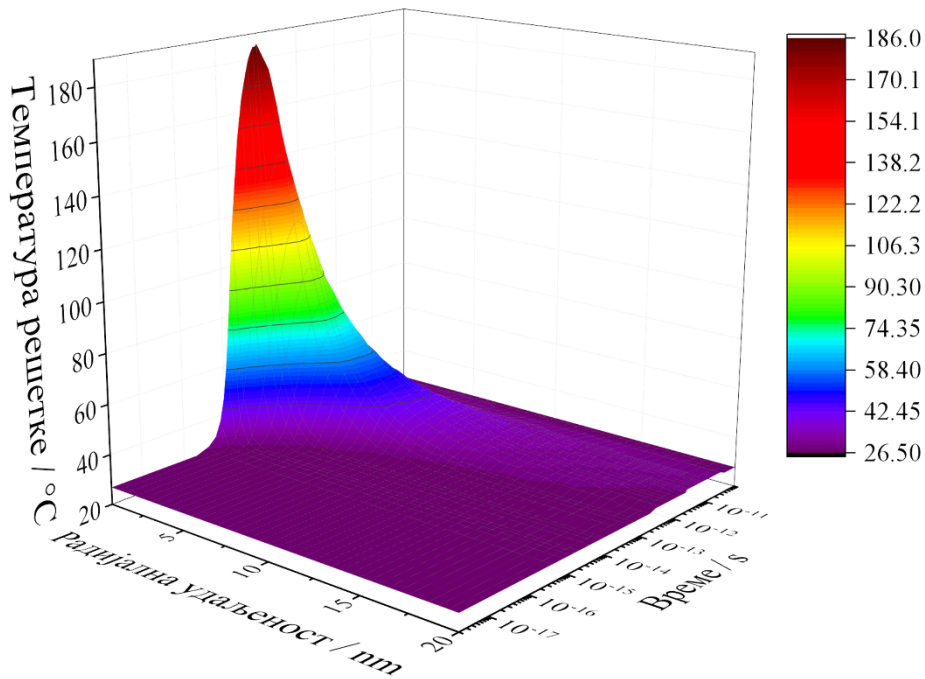
енергију, вероватноћа судара језгара и нуклеарног губитка енергије се значајно повећава. *SRIM* прорачуни спроведени за случај интеракције јона водоника са ГО показују да су електронски губици увек доминантни (слика 44).



Слика 44. – *SRIM* прорачуни енергетских губитака при интеракцији јона водоника са ГО

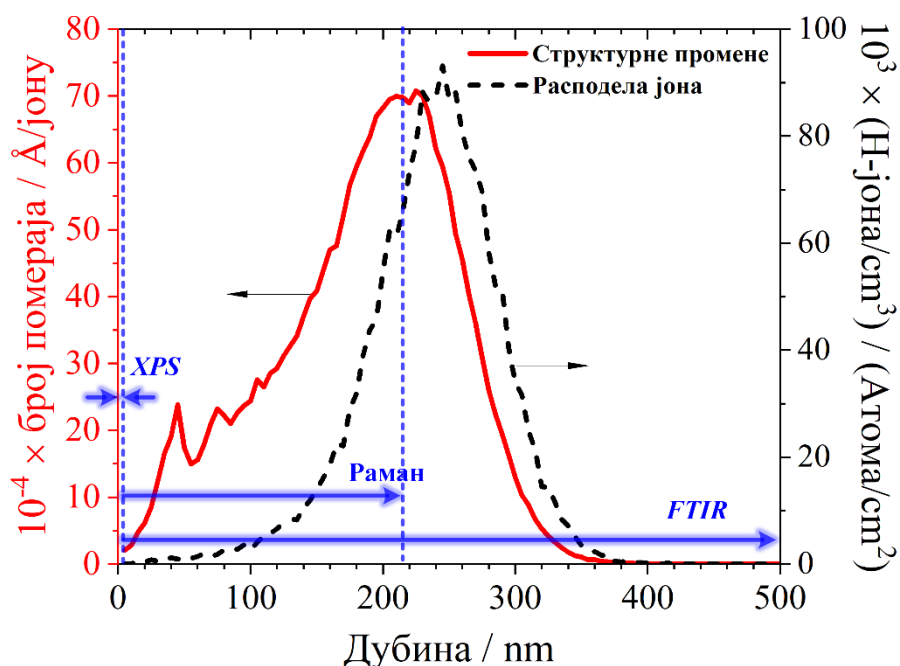
Структурне промене и увођења дефеката се често карактерише одређеним минималним вредностима електронског губитка (S_e) енергије, изнад којих се неометано могу дешавати. У случају ГО, за јоне са довољно високим S_e вредностима очекивано је стварање структурних промена и дефункционализација С атома у трагу јона [91, 165]. За јоне са нижим вредностима електронских губитака, нарушавање структуре услед електронских интеракција је умањено док се само дефункционализација може дешавати. Очекивани праг S_e вредности за формирање дефеката је по литератури око $0,5 \text{ keV}/\text{Å}$ док је ова вредност за уређивање структуре око $40 \text{ eV}/\text{Å}$ [53, 165]. У случају јона водоника енергије 15 keV , *SRIM* прорачуни показују S_e вредности од око $7,5 \text{ eV}/\text{Å}$ (слика 44) што је значајно ниже од прага за формирање дефеката и дефункционализацију ГО због чега је вероватно да примећени ефекти већински потичу од нуклеарних интеракција.

iTS прорачуни као резултат дају временску расподелу тренутних температура које се постижу при проласку јона водоника кроз ГО тј. при формирању термичког трага (слика 45). Резултати показују да се одмах након проласка јона (10^{-16} s), температура електронског подсистема повећава нагло са максимумом на $\sim 7000 \text{ K}$ на 10^{-15} s , након чега пада до собне температуре у времену од 10^{-13} s (није приказано). Услед електрон-фонон спрезања, пораст температуре решетке почиње на 10^{-15} s при чему достиже максимум од око 190 °C на 10^{-14} s након чега се хлади до собне температуре до 10^{-11} s (слика 45). Значајан пад температуре са радијалном удаљеношћу од центра је такође евидентан. Максимална температура од $\sim 190 \text{ °C}$ се врло брзо снижава што показује да сам термички траг који потиче од електронских губитака енергије није довољан за потпуну дефункционализацију ГО. Наш претходни рад је показао да је за десорпцију алкокси и епокси група са ГО потребна температура од око 220 °C док је за остале функционалне групе потребна виша температура [11]. На основу ових резултата се може закључити да електронске интеракције могу допринети у одређеној мери десорпцији алкокси и епокси група а да остатку структурних и промена површинске хемије на озраченом ГО вероватно доприносе и нуклеарни губици.



Слика 45. – Временска расподела температуре решетке наспрам радијалне удаљеност од центра јонског трага у ГО

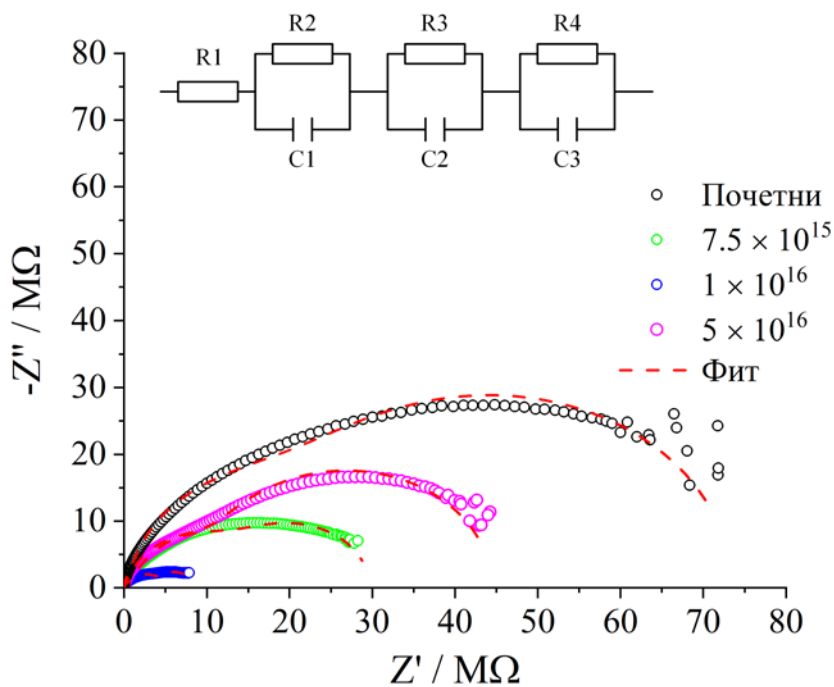
Да би се додатно разумели ефекти озрачивања и оцениле промене које се могу видети различитим методама, *SRIM* прорачуни су упоређени са литературним подацима о дубини „узорковања“ метода. Прорачуни показују да је предвиђен дomet јона водоника око 350 nm док се профил уведене штете налази ближе површини узорка (слика 46). Са друге стране, *XPS* метода анализира регион врло близу површине, уз то да већи део информација долази из неколико првих атомских слојева [166]. Дубина анализе Раманске спектроскопије зависи од апсорпционог коефицијента коришћеног ласерског зрачења, који по литератури за случај ласера од 532 nm износи $4,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [167]. На основу ове вредности предвиђена дубина анализе је око 245 nm што показује да се већина модификованог слоја анализира овом методом (слика 46). Дубина *ATR-FTIR* анализе зависи од таласне дужине извора, индекса преламања коришћеног кристала као и упадног угла. Уобичајено се тврди да ова метода анализира од 0,5 до 2 μm [159] одакле се може закључити да *ATR-FTIR* сигнал садржи информацију из целог озраченог слоја као и дела неозраченог узорка. Ови резултати потврђују пређашње тврдње да се ефекти озрачивања који се разликују за површину и дубину узорка могу раздвојити поређењем резултата примењених метода.



Слика 46. – Дубинска расподела јона и профила структурних промена добијених *SRIM* прорачунима као и дубине „узорковања“ различитих метода коришћених у анализи ГО папира

4.2.1.6. Електрична својства озраченог ГО

Претходни резултати показују да озрачивање јонским снопом има значајан утицај на површинску хемију и структуру ГО. Познато је да ова својства одређују могућност примене материјала у електрохемијским изворима енергије [11]. Стога је утицај озрачивања јонским снопом на електрична својства ГО испитан методом електрохемијске импедансне спектроскопије у чврстом стању (*EIS*). Слика 47 показује Никвистове (*Nyquist*) дијаграме почетног и озраченог ГО. У литератури је познато да у случају електрода базираних на танким филмовима, еквивалентно коло састављено од серије *Voigt* елемената може бити коришћено за апроксимацију *EIS* резултата [168]. Услов за ову апроксимацију је слагање резултата мерења са *Kramers-Kronig* релацијама [169, 170]. Овај услов је проверен за почетни ГО коришћењем *IviumSoft* софтвера за електрохемијска мерења и обраду података при чему је уочено добро слагање експерименталних података и фита предвиђеног *Kramers-Kronig* релацијама. На основу ових резултата се еквивалентно коло коришћено за анализу Никвистових дијаграма састојало од три серијски везана *Voigt* елемента заједно са серијски везаним отпорником који представља отпор апаратуре (слика 47).



Слика 47. – Никвистови дијаграми почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV заједно са шемом еквивалентног кола и одговарајућим фитом

Сваки од коришћених *Voigt* елемената представља отпор преносу наелектрисања на границама узорка као и кроз узорак. Параметри фита и добијене вредности отпорности и капацитивности у колу приказани су у табели 3. Анализом добијених резултата може се приметити да су вредности отпорности почетног ГО врло велике (реда $M\Omega$) што се може повезати са великим степеном оксидације графенског слоја при чему епокси и алкокси групе нарушавају π коњугацију и смањују проводљивост материјала. Сличне вредности импедансе су примећене у литератури у случају нанослојева ГО добијених Хамеровом методом [171]. Такође се може приметити да су вредности капацитивности реда nF што такође потиче од високог садржаја кисеоничних функционалних група ГО.

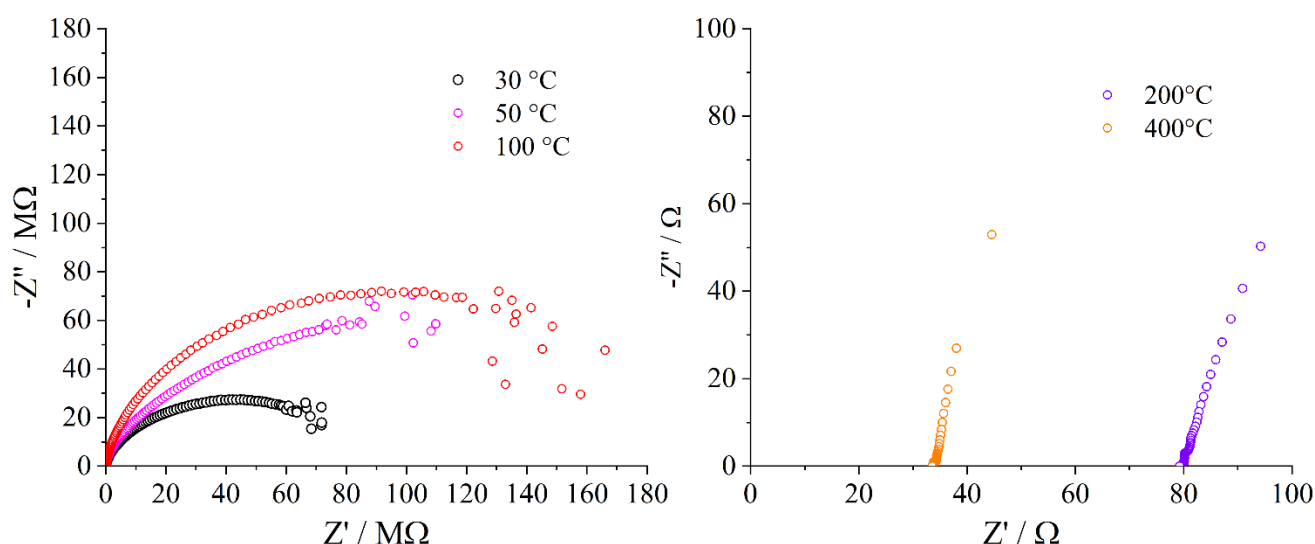
Табела 3. – Параметри фита Никвистових дијаграма ГО и ГО озраченог јонским сноповима водоника енергије 15 keV

Узорак	R1 / Ω	R2 / $M\Omega$	R3 / $M\Omega$	R4 / $M\Omega$	C1 / nF	C2 / nF	C3 / nF
ГО	540	52,2	20,2	1,0	18,4	6,2	9,4
почетни	$\pm 33 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 4 \%$	$\pm 8 \%$	$\pm 4 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 3 \%$
$7,5 \times 10^{15}$	46700	16,1	11,6	1,9	56,4	10,0	6,0
	$\pm 14 \%$	$\pm 3 \%$	$\pm 3 \%$	$\pm 5 \%$	$\pm 6 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 2 \%$
1×10^{16}	643	4,3	3,4	0,72	135	10,2	5,2
	$\pm 43 \%$	$\pm 3 \%$	$\pm 3 \%$	$\pm 6 \%$	$\pm 6 \%$	$\pm 4 \%$	$\pm 2 \%$
5×10^{16}	632	33,6	9,9	0,88	22,9	5,7	7,4
	$\pm 31 \%$	$\pm 1 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 9 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 2 \%$	$\pm 3 \%$

Никвистови дијаграми озрачених узорка показују нижу импедансу од почетног ГО. И ове криве су апроксимирани истим еквивалентним колом као у случају почетног ГО уз то да су са повећањем флуенса све мања слагања са *Kramers-Kronig* релацијама. Ово показује да озрачивање јонским снопом уводи додатне елементе који усложњавају еквивалентно коло. Ипак, Никвистови дијаграму су показали солидно слагање са примењеним фитом (табела 3).

Параметри фита показују да озрачивање јонским снопом флуенсима до 1×10^{16} јона/cm² изазива смањење вредности отпорности у колу. Ово се може повезати са већ примећеним уклањањем алкокси и епокси група са базалне равни што побољшава проводљивост материјала (слика 42). Додатно, вредност отпора C1 расте са порастом флуенса што вероватно потиче од капацитета озраченог слоја. Са даљим порастом флуенса примећује се поновни пораст отпорности и пад капацитивности озраченог слоја (слика 47 и табела 3). Овај резултат је у сагласности са резултатима структурне карактеризације ових узорака Раманском спектроскопијом (слика 43). Рамански спектри показују благу структурну модификацију узорака озрачених са флуенсима до 1×10^{16} јона/cm² што је у сагласности са десорпцијом функционалних група. У случају узорка озраченог са 5×10^{16} јона/cm², Рамански спектри као и I(D)/I(G) однос показују пораст броја дефеката у озраченој структури. Код ГО термички третираног на вишим температурама примећено је увођење дефеката насталих кидањем графенских слојева услед десорпције функционалних група што је неповољно утицало на проводљивост материјала и способност складиштења наелектрисања [11]. У случају озраченог ГО дефекти настају интеракцијом јона са слојевима ГО што такође доводи до нарушавања проводљивости материјала.

У циљу повезивања физичких ефеката озрачивања јонским снопом ГО са примећеним променама електричних својстава материјала, *EIS* експерименти су спроведени и у случају ГО термички третираног на различитим температурама (слика 48). Никвистови дијаграми узорака термички третираних до 100 °C показују повећање импедансе са повећањем температуре. Једини физички ефекат који се дешава на овим температурама представља испаравање воде одакле се може рећи да вода има директну улогу у преносу наелектрисања код *EIS* мерења у чврстом стању. Никвистови дијаграми узорака термички третираних у аргону на 200 и 400 °C показују различито понашање ових материјала (вертикалан раст негативне вредности имагинарног дела импедансе) карактеристично за класичне кондензаторе [172], као и значајно мање вредности отпорности. Познато је да термички третман ГО на овим температурама изазива десорпцију функционалних група са базалне равни ГО без увођења дефеката [11]. Ови ефекти имају позитиван утицај на проводљивост материјала где се из Никвистових дијаграма може видети пад отпорности са повећањем температуре тј. редукијом одн. уклањањем кисеоничних група.



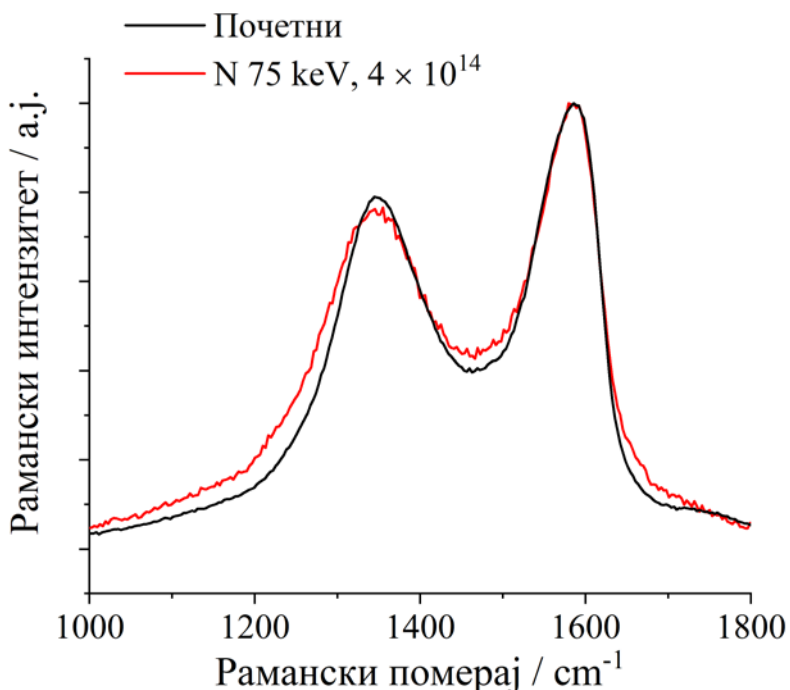
Слика 48. – Никвистови дијаграми термички третираног ГО

Уколико упоредимо Никвистове дијаграме озраченог и термички третираног ГО добијамо детаљнији увид у ефекте озрачивања јонским снопом. Термички третман на температурама до 100 °C изазива пораст импедансе материјала што није примећено код озрачених узорака. Такође може се рећи да се потпуна десорпција функционалних група код

озрачених узорака није десила будући да узорци третирани на 200 и 400 °C показују значајно мање отпорности и понашање слично класичним кондензаторима. Ови резултати су у сагласности са резултатима *iTS* прорачуна који су показали само локално и краткотрајно загревање решетке ГО до око 190 °C што није довело до потпуног уклањања површинских група. Додатно, резултати показују да су ефекти озрачивања јонским снопом комплекснији од ефеката термичког третмана и да вероватно представљају збирни ефекат нуклеарних и електронских губитака.

4.2.1.7. Галваностатско пуњење-пражњење ГО озраченог јонским сноповима азота енергије 75 keV

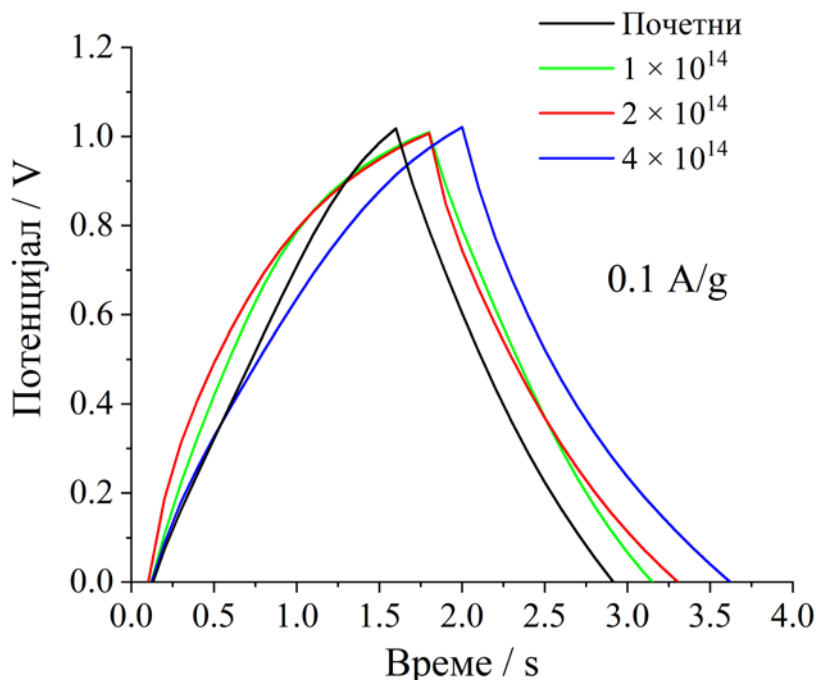
У досадашњем делу рада показано је да озрачивање јонима водоника утиче на површинску хемију, структуру и електрична својства материјала као и да степен промена зависи од флуенса. Поменути својства имају велики утицај на примену материјала у електрохемијским суперкондензаторима па су стога спроведени експерименти галваностатског пуњења и пражњења на почетним и озраченим узорцима као електродама у двоелектродној ћелији (симетрични суперкондензатор). Због доступности јонских снопова за ове експерименте су коришћени јони азота енергије 75 keV при чему је флуенс подешен тако да ниво уведених промена буде еквивалентан променама уведеним јонима водоника. Као жељени флуенс водоником означен је флуенс од 1×10^{16} јона/cm² при којем је показано да су уведене структурне промене најпогодније за електрична својства материјала (слика 43). *SRIM* прорачуни су показали да се еквивалентне *DPA* вредности добијају са флуенсима азота до 4×10^{14} јона/cm² па су за експерименте коришћени флуенси од 1×10^{14} , 2×10^{14} и 4×10^{14} јона/cm². Провера ове претпоставке извршена је анализом озраченог ГО методом Раманске спектроскопије (слика 49). Поређењем Раманског спектра почетног ГО и ГО озраченог азотом са највећим флуенсом може се приметити да је структурна промена у рангу оне унете у случају узорка озраченог водоником 1×10^{16} јона/cm² (слика 43 и слика 49).



Слика 49. – Рамански спектар почетног ГО и ГО озраченог јонским снопом азота енергије 75 keV

Криве галваностатског пуњења и пражњења при густини струје од 0,1 А/g почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима азота приказане су на слици 50. Криве показују облик

карактеристичан за електрохемијске суперкондензаторе. Ипак, може се приметити да су у случају почетног ГО, времена пуњења и пражњења врло ниска (реда неколико секунди) што даје капацитивност једне електроде мању од 1 F/g. Озрачивање јонским сноповима азота изазива врло благо побољшање капацитивности материјала, међутим и даље вредности остају врло ниске (~0.8 F/g).



Слика 50. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима азота енергије 75 keV

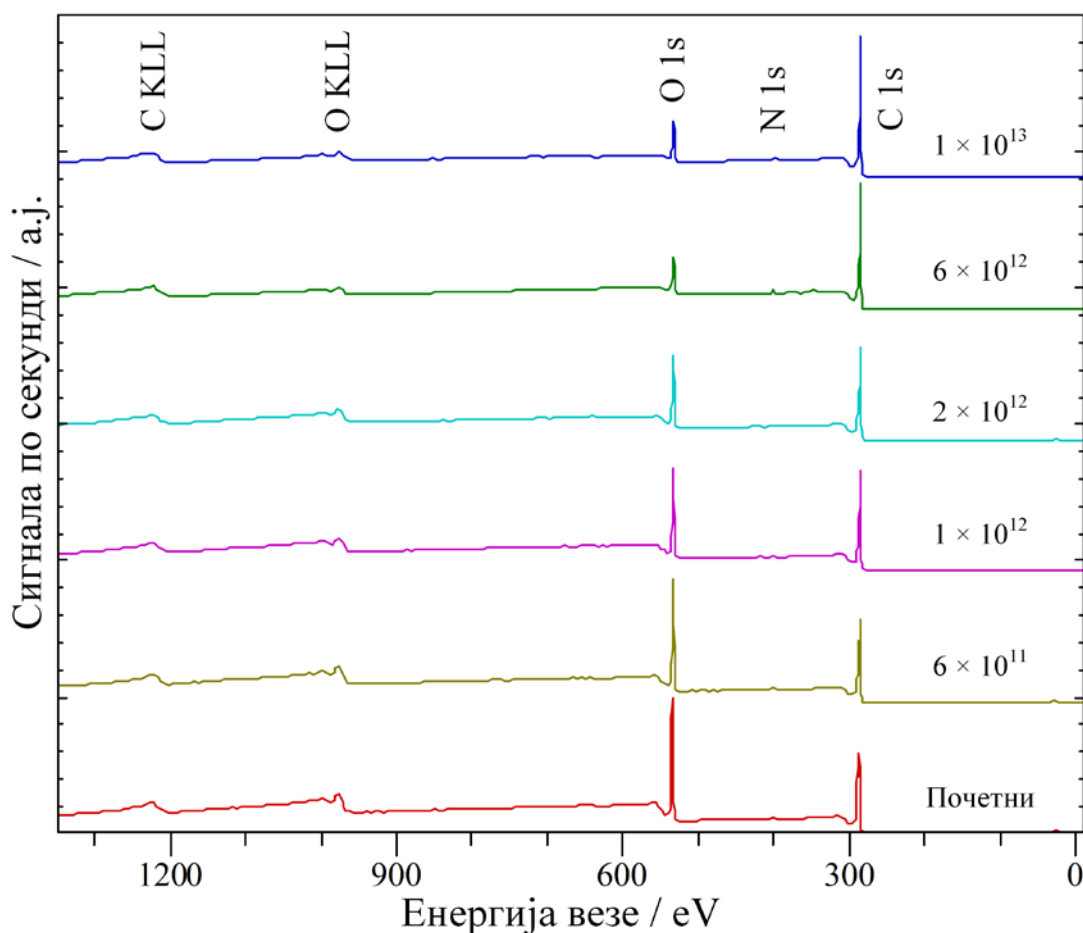
Разлог за овако минимална побољшања капацитивности можемо наћи у дубини модификације узорка јонским сноповима средњих енергија. Наиме, *SRIM* прорачуни су показали да је дубина продирања јона енергија реда keV неколико стотина нанометара (слика 46). Узорци испитани у двоелектродној ћелији имају дебљину од приближно 7 μm при чему се може закључити да највећи део испираног узорка није озрачен и да блага побољшања вероватно потичу од озраченог дела узорка. Мале вредности капацитета су сагласне са резултатима анализе електричних својстава материјала које су показале велике отпорности почетног и озраченог ГО (слика 47 и табела 3).

4.2.2. Озрачивање ГО јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

4.2.2.1. Површинска хемија

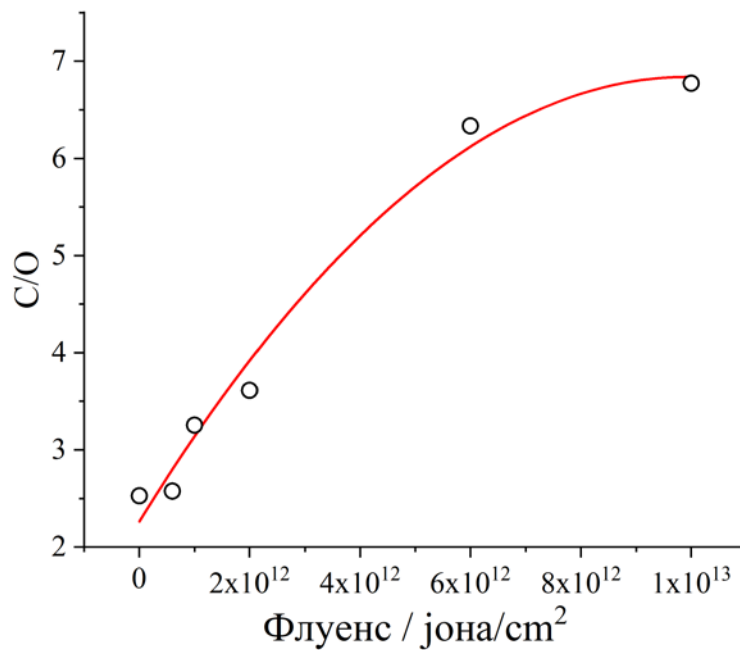
У претходном делу рада постављена је јасна корелација између површинске хемије, структуре, електричних и ефеката озрачивања јонским снопом. На основу промена електричних својстава као и применљивости материјала у електрохемијским суперкондензаторима закључено је да су промене остварене јонским сноповима средњих енергија погодне за циљану примену али да је дубина модификације премала за потпуно испољавање ефеката. Стога је у наставку истраживања ГО озрачен јонским сноповима ксенона енергија 150 MeV у циљу модификације целокупне запремине материјала. *SRIM* прорачуни су заиста показали да је домет ових јона далеко већи од саме дебљине материјала (~7 μm) као и да је пренос енергије кроз материјал путем електронских губитака константан са дубином материјала.

У ову сврху коришћен је ГО синтетисан истом методом али са прекурсором природног графита *TIMREX PP 44* (*Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd.*). Различит прекурсор је у овом случају изабран јер је при његовој употреби примећен мањи степен оксидације крајњег ГО што олакшава делимичну редукцију материјала и повећава употребљивост у суперкондензаторима. Ово је и показано на основу прегледног XPS спектра почетног ГО који је показао однос C/O од 2,5 (слика 51), док је у случају ГО коришћеног при озрачивању јонским сноповима средњих енергија C/O однос био 2,1 (слика 41).



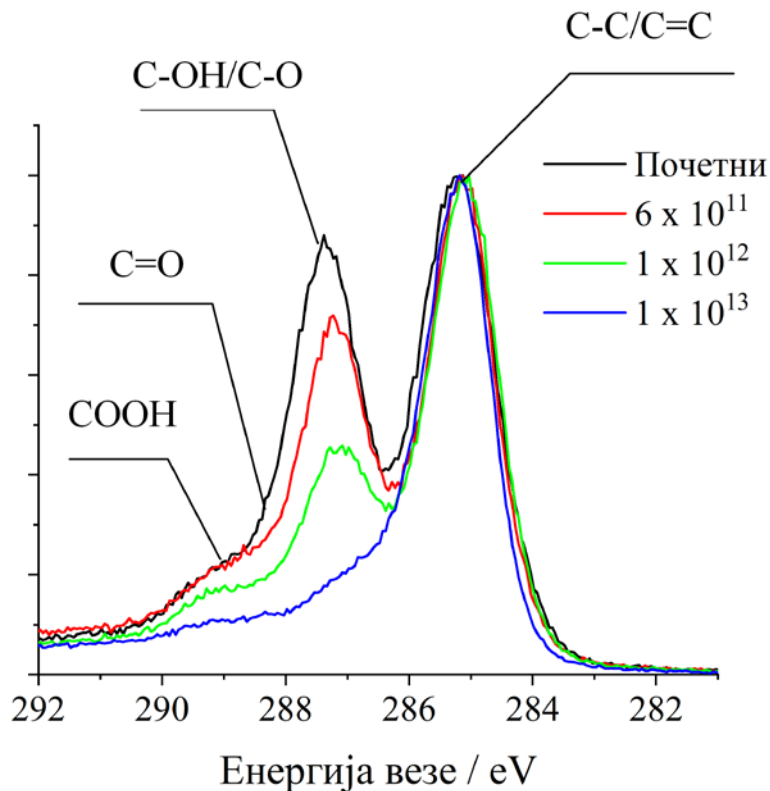
Слика 51. – Прегледни XPS спектри почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

ГО је нанет на металне дискове *drop cast* методом по истом поступку као за припрему узорка за експерименте галваностатског пуњења и пражњења (део 3.2.2) и озрачен јонским сноповима ксенона. Увид у промену површинске хемије након озрачивања добијен је из прегледних XPS спектра почетног и озраченог ГО (слика 51). Зависност C/O односа од флуенса показује да са повећањем флуенса долази до редукције ГО (слика 52). Поређењем степена редукције уведеног јонским сноповима водоника и ксенона може се приметити да јонски снопови ксенона изазивају већу редукцију материјала при датим условима (слика 42 и слика 52). Ово је и очекивано будући да, иако оба јона имају првенствено електронске губитке, јонски снап ксенона депонује много више енергије у структуру при чему су и термички и структурни ефекти сразмерно већи. Овакав ефекат је примећен у раду Олејничак (*Olejniczak*) и сарадника где су јони са вишим вредностима електронских губитака изазвали већи степен дефункционализације ГО [165].



Слика 52. – Зависност C/O односа од флуенса ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

Будући да су прегледни XPS спектри показали повећану редукцију ГО са повећањем флуенса, детаљнији увид у површинску хемију добијен је на основу C 1s спектра високе резолуције (слика 53). По угледу на дискусију из дела 4.2.1.1, видљиви пикови на C 1s спектру се могу приписати карактеристичним групама ГО: На 284,8 eV се налазе пикови од sp^2 C=C веза или конволуције ових веза C=C/C-C; пик на ~286,9 eV се приписује C-O везама фенолних, хидроксилих, етарских и епокси група; пик на 288,1 eV се приписује C=O везама у карбонилним, кетонским и хинонским групама док се пик на 288,9 eV приписује COOH везама из карбоксилних група, карбоксилних анхидрида и естарских група.

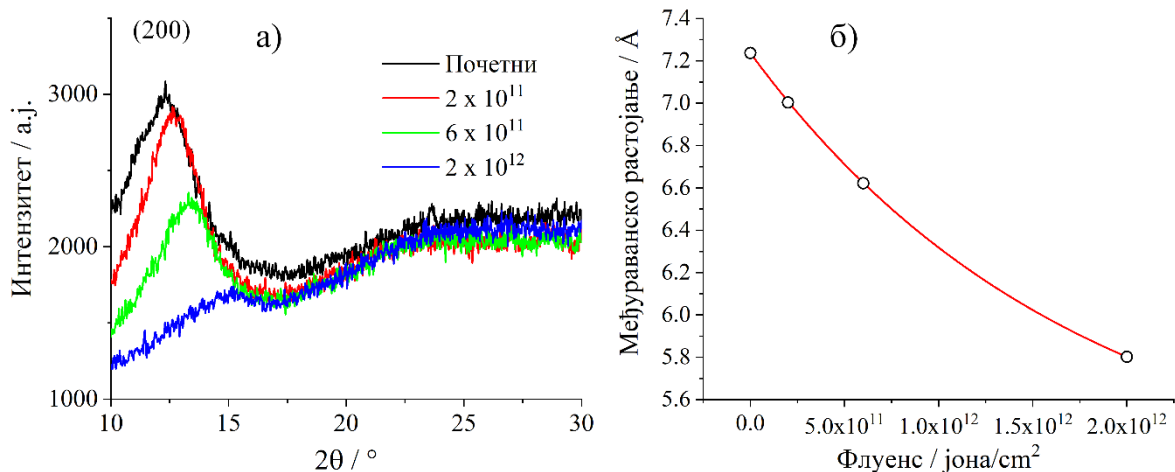


Слика 53. – XPS C 1s спектри почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

C 1s спектри ГО озраченог ксеноном показују смањење интензитета пикова повезаних са кисеоничним групама (слика 53). При томе се могу приметити одређене зависности. Пик на око 286,9 eV који потиче највећим делом од алкокси и епокси група базалне равни, показује снижење интензитета чак и при нижим флуенсима (6×10^{11} јона/cm²) док при највећем флуенсу може бити примећено готово потпуно одсуство овог пика. За разлику од њега, пикови који су повезани са C=O, COOH групама показују већу отпорност према озрачивању јонским сноповима јер при мањим флуенсима готово да нема промене интензитета пика. Тек се на флуенсима изнад 1×10^{11} јона/cm² може приметити смањење интензитета и ових пикова. Ово је у складу са већ дискутованом већом отпорношћу C=O група према озрачивању јонским сноповима у односу на групе базалне равни [157]. Може се закључити да је и у случају јонских снопова ксенона енергије 150 MeV, могућа селективна редукција ГО варирањем параметара озрачивања.

Десорпција алкокси и епокси група са базалне равни ГО повећава sp^2 карактер материјала. Ово својство је директно повезано са хидрофилношћу површине. Стога је степен редукције ГО озраченог јонским сноповима ксенона испитан путем мерења угла квашења материјала. У раду Пероци (*Perrozzi*) и сарадника пораст угла квашења различитих растварача показао је директну везу са порастом удела sp^2 веза као и са порастом температуре термичке редукције [173]. Анализа угла квашења ГО озраченог јонским сноповима ксенона показала је да се са повећањем флуенса повећава и угао квашења материјала и то од 49,1° за почетни ГО, преко 58,6° за узорак озрачен са 2×10^{11} јона/cm² до 65,0 за флуенс од 2×10^{12} јона/cm². Ово је јасан показатељ повећања удела sp^2 домена услед десорпције кисеоничних група.

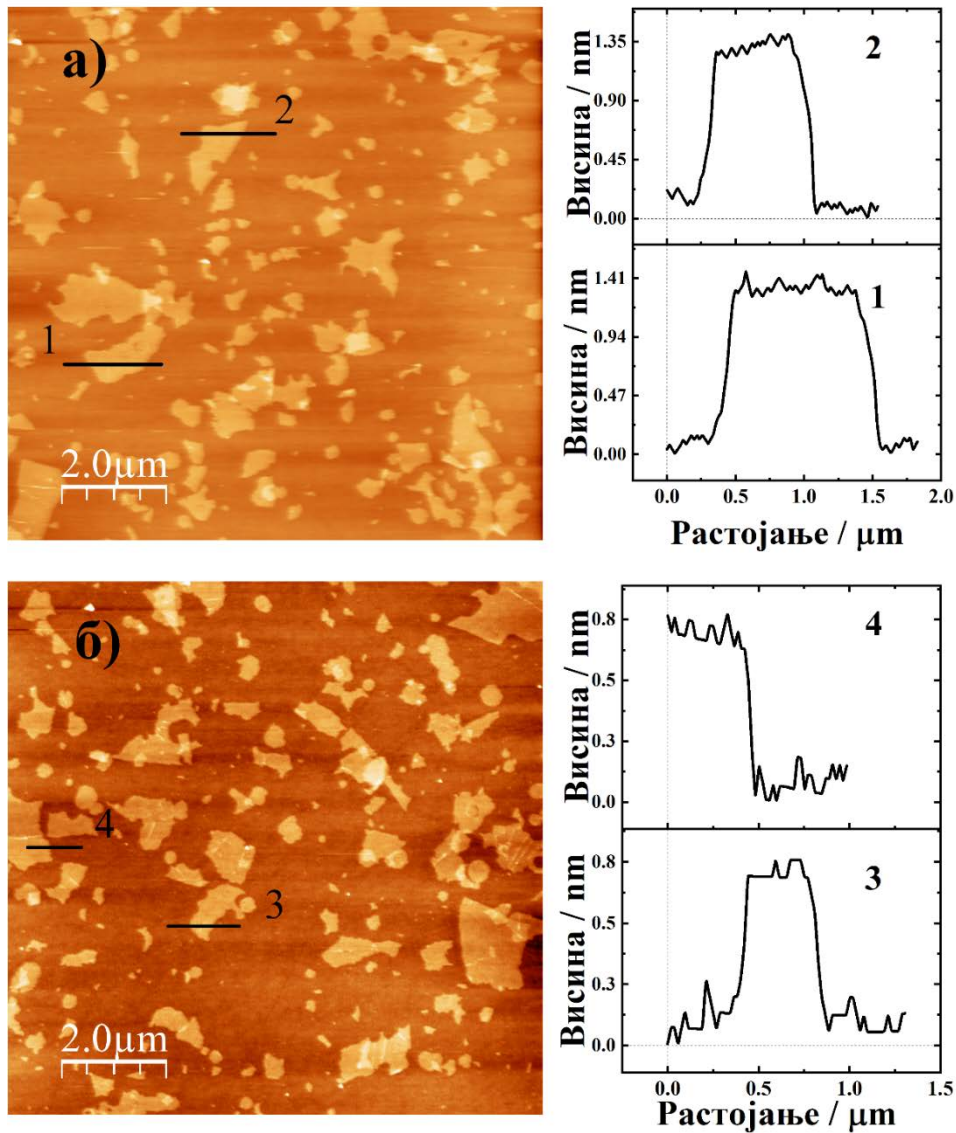
Познато је да редукција ГО изазива померање (200) дифракционог максимума карактеристичног за ГО ка вишим вредностима тј. изазива смањење растојања између слојева услед десорпције кисеоничних група [174, 175]. Због овога је XRD метода искоришћена за описивање степена редукције ГО (слика 54). Дифрактограм почетног ГО показује широк дифракциони максимум са центром на 12,2° вредности 2θ што је карактеристично за (200) дифракцију слојева ГО [11] (слика 54 а).



Слика 54. – а) XRD дифрактограми почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV, б) зависност међураванског растојања од флуенса

Дифрактограми ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV показују померање широког (200) максимума ка 2θ вишим вредностима (слика 54 а). Међураванско растојање показује експоненцијално опадање са повећањем флуенса (слика 54 б). Ова појава је карактеристична за редуковани ГО што је потврђено анализом дебљине слојева почетног ГО и термички редукованог на 300 °C у аргону (слика 55 а и б). AFM профили показују смањење дебљине слојева са 1,4 на 0,8 nm што одговара губитку функционалних група и адсорбоване воде.

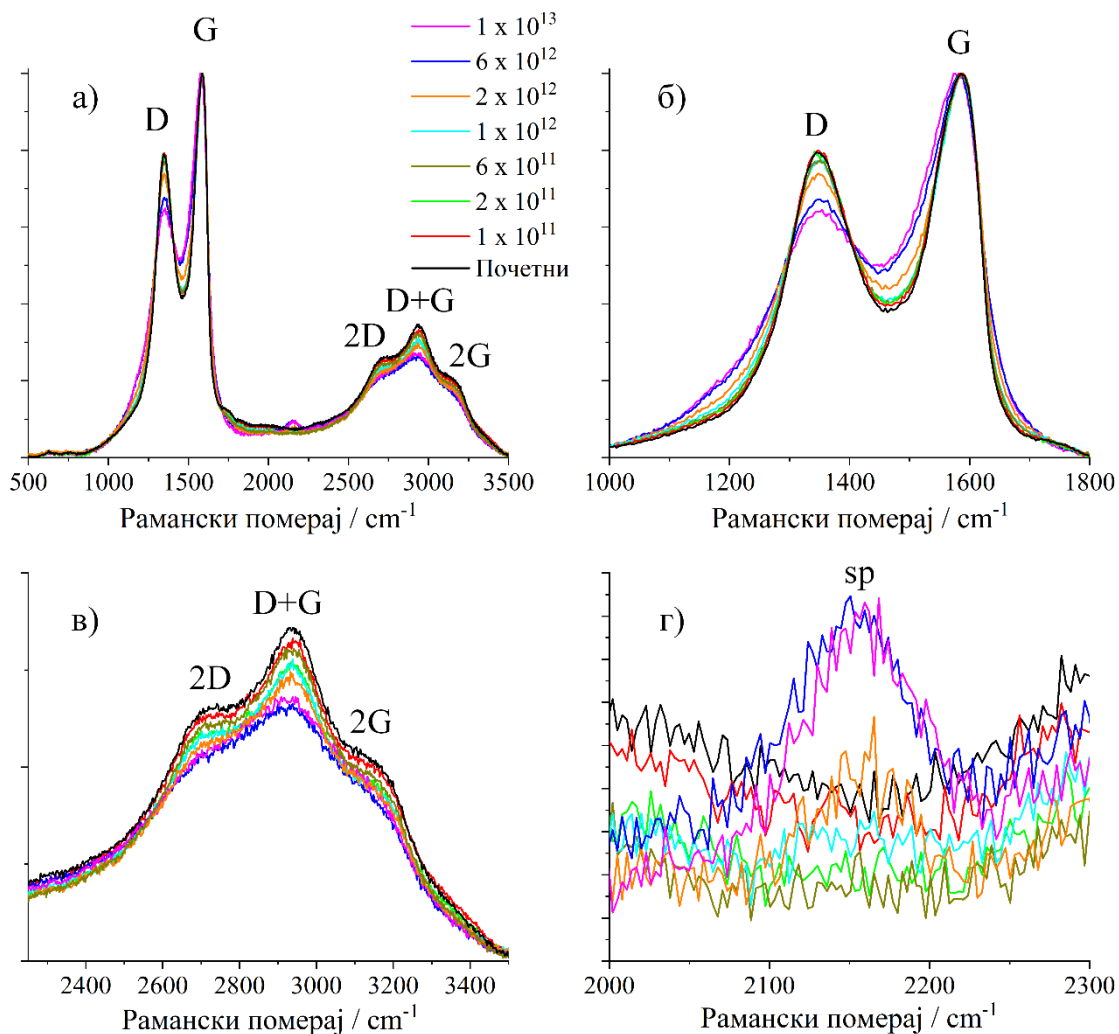
За разлику од прегледних XPS спектра који информацију о степену редукције дају за све примењене флуенсе, може се приметити да се интензитет (200) максимума драстично смањује са повећањем флуенса до 2×10^{12} јона/cm² што онемогућава анализу узорака озрачених већим флуенсом (слика 52 и слика 54 а). Изнад 2×10^{12} јона/cm² структурне промене преовладавају процес редукције манифестован смањењем растојања између равни па због већег броја дефеката долази до губитка дифракционог максимума.



Слика 55. – *AFM* слике а) почетног ГО и б) ГО термички третираног на 300 °С у аргону са припадајућим висинским профилима

4.2.2.2. Анализа Раманском спектроскопијом

Раманска спектроскопија је искоришћена и у случају ГО озраченог јонским сноповима ксенона за добијање информације о структурним променама и броју дефеката које јони уводе у материјал. Рамански спектар почетног ГО показује карактеристичне D и G траке које су у претходном делу приписане дефектима и савршеном графенском слоју (слика 56 а и б). Раманске траке другог реда у опсегу од 2300 до 3500 cm^{-1} такође носе информацију о структури ГО [175-177] (слика 56 а и в). 2D трака, која се у спектру почетног ГО може приметити на 2720 cm^{-1} , представља виши тон D траке који се активира процесима дупле резонанције слично као у случају D траке [177]. Ипак, за разлику од D траке, за постојање 2D траке није потребно присуство дефеката услед чега се она може наћи у Раманским тракама другог реда свих sp^2 угљеника [161]. 2G трака на 3130 cm^{-1} приписује се вишем тону G траке, док је D+G трака на 2935 cm^{-1} комбинација ових виших тонова [177].

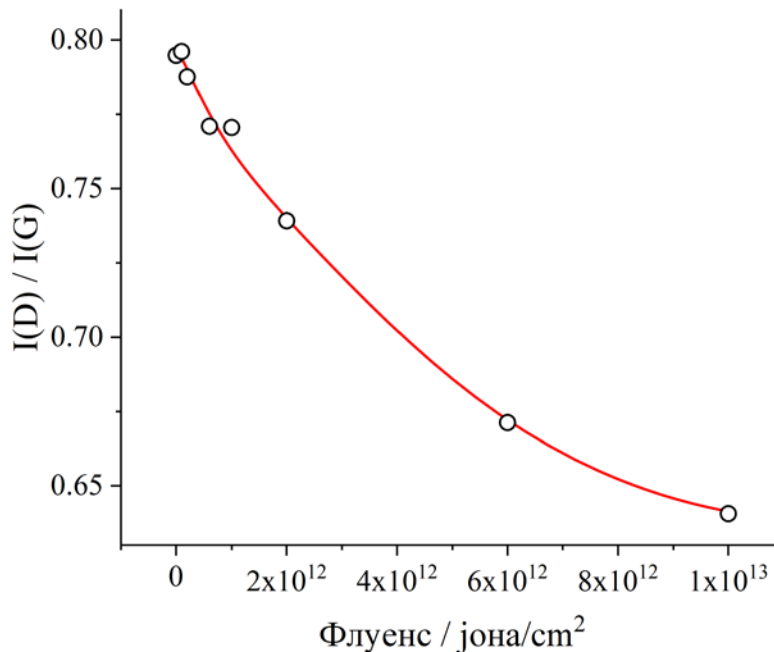


Слика 56. – а) Рамански спектар почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV, б) део спектра са тракама првог реда, в) део спектра са тракама другог реда и г) део спектра у којем се јављају траке sp^2 структура

Код ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV могу се приметити промене D и G траке са повећањем флуенса (слика 56 а и б). Интензитет D траке опада при чему се такође примећује ширење обе траке. У претходном делу рада (део 4.2.1.4) овакве промене трака повезане су са увођењем дефеката у структуру ГО. И у овом случају је однос интензитета D и G траке искоришћен за описивање броја дефеката у озраченим узорцима. Може се приметити да најмањи флуенс од 1×10^{11} јона/cm² не изазива значајне структурне промене. Даљим повећањем флуенса долази до готово линеарне промене I(D)/I(G) односа тј. до значајног увођења дефеката у структуру (слика 57) [164]. У раду Маа (Ma) и сарадника су структурне промене које прати ширење D траке и смањење односа интензитета I(D)/I(G) описане као формирање sp^2 делова (насталих десорпцијом функционалних група) окружених аморфним деловима [177]. Еквивалентне промене су вероватно уведене и применом јонских снопова ксенона енергије 150 MeV при чему локално загревање изазива десорпцију функционалних група, док сами јонски трагови могу представљати аморфне делове.

У раду Маа (Ma) и сарадника показано је да су и траке виших тонова у Раманском спектру ГО (2D, D+G, 2G) осетљиве на редукцију материјала [177]. Утврђена је корелација између електричне проводљивости материјала у случају ГО редукованог ласерским зрачењем и параметара ових трака. Ова веза је објашњена великом осетљивошћу виших тонова Раманског спектра ГО на пертурбације електронске структуре графенских слојева које потичу од увођења дефеката [177]. Са слике 56 в може се видети да у случају ГО озраченог јонским

сноповима ксенона енергије 150 MeV долази до снижења интензитета 2D, D+G и 2G траке са повећањем флуенса (у односу на интензитет G траке на који су спектри нормирани). Најинтензивнија промена је примећена у случају D+G траке за коју је и у литератури показано да има највећу осетљивост на увођење дефеката и смањење кристаличности [176, 177]. Овакве промене Раманских спектра су у случају ГО редукованог ласерима повезане и са повећањем проводљивости материјала, на основу чега се може очекивати да и узорци озрачени јонским сноповима ксенона имају већу проводљивост.

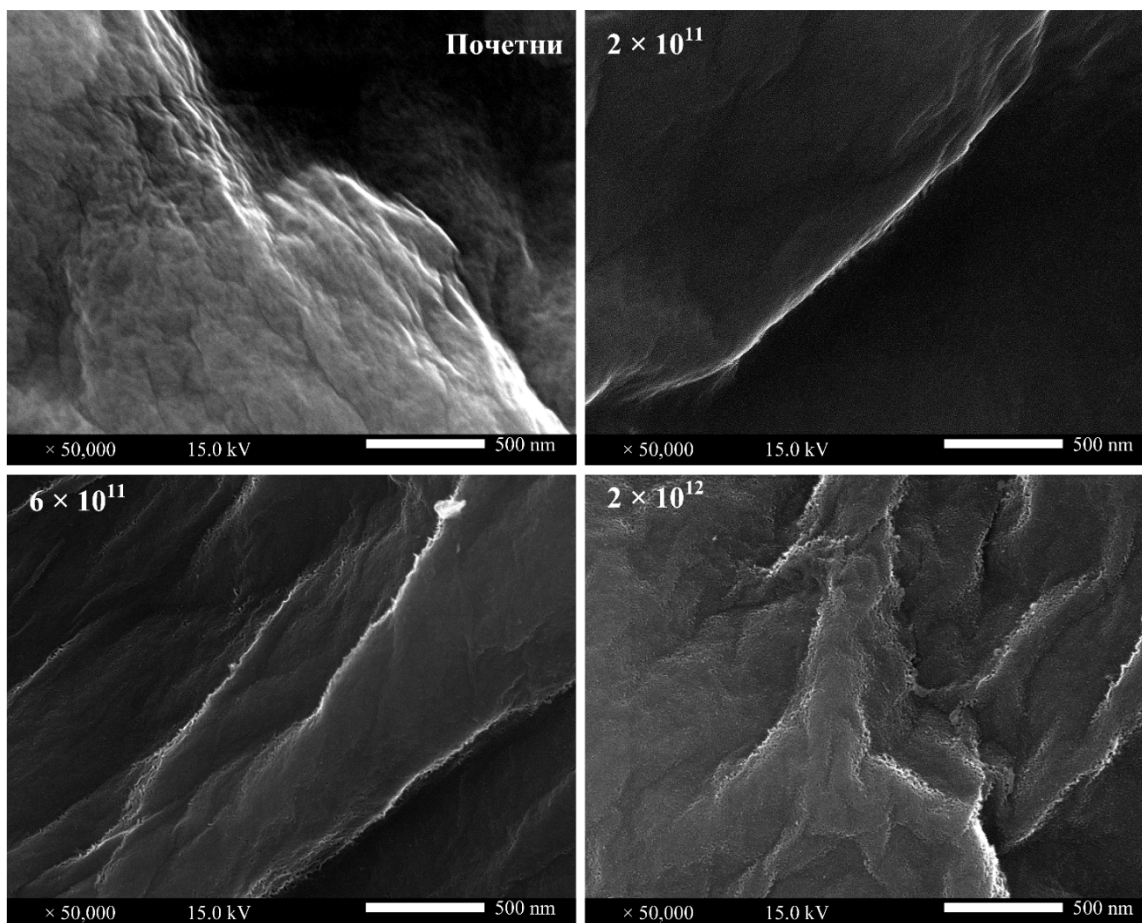


Слика 57. – Однос интензитета D и G Раманске траке у зависности од флуенса почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

Рамански спектри узорака озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV изнад 2×10^{12} јона/cm² показују додатну траку ниског интензитета на око 2150 cm^{-1} (слика 56 а и г). У раду Олејничак (*Olejniszak*) и сарадника оваква трака примећена је код ГО озраченог јонским сноповима енергија изнад 100 MeV и приписана *sp* структурама [165]. Структуре које настају под утицајем јонских снопова и које су повезане са овом траком описане су као полиини који повезују две стране нано-рупа насталих проласком јона. Овакве структуре су очигледно присутне и у случају ГО озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и то само при већим флуенсима озрачивања. Може се претпоставити да при овим флуенсима долази и до преклапања јонских трагова при чему је енергија депонована из више пролазака јона довољна за формирање оваквих егзотичних структура.

4.2.2.3. Морфологија

Познато је да јонски снопови високих енергија изазивају појаву јонских трагова при интеракцији са материјалом услед локалног прегревања [46]. Појава оваквих структура испитана је скенирајућом електронском микроскопијом (слика 58). Микрографија почетног графен-оксида показује таласасту и наборану морфологију површинских слојева. У случају ГО озраченог флуенсом од 2×10^{11} јона/cm² може се приметити очување набораног изгледа површинских слојева ГО уз појављивање малог броја рупа. Ове рупе су најизраженије на самим наборима.

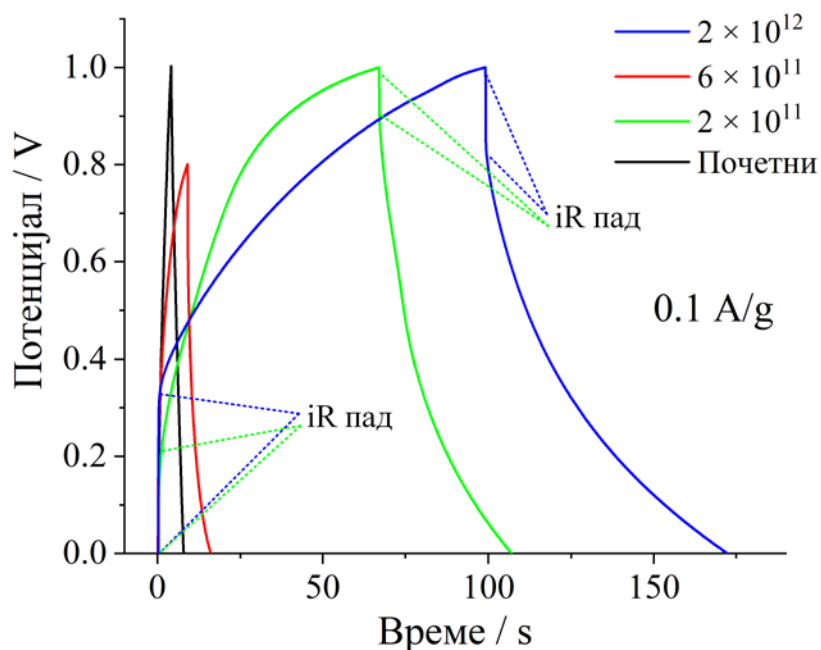


Слика 58. – SEM микрографије почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

У случају узорака озрачених већим флуенсима (6×10^{11} и 2×10^{12} јона/cm²) број јонских трагова се значајно повећава при чему су рупе видљиве широм слојева а не само на наборима. Бољи контраст који се постиже код узорака озрачених вишим флуенсима може потицати од редукције одн. боље проводљивости материјала након десорпције функционалних група.

4.2.2.4. Галваностатско пуњење-пражњење

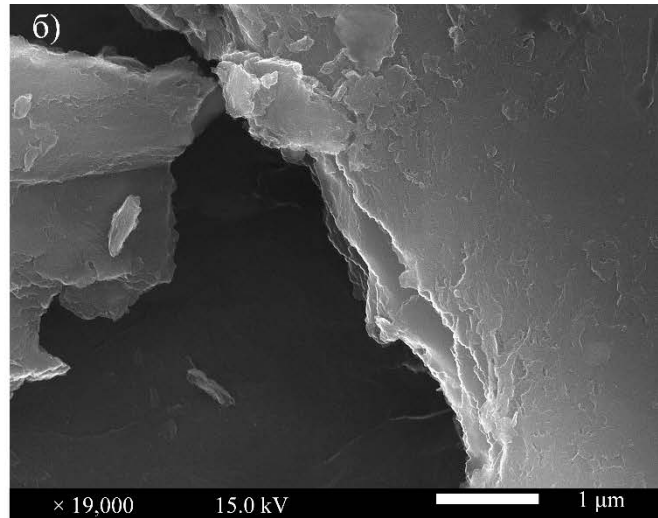
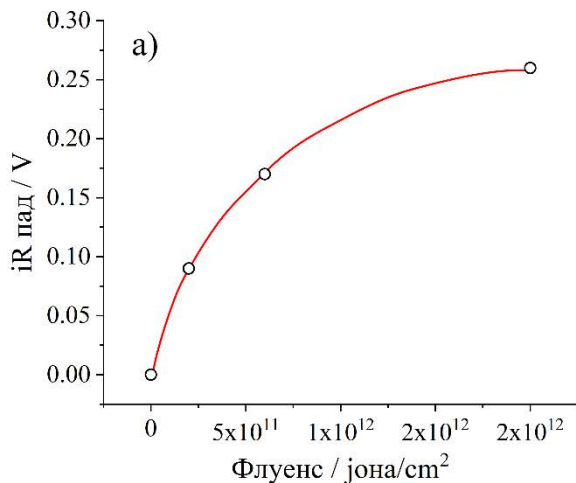
На основу претходних резултата створена је јасна слика о утицају јонских снопова ксенона енергије 150 MeV на површинску хемију, морфологију и структуру ГО. У наставку рада могућност примене озраченог ГО у суперкондензаторима испитана је спровођењем поступка описаног у делу 3.2.2. Слика 59 приказује криве галваностатског пуњења и пражњења почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV. Као што је већ описано у делу 4.2.1.7, почетни ГО показује врло ниске вредности капацитивности (мање од 1 F/g).



Слика 59. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 почетног ГО и ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

Облик криве галваностатског пуњења и пражњења карактеристичан за неидеалне суперкондензаторе [178] примећен је код ГО озраченог јонским сноповима ксенона (слика 59). Узрок оваквог неидеалног понашања су редокс реакције које се дешавају приликом пуњења и пражњења ГО. У истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији, циклични волтамограми термички третираног ГО показали су значајан удео псеудокапацитетa тј. оксидо-редукционих реакција [11]. Стога неидеално понашање ГО може потицати од редокс реакција површинских кисеоничних група. Такође, будући да јонски снопови ксенона енергије 150 MeV имају далеко већи домет од дебљине материјала, за очекивати је да долази и до промене површинског слоја нерђајућег челика који услед тога није инертан, па долази до још израженије асиметрије галваностатске криве и заравњења при пуњењу.

Поред тога, својство галваностатских кривих које се може приметити на слици 59 је омски отпор (iR пад) који се примећује за све озрачене узорке приликом пуњења и пражњења. Овај скок и пад потенцијала уобичајено потиче од псеудокапацитивности и/или процеса интеркалације јона [179]. У раду Базан-Агилара (*Bazan-Aguilar*) и сарадника показано је на примеру карбонизованих памучних влакана да је вредност омског отпора већа код порознијих материјала [179]. У случају ГО озраченог јонским сноповима ксенона, вредност омског iR пада је директно повезана са флуенсом (слика 60 а). Овај резултат се може повезати са променама морфологије ГО које показују увођење све већег броја јонских трагова, кроз које долази до наглог проласка електролита, са повећањем флуенса (слика 58).

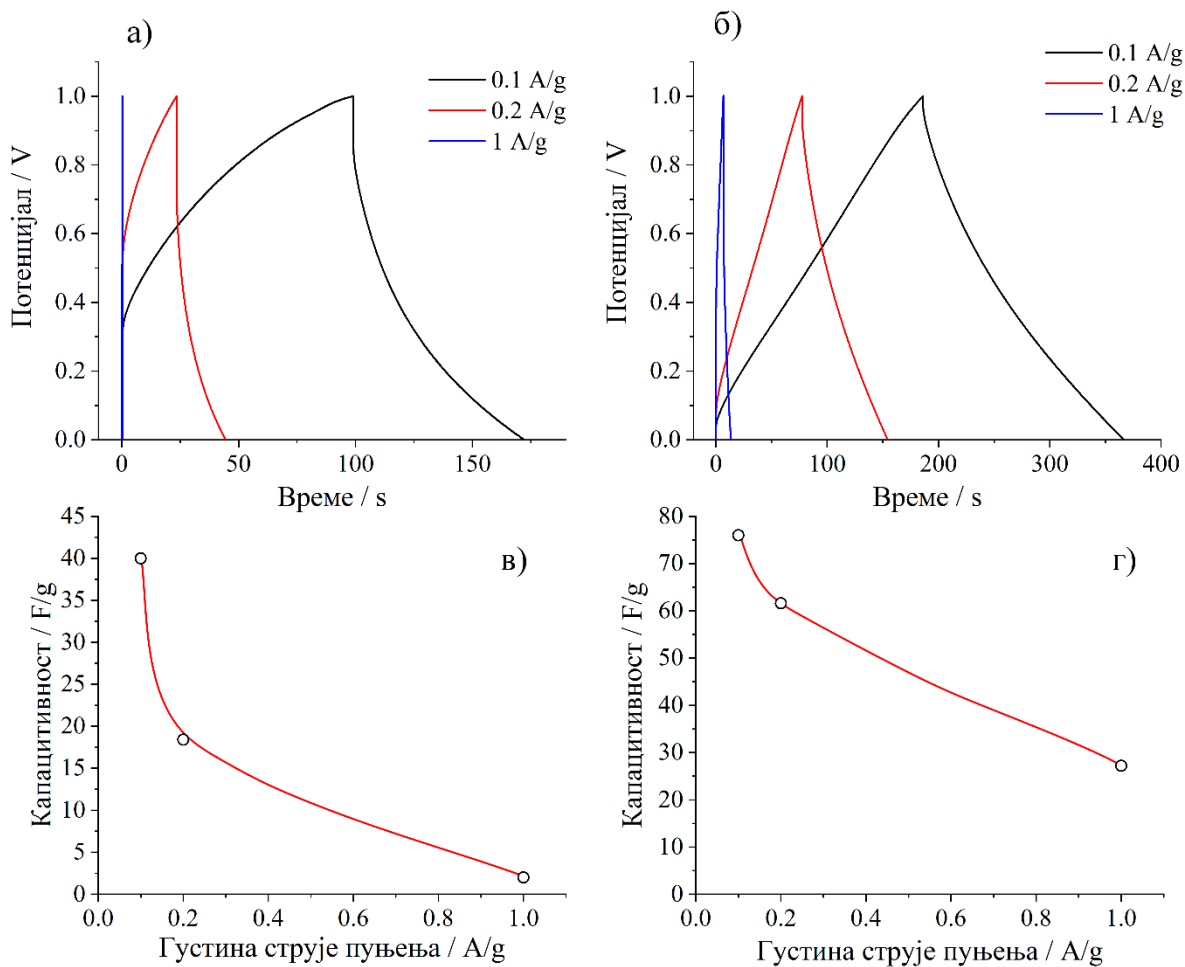


Слика 60. – а) Зависност iR пада при галваностатском циклирању код процеса пуњења од флуенса за ГО озрачен јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и б) SEM микрографија ГО озраченог флуенсом од 6×10^{11} јона/cm² на којем се види испуцали филм ГО

Анализом времена пуњења галваностатских кривих ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV може се приметити да долази до значајног пораста капацитета у односу на почетни ГО (слика 59). За узорак озрачен флуенсом од 2×10^{11} јона/cm² измерена је капацитивност једне електроде од 28 F/g док је за узорак озрачен флуенсом од 2×10^{12} јона/cm² вредност капацитивности 40 F/g. У случају узорка озраченог флуенсом од 6×10^{11} јона/cm² циклирање у опсегу од 0 до 1 V није било могуће услед значајног заравњења криве због чега је циклирање спроведено у опсегу од 0 до 0,8 V. Разлог оваквог понашања материјала може се пронаћи посматрањем SEM микрографије мањег увећања на којој се може видети значајно пуцање овог узорка и постојање рупа вероватно до самог металног супстрата (слика 61 а). Метални супстрат је после озрачивања значајно активнији за споредне реакције што доводи до неидеалног понашања.

У истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији, степен редукције ГО директно је повезан са капацитивношћу материјала испитаном путем цикличне волтаметрије [11]. Вредности капацитивности добијене у овом раду коришћењем троелектродног система (уз додатак *Vulcan XC72* адитива и нафион везива) кретао се у опсегу од 40 до 120 F/g. У литератури је познато да се вредности капацитивности добијене у двоелектродним и троелектродним системима са истим електроодним материјалом разликују и до неколико пута [180]. Ради што бољег поређења ефекта редукције на капацитивност ГО, упоредили смо озрачене и термички третиране узорке. ГО је термички третиран на 200 °C у аргону и карактерисан у двоелектродној ћелији на исти начин као и озрачени узорци.

Слика 61 а приказује криве галваностатског пуњења и пражњења при различитим струјама у 1 M H₂SO₄ ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и флуенса 2×10^{12} јона/cm². Овај узорак је изабран за поређење јер је показао највећу капацитивност од свих озрачених узорка. Поређењем резултата за различите струје пуњења и пражњења може се очекивано приметити значајан раст iR пада који је у случају густине струје од 1 A/g толико изражен да узорак показује врло ниску капацитивност. На слици 61 в може се приметити да капацитивност једне електроде значајно опада са повећањем густине струје. Овај резултат се може повезати са унетим јонским траговима код озраченог ГО (слика 58) због којих долази до још израженијег струјања електролита кроз узорак при већим струјама.



Слика 61. – а) Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и флуенса 2×10^{12} јона/ cm^2 , б) галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 ГО термички третираног на 200 °C у аргону, в) зависност капацитивности једне електроде од густине струје пуњења ГО озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и флуенса 2×10^{12} јона/ cm^2 и г) зависност капацитивности од густине струје пуњења за ГО термички третиран на 200 °C у аргону

Криве галваностатског пуњења и пражњења за ГО термички третиран на 200 °C у аргону показују значајно мање вредности iR пада као и значајно веће капацитивности у поређењу са озраченим узорком (слика 61 б и г). Овај резултат се може повезати са мање порозном структуром термички третираног узорка код које електролит пролази између слојева а не кроз настале јонске трагове. У складу са тим, смањење капацитивности са повећањем густине струје није толико изражено као у случају озраченог ГО (слика 61 в и г).

На основу ових резултата може се закључити да озрачивање јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV има повољан утицај на примену ГО у суперкондензаторима али само до одређене мере. Увођење јонских трагова у материјал онемогућава коришћење материјала при већим струјама пуњења и пражњења. Промене површинске хемије, заједничке за озрачене и термички третиране узорке, утичу на раст капацитивности материјала. Разлог за ово лежи у примећеном порасту sp^2 карактера озраченог материјала што повећава електричну проводљивост.

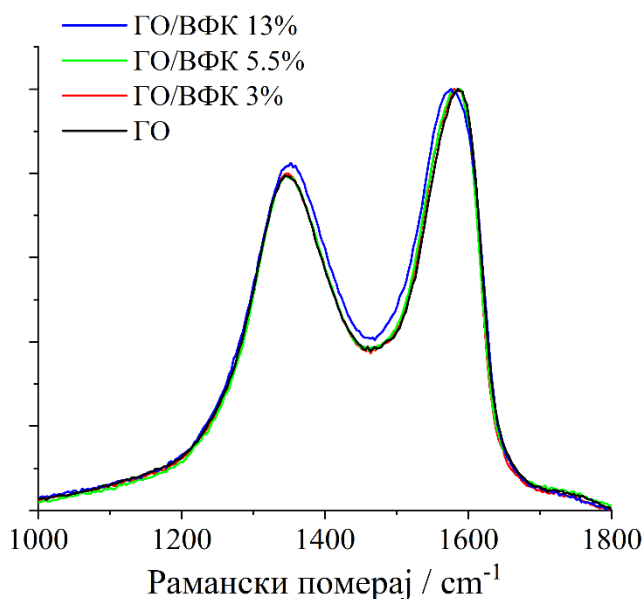
4.3. Композити ГО и ВФК

У претходном делу ове дисертације испитан је утицај озрачивања јонским снопом на 12-волфрамофосфорну киселину као и на графен-оксид. Ови резултати су искоришћени као основа за анализу и примену узорака композита ова два материјала (ГО/ВФК) и њихово озрачивање јонским сноповима. На основу резултата истраживања наше групе које је претходило овој дисертацији, утврђено је да је оптималан удео ВФК од 5 до 13 масених % [69]. При овим уделима конститuentи чине складну целину услед чега је њихово синергијско дејство веома изражено. Ово је и потврђено у наставку рада где је термички третиран нанокompозит са уделом 5:1 у корист ГО показао супериорна својства за складиштење наелектрисања [76]. Стога су за анализу утицаја озрачивања јонским снопом на синергијска својства ГО и ВФК у њиховом композиту синтетисани узорци у опсегу поменутих удела ВФК.

4.3.1. Анализа структуре, морфологије, електричних и електрохемијских својстава композита ГО/ВФК

Утицај интеракције ГО и ВФК на својства нанокompозитима је темељно испитан у истраживању наше групе које је претходило овој дисертацији [69]. Анализом површинске хемије ГО показано је да у присуству ВФК долази до делимичне редуције кисеоничних група са базалне равни ГО услед чега су ови домени означени као места везивања Кегиновог анјона за ГО. Ове интеракције су такође утицале на структуру ГО што се манифестовало незнатном променом односа интензитета $I(D)/I(G)$ траке у Раманским спектрима (са 0,97 за чист ГО до 0,94 за ГО/ВФК нанокompозит са 39 масених % ВФК). Инфрацрвеном спектроскопијом је утврђено да долази до промена карактеристичних трака Кегинове структуре при чему су најзначајније промене примећене за $W=O_d$ вибрацију, услед чега је терминални кисеоник означен као место интеракције.

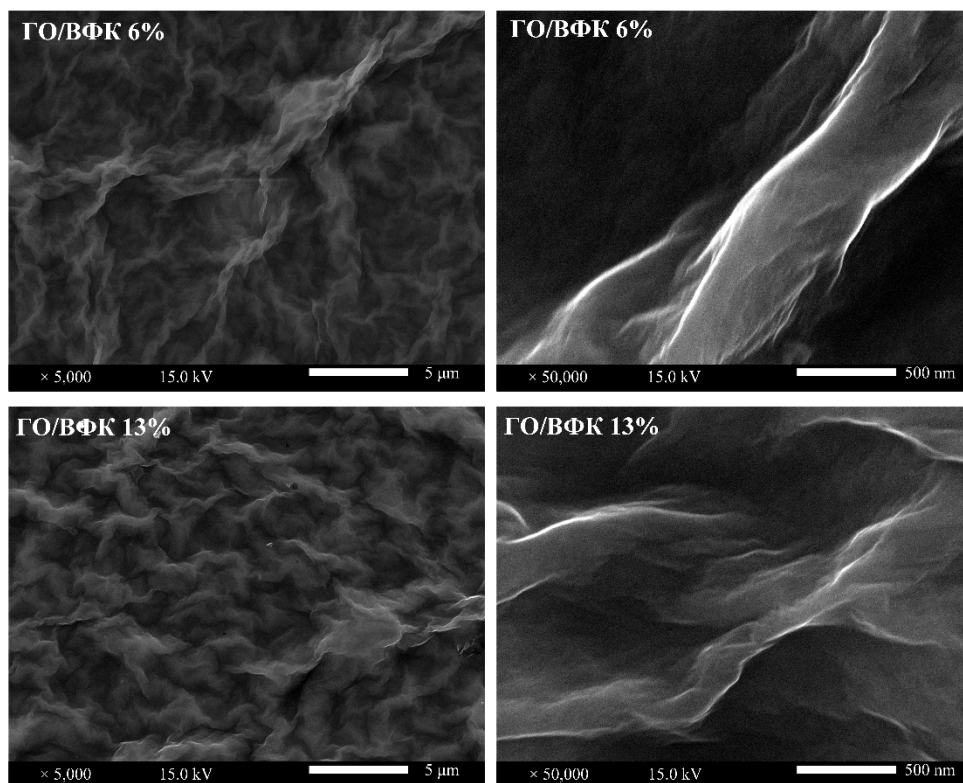
У овом раду, анализа је извршена са становишта утицаја ВФК на примену композита у суперкондензаторима. У претходном делу је Раманска спектроскопија показала јасну везу трака ГО са бројем дефеката. Будући да су у претходном раду sp^3 делови ГО означени као места везивања Кегинових анјона и да је количина ових домена повезана са Раманским D и G тракама, оне су искоришћене за испитивање утицаја ВФК на број дефеката. Слика 62 показује D и G траке почетног ГО као и ГО/ВФК композита са различитим уделом конститuentата.



Слика 62. – Раманске D и G траке почетног ГО и ГО/ВФК композита са различитим уделом конститuentата

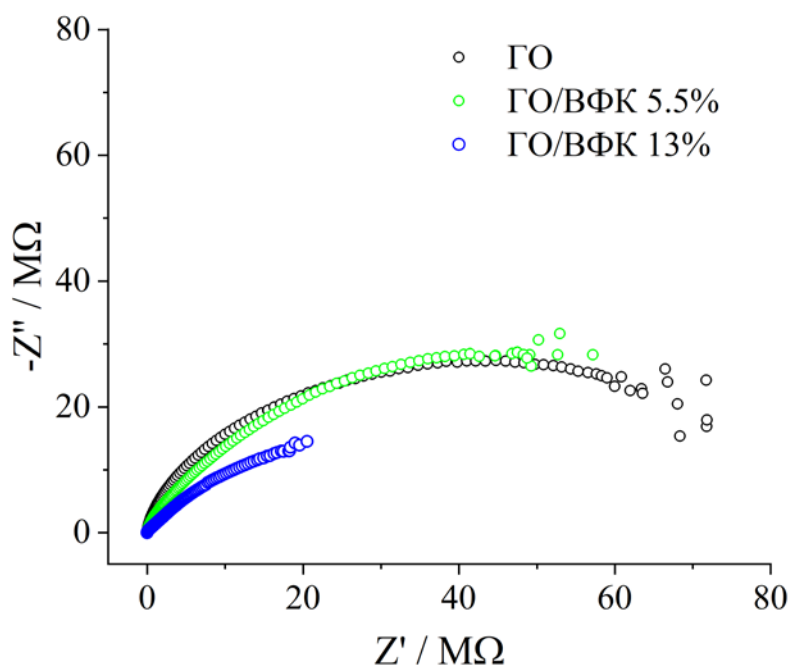
Спектри показују велику сличност трака чистог ГО и ГО/ВФК композита. Благо одступање је присутно код узорка са 13 масених % ВФК. Ови резултати указују да увођење ВФК не утиче на додатно стварање дефеката у ГО.

Утицај додатка ВФК на морфологију ГО испитана је скенирајућом електронском микроскопијом. Узорци композита удела 6 и 13 масених % испитани су у облику филма нанетог на челични диск (слика 63). Оба композита показују већ примећену наборану морфологију. Одсуство већих кристалита ВФК показује добру дисперзију Кегинових анјона.



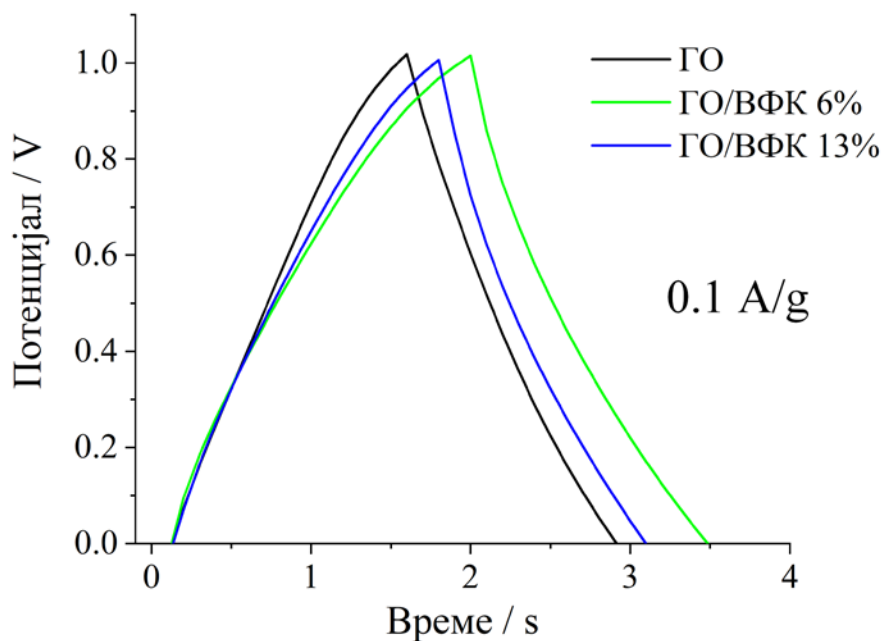
Слика 63. – SEM микрографије ГО/ВФК композита са различитим уделом конституената

У првом делу овог рада нађена је веза између електричних својстава материјала и степена редукције (слика 48). Стога су и композити ГО/ВФК са различитим уделима ВФК испитани *EIS* методом у чврстом стању (слика 64). Никвистови дијаграми композита са 5,5 и 13 масених % ВФК показују високе вредности импедансе налик на почетни ГО. Ипак, композит са већим уделом ВФК показује 4 пута мање вредности у односу на почетни ГО. Овај резултат вероватно потиче од делимичне редукције ГО при додатку ВФК [69] за шта је у претходном делу рада показан повољан утицај на проводљивост материјала (слика 48).



Слика 64. – Никвистови дијаграми почетног ГО и ГО/ВФК композита са различитим уделом конститутената

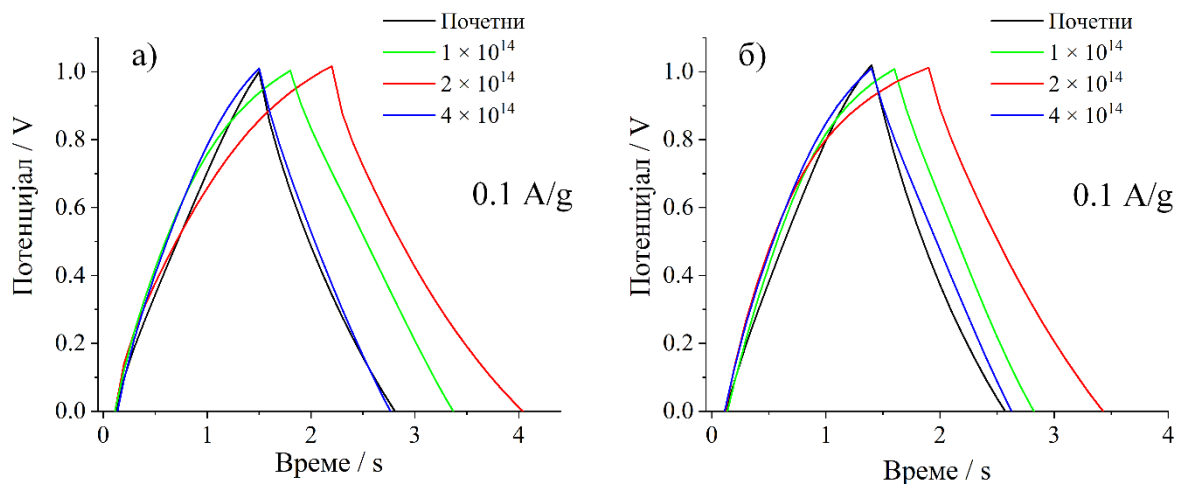
Испитивање утицаја ВФК на способност електрохемијског складиштења наелектрисања композита спроведено је поступком описаним у делу 3.2.2. На слици 65 приказане су криве галваностатског пуњења и пражњења за почетни ГО и ГО/ВФК композите са уделом ВФК од 6 и 13 масених %. Налик на почетни ГО, и композити показују врло мале вредности капацитета (мање од 1 F/g) што је и у овом случају повезано са високим вредностима импедансе измереним за ове узорке (слика 64). Додатак ВФК у врло малој мери побољшава капацитивност узорка.



Слика 65. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 почетног ГО и ГО/ВФК композита са различитим уделима конститутената

4.3.2. Озрачивање ГО/ВФК композита јонским сноповима азота енергије 75 keV

Иако су резултати са слике 50 показали да јонски снопови ниских енергија имају слаб утицај на примену ГО у суперкондензаторима, озрачивање је спроведено и у случају ГО/ВФК композита. Разлог за то је питање: „У којој мери је укупно синергијско дејство ГО и ВФК у композиту као и површинске промене унете озрачивањем јонским сноповима азота енергије 75 keV доприносе побољшању својстава за електрохемијско складиштење енергије?“. Слика 66 приказује криве галваностатског пуњења и пражњења за ГО/ВФК композите са уделом 6 и 13 масених % ВФК озрачене јонским сноповима азота енергије 75 keV.

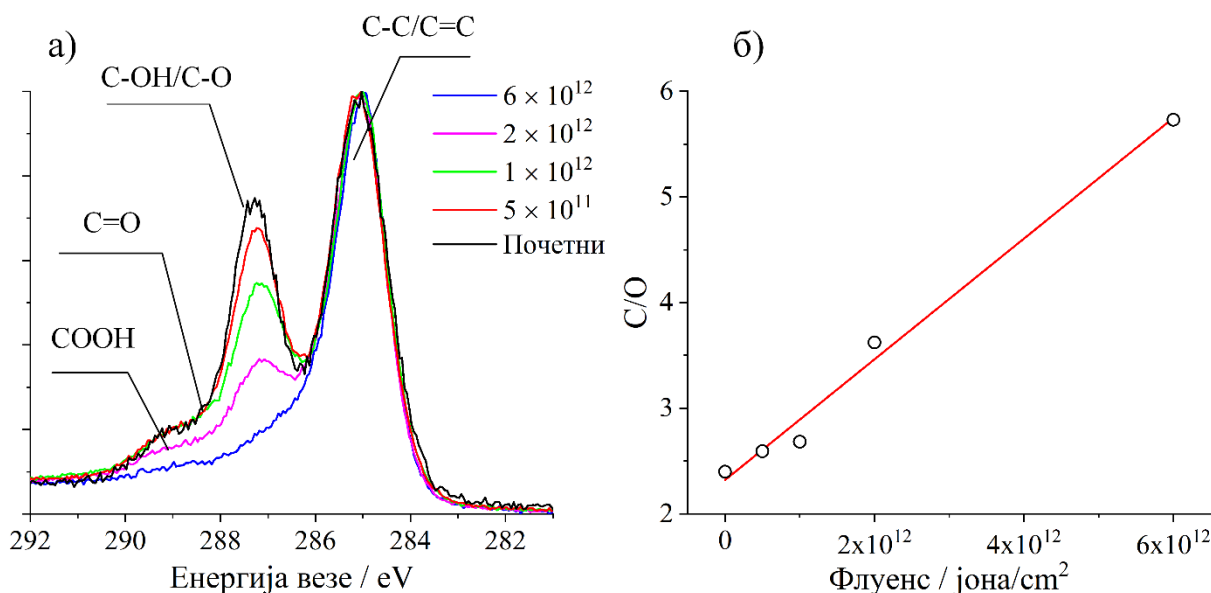


Слика 66. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 ГО/ВФК композита са а) б) 13 масених % ВФК озрачених јонским сноповима азота енергије 75 keV

Криве озрачених ГО/ВФК композита показују благи пораст капацитивности материјала при чему су вредности и даље на врло ниском нивоу (испод 1 F/g). Побољшање капацитивности се примећује за флуенсе до 2×10^{14} јона/ cm^2 док се за највећи флуенс у случају озрачивања јонским сноповима азота примећује пад до капацитивности почетних узорака. Будући да је чист ГО показао раст капацитивности и при овом флуенсу може се закључити да ефекат озрачивања на ВФК или на интеракцију ГО/ВФК доводи до овог пада.

4.3.3. Озрачивање ГО/ВФК композита јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

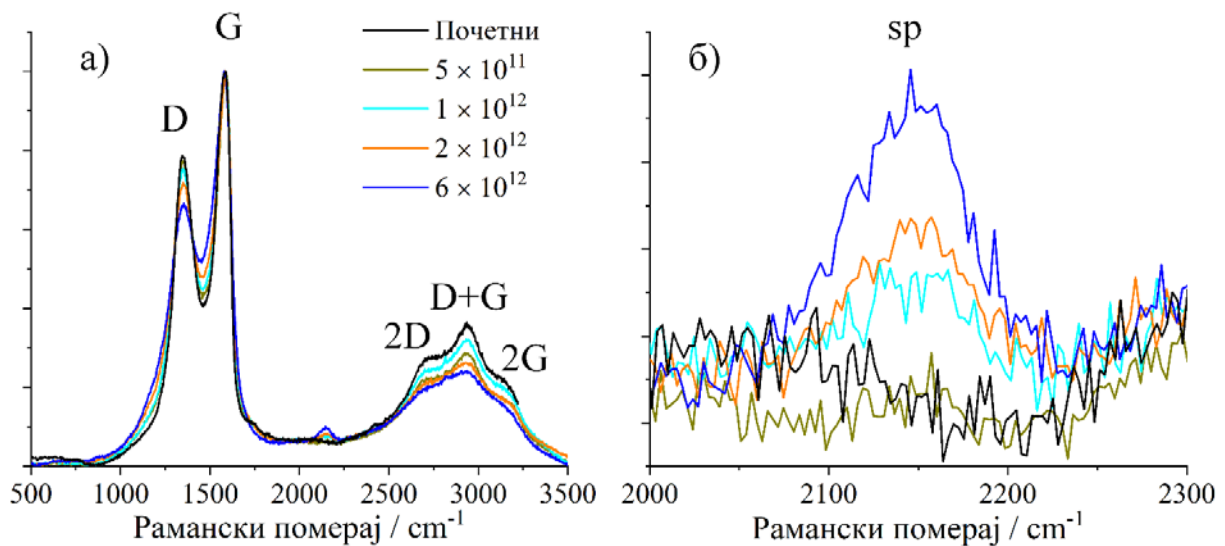
Модификација целокупне запремине ГО/ВФК композита постигнута је јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV. Узорци су озрачени у облику филма нанетог на челичне дискове (ради електрохемијских мерења). Ради провере утицаја озрачивања јонским сноповима на површинску хемију ГО у композиту, снимљени су XPS C 1s спектри композита са 5.5 масених % ВФК (Слика 67 а). Пратећи већ урађено приписивање појединачних пикова функционалним групама ГО (део 4.2.1.1), може се приметити да, као у случају чистог ГО, са повећаним флуенсом долази до редукције ГО што се огледа у смањењу интензитета пикова повезаних са кисеоничним групама.



Слика 67. – а) XPS C 1s спектри ГО/ВФК композита са уделом ВФК од 5,5 масених % озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и б) C/O однос добијен из прегледних XPS спектара истих узорака

Ово се такође потврђује увидом у C/O однос добијеним из прегледних XPS спектара (слика 67 б). C/O однос показује раст са повећањем флуенса при чему се вредности разликују од чистог ГО услед тога што и кисеоници из ВФК имају допринос у O 1s сигналу (слика 52). Увидом у XPS C 1s спектре високе резолуције озрачених ГО/ВФК композита примећује се да се интензитет пика повезан са C-OH/C-O групама епокси и алкокси група [11, 69] смањује при мањим флуенсима (слика 67 а). Слични резултати су примећени и у случају чистог ГО озраченог истим јонским сноповима при чему је степен редукције мањи у случају композита (слика 53). Поред тога, понашање пикова повезаних са карбонилним и карбоксилним групама разликује се код озраченог ГО и озраченог ГО/ВФК композита. Наиме, код ГО је гранични флуенс на којем је примећена промена интензитета ових пикова 1×10^{12} јона/cm² док код ГО/ВФК композита на овом флуенсу нема промена (слика 53 и слика 67 а). При флуенсима од 2×10^{12} јона/cm² и већим примећује се промена и ових функционалних група на ГО/ВФК композиту. Овај резултат може потицати од интеракција ГО и ВФК при чему незасићени кисеоници Кегинових анјона настали раскидањем веза потенцијално интерагују са дефектима ГО и обнављају део функционалних група. Такође може потицати од хетерогене структуре композита услед чега се енергија јона дисипира на обе компоненте истовремено, те су потребни већи флуенси за постизање истих промена површинске хемије ГО.

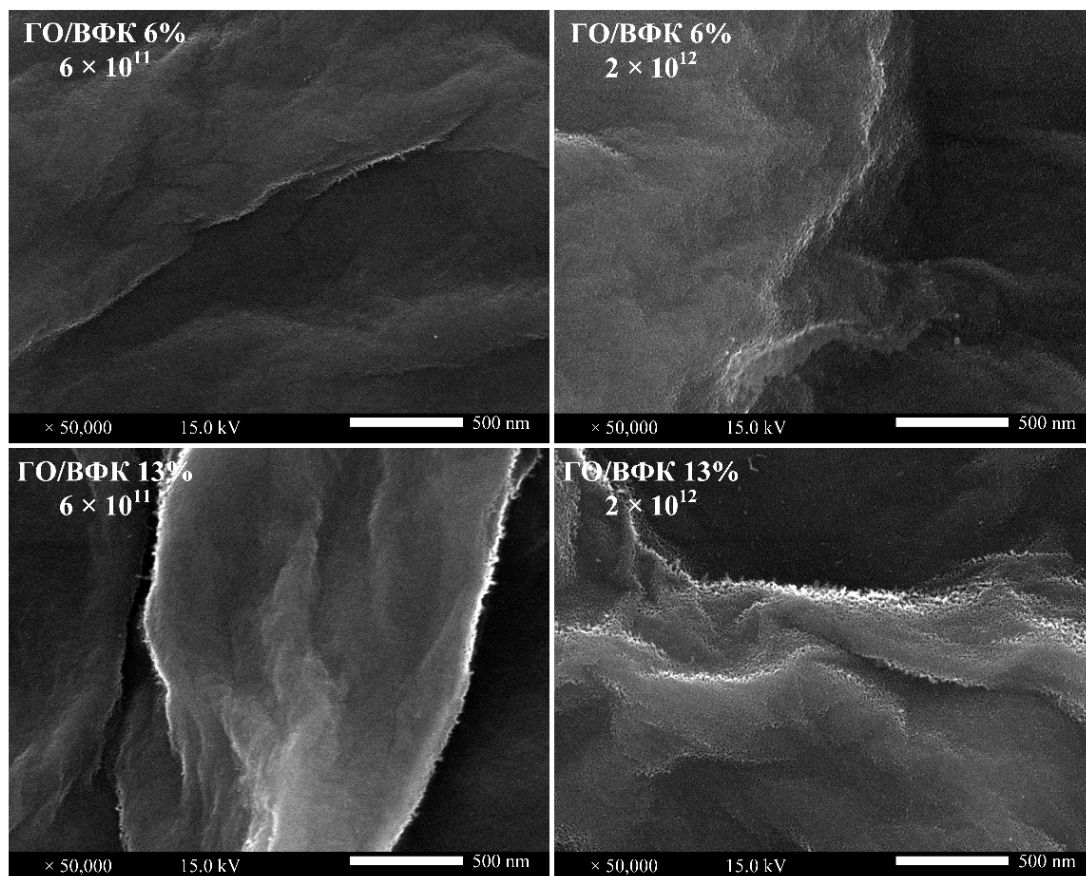
Утицај ВФК на структурне промене ГО унете озрачивањем јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV испитане су Раманском спектроскопијом (слика 68). Као и код озрачивања чистог ГО, примећује се пад интензитета и ширење D траке као и пад интензитета трака виших тонова са повећањем флуенса што је повезано са увођењем дефеката у структуру [164, 177] (слика 58 и слика 68 а).



Слика 68. – а) Укупни Рамански спектри почетног ГО/ВФК композита са уделом ВФК од 5.5 масених % и композита озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV, б) део спектра у којем се јављају траке *sp* структура

Разлике између озраченог ГО и озраченог композита примећују се код трака *sp* структура (слика 68 б). За разлику од промена површинске хемије озрачених ГО/ВФК композита код којих је за модификацију потребан већи флуенс (изнад 2×10^{12} јона/cm²), Раманске траке *sp* структура могу се приметити и на нижим флуенсима (1×10^{12} јона/cm²).

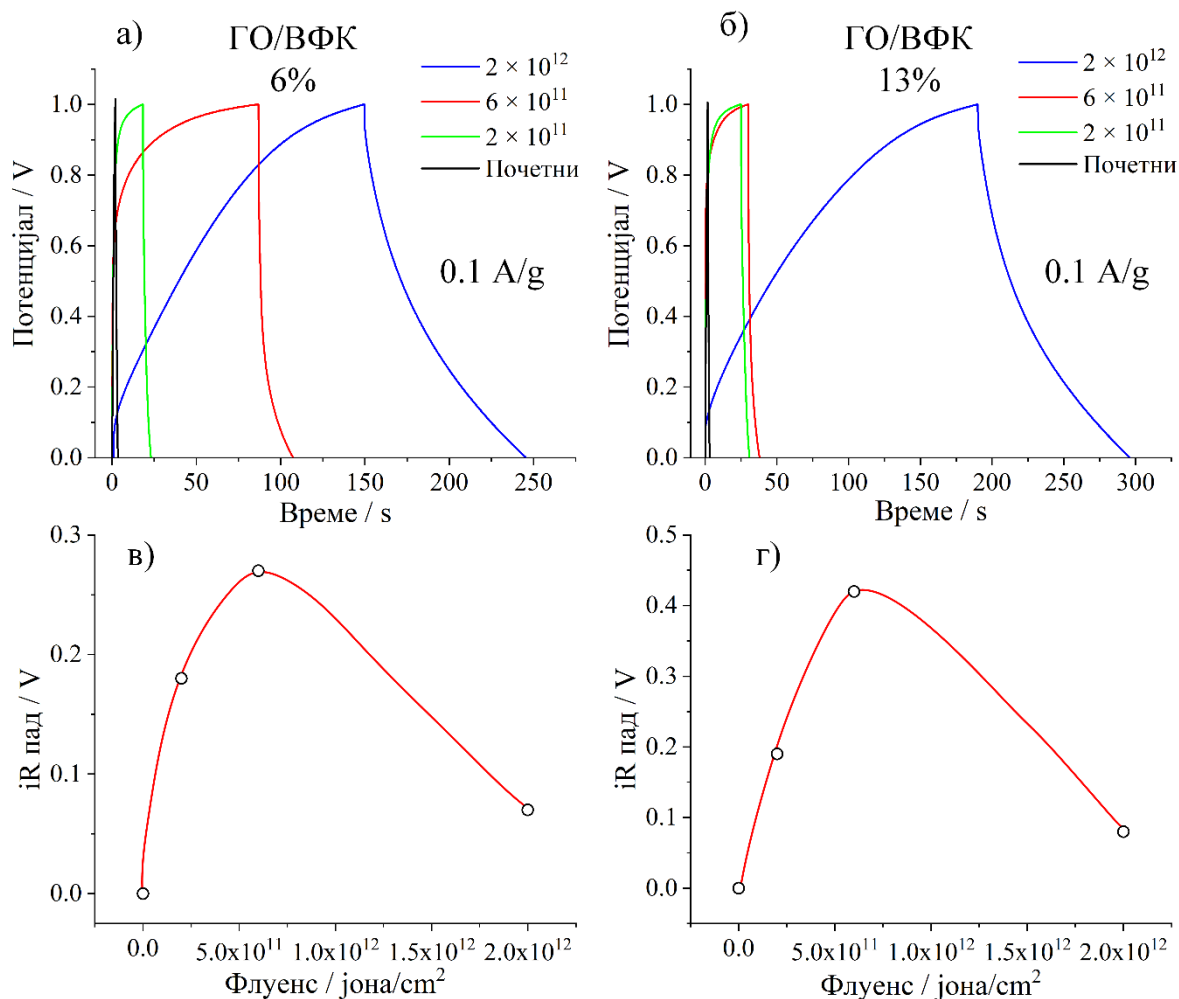
Морфологија озрачених композита ГО/ВФК испитана је скенирајућом електронском микроскопијом (слика 69). Микрографије ГО/ВФК композита са 6 и 13 масених % ВФК озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV показују сличну морфологију као и озрачени ГО (слика 58).



Слика 69. – SEM микрографије ГО/ВФК композита са различитим уделом конституената озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV

У претходном делу испитана су својства композита озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV са становишта површинске хемије, морфологије и структуре ГО. Будући да су сличне промене повезане са побољшаним својствима електрохемијског складиштења наелектрисања у случају озраченог ГО, у наставку је испитана и могућност примене озрачених ГО/ВФК композита спровођењем поступка описаног у делу 3.2.2. Слика 70 а и б приказује криве галваностатског пуњења и пражњења почетних и озрачених ГО/ВФК композита.

Резултати показују пораст капацитивности оба композита са повећањем флуенса. Такође, могу се приметити занимљиве карактеристике кривих озрачених узорака. У случају ГО/ВФК композита са 6 масених % ВФК, постепен пораст капацитивности са повећањем флуенса је приметан (табела 4). Облик галваностатских кривих узорака озрачених флуенсима од 2×10^{11} и 6×10^{11} јона/cm² показује изражено неидеално понашање које се огледа у постојању платоа при пуњењу као и несиметричним пуњењем и пражњењем (слика 70 а). Овакво понашање може потицати од споредних каталитичких реакција на које се троши део наелектрисања при циклирању [178]. iR пад карактеристичан за порозне узорке присутан је и код ГО/ВФК композита и показује раст са повећањем флуенса до 6×10^{11} јона/cm² (слика 70 в и г). У случају композита ГО/ВФК са 6 масених % ВФК озраченог са 2×10^{12} јона/cm², облик криве пуњења и пражњења је близак идеалном уз знатно већу симетричност два ступња процеса. Такође, iR пад примећен код узорака озрачених мањим флуенсима је мање вредности у случају узорка озраченог са 2×10^{12} јона/cm².



Слика 70. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 почетних ГО/ВФК композита као и ГО/ВФК композита озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV са а) б и б) 13 масених % ВФК и зависност iR пада при галваностатском циклирању код процеса пуњења од флуенса јонских снопова ксенона енергије 150 MeV за ГО/ВФК композите са в) б и б) 13 масених % ВФК

Анализом ГО/ВФК композита са 13 масених % ВФК, такође се примећује неидеалан облик кривих пуњења и пражњења након озрачивања са 2×10^{11} и 6×10^{11} јона/ cm^2 (слика 70 б). Додатно, време пуњења тј. капацитивност не расту сразмерно флуенсу озрачивања већ је пораст код ова два флуенса готово идентичан и мање изражен у односу на почетни узорак (табела 4). Код ГО/ВФК 13% композита озраченог флуенсом од 2×10^{12} јона/ cm^2 и у овом случају долази до промене облика криве циклирања уз приближавање идеалном облику. Капацитивност у овом случају расте до вредности која је готово 2 пута већа од капацитивности ГО озраченог истим флуенсима (табела 4). iR пад и у случају ГО/ВФК 13% композита показује купасту зависност са интензивним растом при флуенсима до 6×10^{11} јона/ cm^2 и значајним падом при флуенсу од 2×10^{12} јона/ cm^2 .

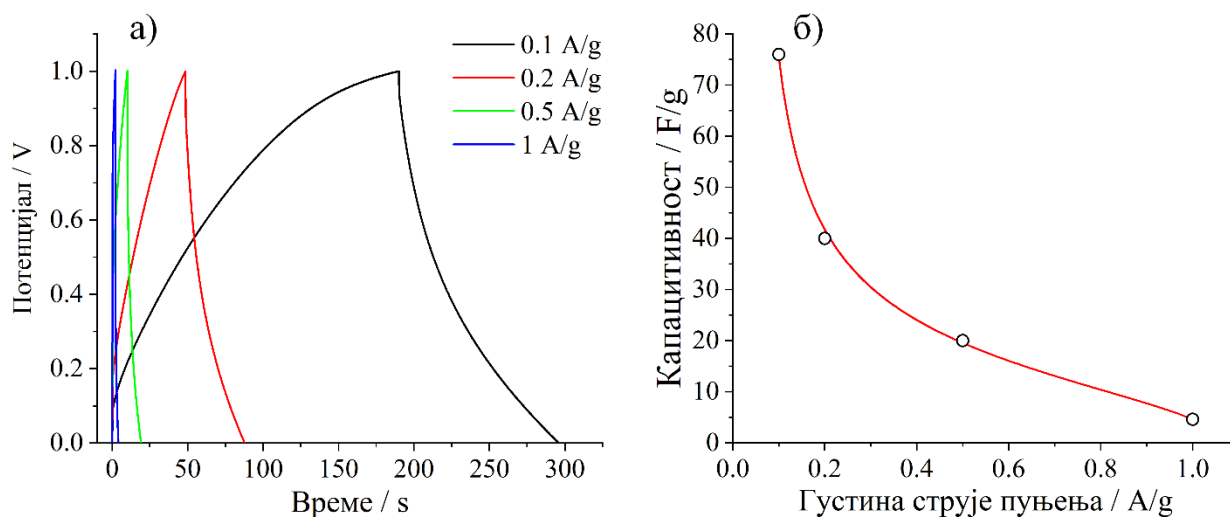
Табела 4. – Капацитивности једне електроде ГО и ГО/ВФК композита озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV. Упоредо су дате и капацитивности узорака термички третираних на 200 °C у аргону при циклирању у 1 M H₂SO₄ и густини струје од 0,1 A/g

Флуенс / јона/cm ²	Капацитивност F/g		
	ГО	ГО/ВФК 6%	ГО/ВФК 13%
0	0,8	1	1
2 × 10 ¹¹	28	7,2	10
6 × 10 ¹¹	/	34,8	12
2 × 10 ¹²	40	60	76
200 °C аргон	76	104	108

Разлог за овакво понашање композита може се потражити у до сада урађеној анализи физичкохемијских својстава озрачених конституената и композита. У делу 4.1, показано је да је степен структурних промена ВФК зависан од параметара озрачивања јонским снопом. При мањим вредностима измештаја по атому, примећено је кидање веза у Кегиновом ањону уз повећан удео терминалних W=O_d веза. Електрохемијска испитивања су показала да су овакве структуре каталитички активне ка издвајању водоника. При већим вредностима измештања по атому код озрачених узорака, дошло је до поновног повезивања у структуре налик на бронзе са повећаном интерконекцијом волфраматних врста. Резултати галваностатског циклирања озрачених композита су сагласни са претходним тврдњама. Неиделан облик кривих код узорака ГО/ВФК композита озрачених јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и флуенаса до 6 × 10¹¹ јона/cm² вероватно потиче од споредних каталитичких реакција које се одвијају на новонасталим терминалним везама код делимично промењених Кегинових ањона. Са друге стране, додатна структурна промена изазвана највећим флуенсом (која је у случају 120 nm ВФК резултовала повећаном интерконекцијом) допринела је смањењу каталитичких реакција али и повећању капацитивности. iR пад је код порозних узорака зависан од величине и удела пора [179]. Може се претпоставити да ВФК модификована вишим флуенсима, у већој мери интерагује са околним ГО и другим ањонима ВФК услед чега се омета неконтролисано струјање електролита кроз јонске трагове. Сложеност система, у смислу могућих интеракција између компонената, и нетермодинамичка природа ефеката који прате процес озрачивања јонским сноповима, дају простор процени различитих доприноса, међу којима посебно треба имати у виду промену електронских својстава материјала, што ће бити део будућих истраживања.

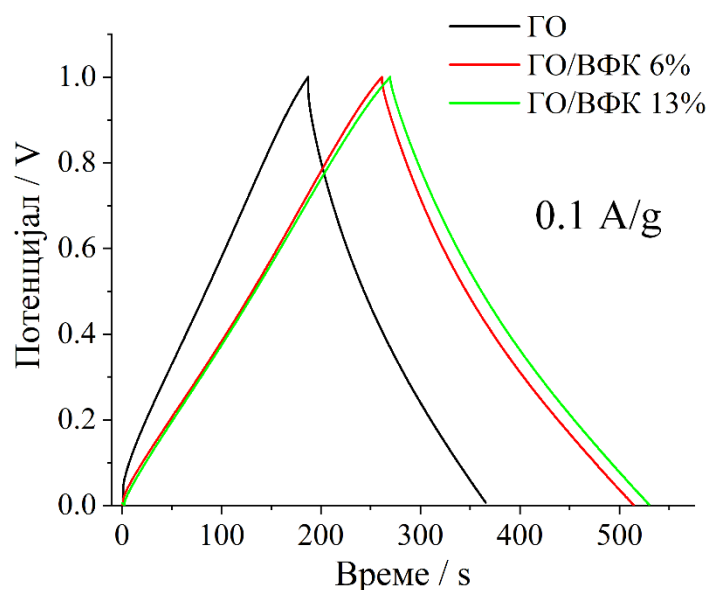
Код озрачених ГО/ВФК композита, анализом површинске хемије је утврђено да су већи флуенси потребни за постизање истих промена кисеоничних функционалних група (слика 67). Будући да је капацитивност материјала сразмерна степену редукције ГО, значајно повећање капацитивности код ГО/ВФК композита са 13 масених % ВФК, при највећем флуенсу, вероватно потиче од већег степена редукције ГО.

Будући да је композит ГО/ВФК са 13 масених % ВФК показао највећу капацитивност међу озраченим узорцима, галваностатско циклирање је у случају овог узорка спроведено коришћењем различитих густина струја пуњења и пражњења ради испитивања стабилности узорка при већим струјама (слика 71 а). Иако је показано да је вредност омског отпора код овог узорка мања у односу на озрачен ГО, може се приметити да су ефекти који доводе до њега и даље пресудни при циклирању већим струјама. Услед тога су и вредности капацитивности једне електроде значајно ниже за више густине струје пуњења и пражњења (слика 71 б).



Слика 71. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 ГО/ВФК композита са 13 масених % ВФК озраченог јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV и флуенса 2×10^{12} јона/ cm^2 и б) зависност капацитивности једне електроде од густине струје пуњења за исти узорак

И у овом делу су ради провере валидности мерења озрачених узорка као и лакшег поређења добијених резултата, које је често двосмислено [180], и термички третирани ГО/ВФК композити анализирани методом галваностатског пуњења и пражњења. Галваностатске криве показују значајан раст капацитивности, готово идеалан и симетричан облик као и мање вредности омског отпора у односу на чист ГО (слика 72). Поређењем вредности капацитивности једне електроде озрачених и термички третираних узорка примећује се да су термички третирани узорци супериорни у односу на овако припремљене озрачене узорке (табела 4). Резултати показују да озрачивање јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV имају повољан утицај на капацитивност ГО/ВФК композита али и да је, као у случају озраченог ГО, потребна дисперзија узорка након озрачивања у циљу насумичног уређења насталих шупљина.



Слика 72. – Галваностатско пуњење и пражњење у 1 М H_2SO_4 ГО и ГО/ВФК композита термички третираних на 200 °C у аргону

5. Закључци

У овом раду озрачивање јонским сноповима средњих и високих енергија искоришћено је за модификацију физичкохемијских својстава ГО, ВФК и њихових композита са циљем испитивања утицаја изазваних промена на примену ових материјала у електрохемијским суперкондензаторима.

У овој дисертацији је по први пут озрачивање јонским снопом искоришћено за модификацију хетерополикиселина. У првом делу рада је испитан утицај јонских снопова угљеника енергије 10 keV на ВФК дебљине 120 nm нанете на Si/Pt супстрат. Спектроскопске методе су утврдиле структурне промене Кегинових анјона које су зависне од примењеног флуенса. При најнижем флуенсу, само је симетрија Кегинових анјона била нарушена док су већи флуенси изазвали значајне структурне промене. При средњим флуенсима, ВФК је трансформисана у структуре сличне онима постигнутим термичким третманом на 600 °C уз повећано кидање веза у односу на термички третиран узорак. Највећи флуенс је изазвао повећану интерконекцију мреже WO₆ октаедара и PO₄ тетраедара. Промене морфологије које укључују повећање величине зрна и њихово стапање при највећем флуенсу такође су примећене. Ове промене су праћене променама електронске структуре и хемијског стања (степен редукције) при чему је утврђено увођење већег броја терминалних W=O_d веза. Структурне промене су повезане са електрохемијским својствима материјала где је показано да је мањи удео структурне модификације повољан за процесе литијације/делитијације. Узорци са већим бројем терминалних веза показали су бољу каталитичку активност ка реакцији издвајања водоника при чему је утврђено да кидање W-O-W веза изазива повећан број активних места.

Да би се утврдила јасна корелација између параметара јонских снопова и структурних промена ВФК, у наставку је спроведена анализа утицаја јонских снопова различитог типа, енергије и флуенса на индивидуалне везе у Кегиновом анјону као и на круту мрежу Кегиновог анјона као целине. У циљу раздвајања утицаја подлоге и међусобне интеракције Кегинових анјона анализирани су узорци различитих дебљина: 120 nm као узорак код којег се очекује повећан утицај подлоге, што је и доказано путем *UV-VIS DRS* анализе, и 20 μm као узорак који је показао *bulk* карактер. Рамански спектри почетних 20 μm и 120 nm ВФК открили су разлике у симетрији Кегинових анјона које потичу од интеракција у *bulk* форми и при интеракцији са подлогом. Структурне промене праћене путем Раманске спектроскопије показале су директну везу са *DPA* вредностима добијеним коришћењем *SRIM* прорачуна. Сразмерно *DPA* вредностима структура прелази из благо модификоване преко парцијално рекомбинованих до структура налик волфрам-фосфатним бронзама добијеним за високе *DPA* вредности.

Утицај озрачивања јонским снопом на степен модификације површинске хемије, структуре и електричних својстава графен-оксида испитан је озрачивањем самостојећих папира ГО јонским сноповима водоника енергије од 15 keV при чему је флуенс вариран до максималне вредности од 2×10^{17} јона/cm² у циљу постизања различитог степена модификације. Спектроскопске методе су показале да долази до делимичне редукције ГО са повећањем флуенса при чему су слојеви ближи површини подложнији редукцији. Утврђено је да се површинске групе базалне равни ГО, алкокси и епокси, најлакше и у највећој мери редукују јонским сноповима водоника. Раманска спектроскопија дала је информацију о увођењу дефеката у структуру која је изнад 1×10^{16} јона/cm² врло значајна. На основу *iTS* прорачуна се могло закључити да електронске интеракције, због загревања решетке ГО до ~190 °C, могу допринети у одређеној мери десорпцији алкокси и епокси група, а да остатку структурних и промена површинске хемије на озраченом ГО вероватно доприносе нуклеарни губици. Испитана физичкохемијска својства повезана су са електричним својствима на основу Никвистових дијаграма добијених *EIS* методом у чврстом стању. Промене отпорности материјала повезане су са структурним променама где је показано да је при мањем броју дефеката утицај десорпције функционалних група доминантан уз повећану проводљивост

материјала. Већи број дефеката утицао је на sp^2 регионе, последично нарушавајући проводљивост материјала. Испитивање ГО озраченог јонским сноповима средњих енергија у суперкондензаторима показало је да почетни и озрачени узорци имају врло ниске вредности капацитивности које потичу од лоше проводљивости као и мале дубине продирања јонских снопова.

Приликом озрачивања ГО јонским сноповима ксенона енергија 150 MeV остварена је модификација целокупне запремине материјала. Анализа површинске хемије показала је постепену редуkcију ГО са повећањем флуенса при чему је примећена селективна редуkcија различитих функционалних група. Озрачивање јонским сноповима ксенона енергије 150 MeV довело је до повећања хидрофилности узорка и смањеног растојања између слојева. Раманска спектроскопија је показала постепене структурне промене које укључују увођење дефеката као и појаву sp структура при већим флуенсима озрачивања. Испитивање морфологије озраченог ГО показало је таласасту структуру у коју су уведене шупљине настале проласком јона. Побољшање капацитивности озраченог ГО је утврђено галваностатским циклирањем уз раст вредности од 0,8 до 40 F/g од почетног до озраченог узорка. Ипак, поређењем са термички третираним ГО, примећен је значајан омски отпор код озрачених узорака услед појаве јонских трагова.

Код почетних ГО/ВФК композита додатак ВФК не утиче у великој мери на стварање дефеката услед чега нема ни промена проводљивости. Мања импеданса узорка ГО/ВФК композита са 13% ВФК повезана је са делимичном редуkcијом материјала услед интеракције са ВФК. Редуkcија ГО је примећена и у озраченим композитима где је анализом површинске хемије ГО утврђено је да су већи флуенси озрачивања потребни за постизање истих степена модификације. Електрохемијска мерења показала су побољшана својства озрачених композита у односу на озрачен ГО при већим флуенсима озрачивања, што је повезано са повећаним повезивањем озрачене ВФК са ГО и са осталим анјонима ВФК након озрачивања већим флуенсима.

Сложеност система, у смислу могућих интеракција између компонената, и нетермодинамичка природа ефеката који прате процес озрачивања јонским сноповима, дају простор процени различитих доприноса, међу којима посебно треба имати у виду промену електронских својстава материјала, што ће бити део будућих истраживања.

6. Литература

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- [2] K. Raidongia, A.T.L. Tan, J. Huang, Chapter 14 - Graphene Oxide: Some New Insights into an Old Material, in: K. Tanaka, S. Iijima (Eds.) *Carbon Nanotubes and Graphene (Second Edition)*, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 341-374.
- [3] P.P. Brisebois, M. Sijaj, Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation, *Journal of Materials Chemistry C*, 8 (2020) 1517-1547.
- [4] J.F. Keggin, Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid, *Nature*, 131 (1933) 908-909.
- [5] U. Mioč, R.Z. Dimitrijevic, M. Davidovic, Z.P. Nedic, M. Mitrovic, P. Colombari, Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate : synthetic and characterization of PW8O26-type bronzes, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 3705-3718.
- [6] M. Misono, Chapter 4 - Catalysis of Heteropoly Compounds (Polyoxometalates), in: M. Misono (Ed.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2013, pp. 97-155.
- [7] A. Johannes, H. Holland-Moritz, C. Ronning, Ion beam irradiation of nanostructures: sputtering, dopant incorporation, and dynamic annealing, *Semiconductor Science and Technology*, 30 (2015) 033001.
- [8] B.C. Brodie, XIII. On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 (1859) 249-259.
- [9] W.S. Hummers, Jr., R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
- [10] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, Y. Chen, Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation, *Carbon*, 47 (2009) 3365-3368.
- [11] 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.
- [12] J. Jo, S. Lee, J. Gim, J. Song, S. Kim, V. Mathew, M.H. Alfaruqi, S. Kim, J. Lim, J. Kim, Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na- and K-ion secondary batteries, *Royal Society Open Science*, 6 (2019) 181978.
- [13] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (2012) 3210-3228.
- [14] N.M. Huang, H. Lim, C.H. Chia, M.A. Yarmo, M. Muhamad, Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide, *International journal of nanomedicine*, 6 (2011) 3443.
- [15] M. Rosillo-Lopez, C.G. Salzmann, A simple and mild chemical oxidation route to high-purity nano-graphene oxide, *Carbon*, 106 (2016) 56-63.
- [16] K.P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 1015-1024.
- [17] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Advances*, 6 (2016) 64993-65011.
- [18] H.V. Kiranakumar, R. Thejas, C.S. Naveen, M.I. Khan, G.D. Prasanna, S. Reddy, M. Oreijah, K. Guedri, O.T. Bafakeeh, M. Jameel, A review on electrical and gas-sensing properties of reduced graphene oxide-metal oxide nanocomposites, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2022).
- [19] I. Sengupta, S. Chakraborty, M. Talukdar, S.K. Pal, S. Chakraborty, Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity, *Journal of Materials Research*, 33 (2018) 4113-4122.
- [20] X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. de Andrés, Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 6905-6912.

- [21] M. Cutroneo, L. Torrisi, V. Havranek, A. Mackova, P. Malinsky, A. Torrisi, L. Silipigni, S. Fernandes, Z. Sofer, J. Stammers, Localized modification of graphene oxide properties by laser irradiation in vacuum, *Vacuum*, 165 (2019) 134-138.
- [22] 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.
- [23] J. Fu, C. Wei, W. Wang, J.L. Wei, J. Lv, Studies of structure and properties of graphene oxide prepared by ball milling, *Materials Research Innovations*, 19 (2015) S1-277-S271-280.
- [24] D.W. Chang, H.-J. Choi, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, L. Dai, J.-B. Baek, Solvent-free mechanochemical reduction of graphene oxide, *Carbon*, 77 (2014) 501-507.
- [25] F.T. Johra, W.-G. Jung, Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor, *Applied Surface Science*, 357 (2015) 1911-1914.
- [26] H.-J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H.K. Park, I.-S. Jung, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 1987-1992.
- [27] G. Choudhary, H. Hansen, S.G. Donkin, C. Kirman, Toxicological profile for hydrazines, (1997).
- [28] L. Sun, Structure and synthesis of graphene oxide, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27 (2019) 2251-2260.
- [29] U. Hofmann, R. Holst, Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72 (1939) 754-771.
- [30] G. Ruess, Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd), *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 76 (1947) 381-417.
- [31] W. Scholz, H.P. Boehm, Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369 (1969) 327-340.
- [32] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 4477-4482.
- [33] A.M. Dimiev, L.B. Alemany, J.M. Tour, Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model, *ACS Nano*, 7 (2013) 576-588.
- [34] Z. Liu, K. Nørgaard, M.H. Overgaard, M. Ceccato, D.M.A. Mackenzie, N. Stenger, S.L.S. Stipp, T. Hassenkam, Direct observation of oxygen configuration on individual graphene oxide sheets, *Carbon*, 127 (2018) 141-148.
- [35] S. Singal, A. Joshi, A.K. Tomar, V. Sahu, G. Singh, R.K. Sharma, Vacancies and edges: Enhancing supercapacitive performance metrics of electrode materials, *Journal of Energy Storage*, 31 (2020) 101614.
- [36] N. Manousi, E. Rosenberg, E. Deliyanni, G.A. Zachariadis, V. Samanidou, Magnetic Solid-Phase Extraction of Organic Compounds Based on Graphene Oxide Nanocomposites, *Molecules*, 25 (2020) 1148.
- [37] R. Kumar, R. Thangappan, Electrode material based on reduced graphene oxide (rGO)/transition metal oxide composites for supercapacitor applications: a review, *Emergent Materials*, (2022).
- [38] D.P. Dubal, N.R. Chodankar, A. Vinu, D.-H. Kim, P. Gomez-Romero, Asymmetric Supercapacitors Based on Reduced Graphene Oxide with Different Polyoxometalates as Positive and Negative Electrodes, *ChemSusChem*, 10 (2017) 2742-2750.
- [39] M.B. Tahir, M. Abrar, A. Tehseen, T.I. Awan, A. Bashir, G. Nabi, Chapter 11 - Nanotechnology: the road ahead, in: T.I. Awan, A. Bashir, A. Tehseen (Eds.) *Chemistry of Nanomaterials*, Elsevier2020, pp. 289-308.
- [40] S. Korkmaz, İ.A. Kariper, Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications, *Journal of Energy Storage*, 27 (2020) 101038.
- [41] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage*, 21 (2019) 801-825.
- [42] 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) 2826-2830.

- [43] X. Xiang, Z. He, J. Rao, Z. Fan, X. Wang, Y. Chen, Applications of Ion Beam Irradiation in Multifunctional Oxide Thin Films: A Review, *ACS Applied Electronic Materials*, 3 (2021) 1031-1042.
- [44] X. Wang, W. Wan, S. Shen, H. Wu, H. Zhong, C. Jiang, F. Ren, Application of ion beam technology in (photo)electrocatalytic materials for renewable energy, *Applied Physics Reviews*, 7 (2020) 041303.
- [45] M. Milosavljević, A. Grce, D. Peruško, M. Stojanović, J. Kovač, G. Dražič, A.Y. Didyk, V.A. Skuratov, A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures, *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012) 884-892.
- [46] Z. Li, F. Chen, Ion beam modification of two-dimensional materials: Characterization, properties, and applications, *Applied Physics Reviews*, 4 (2017) 011103.
- [47] P. Willke, J.A. Amani, A. Sinterhau, S. Thakur, T. Kotzot, T. Druga, S. Weikert, K. Maiti, H. Hofsäss, M. Wenderoth, Doping of Graphene by Low-Energy Ion Beam Implantation: Structural, Electronic, and Transport Properties, *Nano Letters*, 15 (2015) 5110-5115.
- [48] S.H. Al-Harhi, A. Kara'a, T. Hysen, M. Elzain, A.T. Al-Hinai, M.T.Z. Myint, Evolution of surface morphology and electronic structure of few layer graphene after low energy Ar⁺ ion irradiation, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 213107.
- [49] Y. Zhang, H.J. Whitlow, Modification of Materials by MeV Ion Beams, in: R. Hellborg (Ed.) *Electrostatic Accelerators: Fundamentals and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 506-529.
- [50] C. Trautmann, Micro- and Nanoengineering with Ion Tracks, in: R. Hellborg, H.J. Whitlow, Y. Zhang (Eds.) *Ion Beams in Nanoscience and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 369-387.
- [51] Z. Xu, F. Fang, G. Zeng, Focused Ion Beam Nanofabrication Technology, in: A. Nee (Ed.) *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, Springer London, London, 2013, pp. 1-28.
- [52] F. Aumayr, S. Facsko, A.S. El-Said, C. Trautmann, M. Schleberger, Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (2011) 393001.
- [53] C. Tyagi, S.A. Khan, S. Ojha, D.K. Avasthi, A. Tripathi, Effect of carbon ion-beam irradiation on graphene oxide film, *Vacuum*, 154 (2018) 259-263.
- [54] K. Hareesh, B. Shateesh, J.F. Williams, K. Asokan, D.M. Phase, K. Priya Madhuri, S.K. Haram, S.D. Dhole, Enhanced supercapacitance behaviour of low energy ion beam reduced graphene oxide, *Materials Research Express*, 4 (2017) 065018.
- [55] P. Malinský, A. Macková, R. Mikšová, H. Kováčiková, M. Cutroneo, J. Luxa, D. Bouša, B. Štrochová, Z. Sofer, Graphene oxide layers modified by light energetic ions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 10282-10291.
- [56] N. Nešković, FAMA—Facility for Modification and Analysis of Materials with Ion Beams, in: W.E. Lee, R. Gadow, V. Mitic, N. Obradovic (Eds.) *Proceedings of the III Advanced Ceramics and Applications Conference*, Atlantis Press, Paris, 2016, pp. 59-68.
- [57] J.M. Schippers, Cyclotrons for Particle Therapy, arXiv preprint arXiv:1804.08541, (2018).
- [58] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 268 (2010) 1818-1823.
- [59] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors, *Physical Review B*, 46 (1992) 14362-14369.
- [60] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, C. Trautmann, Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277 (2012) 28-39.
- [61] M. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Springer Netherlands 1994.

- [62] M.T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30 (1991) 34-48.
- [63] M.T. Pope, Heteropoly and isopoly anions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence blues, *Inorganic Chemistry*, 11 (1972) 1973-1974.
- [64] L.C.W. Baker, D.C. Glick, Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 3-50.
- [65] N.I. Gumerova, A. Rompel, Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates, *Nature Reviews Chemistry*, 2 (2018) 0112.
- [66] N.C. Coronel, M.J. da Silva, Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Soluble, Solid and Solid-Supported Catalysts, *Journal of Cluster Science*, 29 (2018) 195-205.
- [67] D. Bajuk-Bogdanović, A. Popa, S. Uskoković-Marković, I. Holclajtner-Antunović, Vibrational study of interaction between 12-tungstophosphoric acid and microporous/mesoporous supports, *Vibrational Spectroscopy*, 92 (2017) 151-161.
- [68] M. Misono, Catalytic chemistry of solid polyoxometalates and their industrial applications, *Molecular Engineering*, 3 (1993) 193-203.
- [69] Z. Jovanović, Ž. Mravik, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, S. Marković, M. Vujković, J. Kovač, D. Vengust, S. Uskoković-Marković, I. Holclajtner-Antunović, Self-limiting interactions in 2D-0D system: A case study of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid nanocomposite, *Carbon*, 156 (2020) 166-178.
- [70] J.-P. Tessonnier, S. Goubert-Renaudin, S. Alia, Y. Yan, M.A. Barteau, Structure, Stability, and Electronic Interactions of Polyoxometalates on Functionalized Graphene Sheets, *Langmuir*, 29 (2013) 393-402.
- [71] T.J.R. Weakley, H.T. Evans, J.S. Showell, G.F. Tourné, C.M. Tourné, 18-Tungstotetracobalto(II)diphosphate and related anions: a novel structural class of heteropolyanions, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1973) 139-140.
- [72] K. Nowinska, M. Sopa, A. Waclaw, D. Szuba, Transition metal modified lacunary heteropoly compounds as catalysts for oxidation of light paraffins, *Applied Catalysis A: General*, 225 (2002) 141-151.
- [73] A. Martínez-de la Cruz, F.E. Longoria Rodríguez, Features of the electrochemical lithium insertion into monophosphate tungsten bronzes $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($m=9$ and 10), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 830-834.
- [74] H. Nair, J.T. Miller, E.A. Stach, C.D. Baertsch, Mechanism of dynamic structural reorganization in polyoxometalate catalysts, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 40-47.
- [75] J.C.S. Soares, A.H.A. Gonçalves, F.M.Z. Zotin, L.R.R. de Araújo, A.B. Gaspar, Influence of reactional parameters in the adipic acid synthesis from cyclohexene using heterogeneous polyoxometalates, *Catalysis Today*, 381 (2021) 143-153.
- [76] Z. Jovanović, I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, Ž. Mravik, M. Vujković, Effect of thermal treatment on the charge storage properties of graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposite, *Electrochem. Commun.*, 83 (2017) 36-40.
- [77] H. Ratajczak, A.J. Barnes, A. Bielański, H.D. Lutz, A. Müller, M.T. Pope, Vibrational Spectroscopy of Heteropoly Acids, in: M.T. Pope, A. Müller (Eds.) *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001, pp. 101-116.
- [78] J. Muñoz, A.K. Cuentas-Gallegos, M. Robles, M. Valdéz, Bond formation, electronic structure, and energy storage properties on polyoxometalate-carbon nanocomposites, *Theoretical Chemistry Accounts*, 135 (2016) 92.
- [79] M. Genovese, K. Lian, Polyoxometalate modified pine cone biochar carbon for supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 3939-3947.
- [80] A.K. Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández, A. Vargas-Ocampo, Dispersion effect of Cs-PW particles on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic activity on the reduction of bromate, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4378-4383.

- [81] Z. Kang, Y. Wang, E. Wang, S. Lian, L. Gao, W. You, C. Hu, L. Xu, Polyoxometalates nanoparticles: synthesis, characterization and carbon nanotube modification, *Solid State Communications*, 129 (2004) 559-564.
- [82] L. Yu, Q. Liu, S. Ding, J. Yu, S. Peng, J. Zhang, C. Jiang, G. Yang, The assembly of polyoxometalate-graphene oxide composites for photocatalytic removal of organic dye in water, *Applied Surface Science*, 602 (2022) 154095.
- [83] H. Li, S. Pang, S. Wu, X. Feng, K. Müllen, C. Bubeck, Layer-by-Layer Assembly and UV Photoreduction of Graphene–Polyoxometalate Composite Films for Electronics, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 9423-9429.
- [84] X. Zhang, L. Li, D. Shao, Uptake of uranium from wastewater by polyoxometalate modified graphene oxide, *Separation and Purification Technology*, 302 (2022) 122154.
- [85] F.-C. Shen, Y.-R. Wang, S.-L. Li, J. Liu, L.-Z. Dong, T. Wei, Y.-C. Cui, X.L. Wu, Y. Xu, Y.-Q. Lan, Self-assembly of polyoxometalate/reduced graphene oxide composites induced by ionic liquids as a high-rate cathode for batteries: “killing two birds with one stone”, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 1743-1750.
- [86] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke 1975.
- [87] N. Lazarević, R. Hackl, Fluctuations and pairing in Fe-based superconductors: Light scattering experiments, *J. Phys.: Condens. Matter*, 32 (2020) 413001.
- [88] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments*, 78 (2007) 013705.
- [89] T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'Homme, L.C. Brinson, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 327-331.
- [90] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, The Ion–Matter Interaction with Swift Heavy Ions in the Light of Inelastic Thermal Spike Model, *Acta Physica Polonica A*, 109 (2006).
- [91] C. Tyagi, S.A. Khan, I. Sulania, R. Meena, D.K. Avasthi, A. Tripathi, Evidence of Ion-Beam-Induced Annealing in Graphene Oxide Films Using in Situ X-Ray Diffraction and Spectroscopy Techniques, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 9632-9640.
- [92] T. Tran, T. Pham, P. Le, T. Nguyen, V. Tran, Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 4 (2013) 045007.
- [93] J.E. Bertie, Optical Constants, *Handbook of Vibrational Spectroscopy* 2001.
- [94] P. Kubelka, F. Munk, An article on optics of paint layers, *Z. Tech. Phys.*, 12 (1931) 259-274.
- [95] D. Bajuk-Bogdanović, I. Holclajtner-Antunović, M. Todorović, U. B Mioć, J. Zakrzewska, A study of 12-tungstosilicic and 12-molybdophosphoric acids in solution, *J. Serb. Chem. Soc.*, 73225 (2008) 197-209.
- [96] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts, *Journal of Catalysis*, 119 (1989) 400-414.
- [97] V. Sasca, A. Popa, Band-gap energy of heteropoly compounds containing Keggin polyanion-[PV_xMo_{12-x}O₄₀]^{-(3+x)} relates to counter-cations and temperature studied by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 133503.
- [98] N. Essayem, A. Holmqvist, P.Y. Gayraud, J.C. Vadrine, Y. Ben Taarit, In Situ FTIR Studies of the Protonic Sites of H₃PW₁₂O₄₀ and Its Acidic Cesium Salts M_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 273-280.
- [99] P.J. Kulesza, M. Chojak, K. Karnicka, K. Miecznikowski, B. Palys, A. Lewera, A. Wieckowski, Network Films Composed of Conducting Polymer-Linked and Polyoxometalate-Stabilized Platinum Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4128-4134.

- [100] C.Y. Kim, R.A. Condrate, The vibrational spectra of crystalline $W_2O_3(PO_4)_2$ and related tungsten phosphate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 45 (1984) 1213-1218.
- [101] M.T. Pope, A. Müller, Introduction to Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-assembly to Applications, in: M.T. Pope, A. Müller (Eds.) *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001, pp. 1-6.
- [102] U. Mioč, S. Stojadinović, N. Zoran, Characterization of Bronze Surface Layer Formed by Microarc Oxidation Process in 12-Tungstophosphoric Acid, *Materials*, 3 (2009).
- [103] M. Greenblatt, PHOSPHATE TUNGSTEN BRONZES — A NEW FAMILY OF QUASI-LOW-DIMENSIONAL METALLIC OXIDES, *International Journal of Modern Physics B*, 07 (1993) 3937-3971.
- [104] M. Greenblatt, Monophosphate Tungsten Bronzes. A New Family of Low-Dimensional, Charge-Density-Wave Oxides, *Acc. Chem. Res.*, 29 (1996) 219-228.
- [105] D. Masure, P. Chaquin, C. Louis, M. Che, M. Fournier, Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part II. Theoretical semi-empirical approach to the influence of the inner and outer Mo coordination spheres on the electronic levels of polyoxomolybdates, *Journal of Catalysis*, 119 (1989) 415-425.
- [106] C. Thomazeau, V. Martin, P. Afanasiev, Effect of support on the thermal decomposition of $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in the inert gas atmosphere, *Applied Catalysis A: General*, 199 (2000) 61-72.
- [107] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, 3 (1968) 37-46.
- [108] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 15089-15099.
- [109] C. Yue, X. Zhu, M. Rigutto, E. Hensen, Acid catalytic properties of reduced tungsten and niobium-tungsten oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 370-381.
- [110] R.S. Weber, Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 470-474.
- [111] Y. Lv, Z. Chen, Y. Liu, T. Wang, Z. Ming, Oxygen vacancy improves the hydrogen evolution reaction property of WO_3-x nanosheets, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 15 (2018) 114-118.
- [112] A.K. Nayak, M. Verma, Y. Sohn, P.A. Deshpande, D. Pradhan, Highly Active Tungsten Oxide Nanoplate Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Acidic and Near Neutral Electrolytes, *ACS Omega*, 2 (2017) 7039-7047.
- [113] M. Occhiuzzi, D. Cordischi, D. Gazzoli, M. Valigi, P.C. Heydorn, WO_x/ZrO_2 catalysts: Part 4. Redox properties as investigated by redox cycles, XPS and EPR, *Applied Catalysis A: General*, 269 (2004) 169-177.
- [114] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J.C. Bernéde, E. El Idrissi, E. Benseddik, A. Kachouane, Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films, *Thin Solid Films*, 358 (2000) 40-45.
- [115] F. Berry, G. Derrick, J. Marco, M. Mortimer, Silica-supported silicotungstic acid: A study by X-ray photoelectron spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009).
- [116] A.D. Newman, A.F. Lee, K. Wilson, N.A. Young, On the active site in $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ catalysts for fine chemical synthesis, *Catalysis Letters*, 102 (2005) 45-50.
- [117] W. Grünert, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, Reduction behavior and metathesis activity of $WO_3Al_2O_3$ catalysts: III. The activation of $WO_3Al_2O_3$ catalysts, *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 444-456.
- [118] A. Lewera, P.J. Barczuk, K. Skorupska, K. Miecznikowski, M. Salamonczyk, P.J. Kulesza, Influence of polyoxometalate on oxidation state of tin in Pt/Sn nanoparticles and its importance during electrocatalytic oxidation of ethanol – Combined electrochemical and XPS study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662 (2011) 93-99.
- [119] A.D. Newman, D.R. Brown, P. Siril, A.F. Lee, K. Wilson, Structural studies of high dispersion $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ solid acid catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006) 2893-2902.

- [120] M. Chojak, A. Kolary-Zurowska, R. Włodarczyk, K. Miecznikowski, K. Karnicka, B. Palys, R. Marassi, P.J. Kulesza, Modification of Pt nanoparticles with polyoxometallate monolayers: Competition between activation and blocking of reactive sites for the electrocatalytic oxygen reduction, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5574-5581.
- [121] E. Salje, A.F. Carley, M.W. Roberts, The effect of reduction and temperature on the electronic core levels of tungsten and molybdenum in WO_3 and $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ —A photoelectron spectroscopic study, *Journal of Solid State Chemistry*, 29 (1979) 237-251.
- [122] T.-V. Nguyen, K.-J. Kim, O.B. Yang, Photocatalytic water decomposition for hydrogen production over silicotungstic acid–silica photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173 (2005) 56-63.
- [123] X. Huang, W. Wang, X. Liu, H3PW12O40-doped pyromellitic diimide prepared via thermal transformation as an efficient visible-light photocatalyst, *Journal of Materials Science*, 55 (2020) 8502-8512.
- [124] P.A. Jalil, M. Faiz, N. Tabet, N.M. Hamdan, Z. Hussain, A study of the stability of tungstophosphoric acid, H3PW12O40, using synchrotron XPS, XANES, hexane cracking, XRD, and IR spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 292-297.
- [125] J. Li, L. Luo, W. Tan, H. Wang, M. Yang, F. Jiang, W. Yang, The comparative study of two reusable phosphotungstic acid salts/reduced graphene oxides composites with enhanced photocatalytic activity, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019) 34248-34260.
- [126] H. Ilbeygi, I.Y. Kim, M.G. Kim, W. Cha, P.S.M. Kumar, D.-H. Park, A. Vinu, Highly Crystalline Mesoporous Phosphotungstic Acid: A High-Performance Electrode Material for Energy-Storage Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) 10849-10854.
- [127] J.-F. Wang, T.-F. Shi, Z.-T. Zhuang, Q.-Q. Gao, Y.-M. Zhang, Effect of the itinerant electron density on the magnetization and Curie temperature of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ceramics, *RSC Advances*, 8 (2018) 29071-29077.
- [128] J.P. Randin, A.K. Vijh, Hydrogen evolution reaction on sodium-tungsten bronzes, *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 37-43.
- [129] H. Tian, X. Cui, L. Zeng, L. Su, Y. Song, J. Shi, Oxygen vacancy-assisted hydrogen evolution reaction of the Pt/ WO_3 electrocatalyst, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 6285-6293.
- [130] J. Park, S. Lee, H.-E. Kim, A. Cho, S. Kim, Y. Ye, J.W. Han, H. Lee, J.H. Jang, J. Lee, Investigation of the Support Effect in Atomically Dispersed Pt on WO_3-x for Utilization of Pt in the Hydrogen Evolution Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) 16038-16042.
- [131] A. Damjanovic, D. Sepa, J.O.M. Bockris, ELECTROCATALYSIS BY THE BRONZES OF THE ELECTRODIC REDUCTION OF OXYGEN TO WATER, *JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY*, 16 (1968) 1-17.
- [132] M. Vujković, Z. Nedić, P. Tančić, O.S. Aleksić, M.V. Nikolić, U. Mioč, S. Mentus, Electrochemical lithiation/delithiation kinetics and capacity of phosphate tungsten bronze and its chemically pre-lithiated derivatives in aqueous solutions, *Journal of Materials Science*, 51 (2016) 2481-2489.
- [133] J.-D. Guo, M.S. Whittingham, TUNGSTEN OXIDES AND BRONZES: SYNTHESIS, DIFFUSION AND REACTIVITY, *International Journal of Modern Physics B*, 07 (1993) 4145-4164.
- [134] D. Bajuk-Bogdanović, A. Jović, B. Nedić Vasiljević, M. Milojević-Rakić, M. Kragović, D. Krajišnik, I. Holclajtner-Antunović, V. Dondur, 12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites – Characterization and application for pesticide removal, *Mater. Sci. Eng., B*, 225 (2017) 60-67.
- [135] A.J. Bridgeman, Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions, *Chem. Phys.*, 287 (2003) 55-69.
- [136] S. Loridant, C. Feche, N. Essayem, F. Figueras, WO_x/ZrO_2 Catalysts Prepared by Anionic Exchange: In Situ Raman Investigation from the Precursor Solutions to the Calcined Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 5631-5637.
- [137] A. Davantès, D. Costa, G. Lefèvre, Infrared Study of (Poly)tungstate Ions in Solution and Sorbed into Layered Double Hydroxides: Vibrational Calculations and In Situ Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 12356-12364.

- [138] R.M. Hengstler-Eger, P. Baldo, L. Beck, J. Dorner, K. Ertl, P.B. Hoffmann, C. Hugenschmidt, M.A. Kirk, W. Petry, P. Pikart, A. Rempel, Heavy ion irradiation induced dislocation loops in AREVA's M5@ alloy, *J. Nucl. Mater.*, 423 (2012) 170-182.
- [139] F. Adar, E. Lee, S. Mamedov, A. Whitley, Experimental Evaluation of the Depth Resolution of a Raman Microscope, *Microscopy and Microanalysis*, 16 (2010) 360-361.
- [140] R.M.N.M. Rathnayake, H.W.M.A.C. Wijayasinghe, H.M.T.G.A. Pitawala, M. Yoshimura, H.-H. Huang, Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy natural vein graphite, *Applied Surface Science*, 393 (2017) 309-315.
- [141] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 20489-20497.
- [142] L.G. Guex, B. Sacchi, K.F. Peuvot, R.L. Andersson, A.M. Pourrahimi, V. Ström, S. Farris, R.T. Olsson, Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry, *Nanoscale*, 9 (2017) 9562-9571.
- [143] V.I. Sysoev, A.V. Okotrub, A.V. Gusel'nikov, D.A. Smirnov, L.G. Bulusheva, In situ XPS Observation of Selective NO_x Adsorption on the Oxygenated Graphene Films, *physica status solidi (b)*, 255 (2018) 1700267.
- [144] Y. Wei, Z. Pastuovic, T. Murphy, D.B. Gore, Precise tuning chemistry and tailoring defects of graphene oxide films by low energy ion beam irradiation, *Applied Surface Science*, 505 (2020) 144651.
- [145] R. Yuan, P. Li, L. Chen, J. Yuan, B. Xu, G. Sun, E. Ding, J. Chen, Effects of grafting oxygen atoms on the tribological properties of graphene: Molecular dynamics simulation and experimental analysis, *Applied Surface Science*, 528 (2020) 147045.
- [146] M. Khandelwal, S.H. Hur, J.S. Chung, Tailoring the structural properties of simultaneously reduced and functionalized graphene oxide via alkanolamine(s)/alkyl alkanolamine for energy storage applications, *Chemical Engineering Journal*, 363 (2019) 120-132.
- [147] I. Sengupta, S.S.S.S. Kumar, S.K. Pal, S. Chakraborty, Characterization of structural transformation of graphene oxide to reduced graphene oxide during thermal annealing, *Journal of Materials Research*, 35 (2020) 1197-1204.
- [148] M. Sieradzka, C. Ślusarczyk, R. Fryczkowski, J. Janicki, Insight into the effect of graphite grain sizes on the morphology, structure and electrical properties of reduced graphene oxide, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (2020) 7059-7067.
- [149] J. Qin, Y. Zhang, M. Batmunkh, G. Shi, M. Al-Mamun, P. Liu, W. Li, D.-C. Qi, H. Zhao, Y.L. Zhong, Fast and cost-effective room temperature synthesis of high quality graphene oxide with excellent structural intactness, *Sustainable Materials and Technologies*, 25 (2020) e00198.
- [150] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceramics International*, 45 (2019) 14439-14448.
- [151] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations, *Carbon*, 110 (2016) 155-171.
- [152] N. Díez, A. Śliwak, S. Gryglewicz, B. Grzyb, G. Gryglewicz, Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment, *RSC Advances*, 5 (2015) 81831-81837.
- [153] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195 (2014) 145-154.
- [154] 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.
- [155] H. Xu, G. Li, J. Li, C. Chen, X. Ren, Interaction of Th(IV) with graphene oxides: Batch experiments, XPS investigation, and modeling, *Journal of Molecular Liquids*, 213 (2016) 58-68.

- [156] P. Dash, T. Dash, T.K. Rout, A.K. Sahu, S.K. Biswal, B.K. Mishra, Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling process from natural graphite, *RSC Advances*, 6 (2016) 12657-12668.
- [157] D.E. Lobo, J. Fu, T. Gengenbach, M. Majumder, Localized Deoxygenation and Direct Patterning of Graphene Oxide Films by Focused Ion Beams, *Langmuir*, 28 (2012) 14815-14821.
- [158] J.B. Gilbert, M.F. Rubner, R.E. Cohen, Depth-profiling X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of interlayer diffusion in polyelectrolyte multilayers, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110 (2013) 6651-6656.
- [159] P. Nguyen-Tri, P. Ghassemi, P. Carriere, S. Nanda, A.A. Assadi, D.D. Nguyen, Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review, *Polymers*, 12 (2020) 1142.
- [160] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, 43 (2005) 1731-1742.
- [161] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 187401.
- [162] V.N. Tsaneva, W. Kwapinski, X. Teng, B.A. Glowacki, Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy, *Carbon*, 80 (2014) 617-628.
- [163] O. Korup, R. Schlögl, R. Horn, Carbon formation in catalytic partial oxidation of methane on platinum: Model studies on a polycrystalline Pt foil, *Catalysis Today*, 181 (2012) 177-183.
- [164] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [165] A. Olejniczak, N.A. Nebogatikova, A.V. Frolov, M. Kulik, I.V. Antonova, V.A. Skuratov, Swift heavy-ion irradiation of graphene oxide: Localized reduction and formation of sp-hybridized carbon chains, *Carbon*, 141 (2019) 390-399.
- [166] L. Silipigni, M. Fazio, B. Fazio, M. Cutroneo, L. Torrisi, Tailoring the oxygen content of graphene oxide by IR laser irradiation, *Applied Physics A*, 124 (2018) 545.
- [167] A.W. Rokmana, A. Asriani, H. Suhendar, K. Triyana, A. Kusumaatmaja, I. Santoso, The Optical Properties of Thin Film Reduced Graphene Oxide/Poly (3,4 Ethylenedioxythiophene):Poly (Styrene Sulfonate)(PEDOT:PSS) Fabricated by Spin Coating, *Journal of Physics: Conference Series*, 1011 (2018) 012007.
- [168] O. Gharbi, M.T.T. Tran, M.E. Orazem, B. Tribollet, M. Turmine, V. Vivier, Impedance Response of a Thin Film on an Electrode: Deciphering the Influence of the Double Layer Capacitance, *ChemPhysChem*, 22 (2021) 1371-1378.
- [169] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: I. Demonstration of Applicability, *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (1992) 1917.
- [170] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 4159.
- [171] K.Z. Riahi, N. Sdiri, D.J. Ennigrou, K. Horchani-Naifer, Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of graphene oxide nanosheets synthesized from modified Hummer's method, *Journal of Molecular Structure*, 1216 (2020) 128304.
- [172] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C. Ozkan, Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors, *Scientific reports*, 4 (2014) 4452.
- [173] F. Perrozzi, S. Croce, E. Treossi, V. Palermo, S. Santucci, G. Fioravanti, L. Ottaviano, Reduction dependent wetting properties of graphene oxide, *Carbon*, 77 (2014) 473-480.
- [174] X. Chen, D. Meng, B. Wang, B.-W. Li, W. Li, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Rapid thermal decomposition of confined graphene oxide films in air, *Carbon*, 101 (2016) 71-76.

- [175] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.J. Kim, The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon*, 53 (2013) 38-49.
- [176] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, *Carbon*, 50 (2012) 3542-3554.
- [177] B. Ma, R.D. Rodriguez, A. Ruban, S. Pavlov, E. Sheremet, The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2019) 10125-10134.
- [178] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Advanced Energy Materials*, 9 (2019) 1902007.
- [179] A. Bazan-Aguilar, M. Ponce-Vargas, C.L. Caycho, A. La Rosa-Toro, A.M. Baena-Moncada, Highly Porous Reduced Graphene Oxide-Coated Carbonized Cotton Fibers as Supercapacitor Electrodes, *ACS Omega*, 5 (2020) 32149-32159.
- [180] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 1294-1301.

7. Биографија аутора

Жељко Мравик је рођен 17.11.1993. године у Београду. Основну школу завршио је у Бољевцима као ђак генерације уз Вукову диплому. 2008. године уписује Земунску гимназију коју завршава са одличним успехом. Након гимназије уписује основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду које завршава у јулу 2016. године, са просечном оценом 9,54. У Лабораторији за физику Института за нуклеарне науке „Винча“ радио је дипломски рад на тему „Утицај термичког третмана на физичкохемијске особине нанокмпозита графен оксида и 12-волфрамфосфорне киселине“ и одбранио га са највишом оценом. У септембру 2016. године уписује мастер академске студије на Факултету за физичку хемију које завршава у јулу 2017. године са просечном оценом 9,75. Током мастер студија радио је на мастер раду у Институту за нуклеарне науке „Винча“ бавећи се сличном тематиком као и при изради дипломског рада. Учествовао је на међународној студентској пракси у Обједињеном институту за нуклеарна истраживања, Дубна, Русија.

Током школовања био је корисник стипендија Министарства просвете науке и технолошког развоја Републике Србије и то једне године студентске стипендије и током две године стипендије за изузетно надарене студенте, као и стипендије за студенте завршних година Министарства омладине и спорта Републике Србије (Стипендија Фонда за младе таленте – Доситеја). Добитник је специјалног признања Српског хемијског друштва за 2017. годину за изузетан успех у току студија. На 4. међународне конференције (*16th YRC 2017*, *AYSS-2019*, *AYSS-2020*, и *AYSS-2022*), добио је награде за најбоље презентације, док је на једној међународној конференцији (*20th Yucomat 2018*) добио награду за најбољи постер. Део је Центра изузетних вредности за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије.

Библиографија:

Научни радови и саопштења произашли из дисертације

Кандидат је коаутор три научна рада објављена у међународним часописима, једног научног рада објављеног у истакнутом националном часопису и једанаест саопштења са међународног научног скупа штампаног у изводу који су публиковани из резултата дисертације:

M21a:

- Z. Jovanović, M. Gloginjić, **Ž. Mravik**, A. Olejniczak, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, I. Pašti, V. Skuratov, Mechanistic insights into ion-beam induced reduction of graphene oxide: An experimental and theoretical study, *Radiation Physics and Chemistry* 199 (2022) 110355.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, A. Mraković, L. Vukosavljević, I. Trajić, J. Kovač, D. Peruško, N. Gavrilov, Z. Jovanović, Structural and electrochemical properties of carbon ion beam irradiated 12-tungstophosphoric acid, *Radiation Physics and Chemistry* 183 (2021) 109422.

M21:

- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, J. Rmuš, A. Olejniczak, A. Mraković, J. Lazarević, S. Uskoković-Marković, N. Lazarević, V. Skuratov, Z. Jovanović, Modification of Keggin anion structure with ion beams—A new spectroscopic insights into the effects of keV- and MeV-ion beam irradiation on 12-tungstophosphoric acid, *Journal of Raman Spectroscopy* 53 (2022) 1974-1984.

M52:

- **Ž. Mravik**, Z. Jovanović, Analiza površinskih funkcionalnih grupa termički redukovanog grafen oksida metodom temperaturski programirane desorpcije, *Tehnika* 73 (2), 186-191. 2018.

M34:

- **Ž. Mravik**, M. Gloginjić, J. Rmuš, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, M. V. Nikolić, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, Conductivity and electrochemical charge storage capacity of thermally treated and ion-beam irradiated graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposites, The XXVI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022), 24-28 October 2022, Dubna, Russia
- **Ž. Mravik**, M. Gloginjić, J. Rmuš, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, M. V. Nikolić, N. Gavrilov, Z. Jovanović, Electrochemical charge storage properties of thermally treated and ion-beam irradiated graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposites, Twenty-third annual conference YUCOMAT 2022 & Twelfth world round table conference on sintering XII WRTCS, Herceg Novi, Montenegro, 2022, Program and the Book of Abstracts, Page 136.
- **Ž. Mravik**, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, J. Rmuš, M. Jelić, M. Grujičić, M. V. Nikolić, N. Gavrilov, Z. Jovanović, Thermally Treated and Ion Beam Irradiated Graphene Oxide for Supercapacitor Application, COIN2022 - Contemporary Batteries and Supercapacitors - International Symposium Belgrade 2022, Program and the Book of Abstracts, Page 39.
- **Ž. Mravik**, M. Gloginjić, D. Bajuk-Bogdanović, M. V. Nikolić, A. Olejniczak, N. Gavrilov, Z. Jovanović, Surface, structural and electric properties of ion beam irradiated graphene oxide papers, Nineteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2021, Program and the Book of Abstracts, Page 38.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, A. Olejniczak, M. Pejčić, J. Lazarević, N. Lazarević, Z. Jovanović, Ion beam irradiation of 12-tungstophosphoric acid – influence of energy of accelerated ions on structural properties, 22nd annual conference Yucomat 2021, Herceg Novi, Montenegro, 30 August - 03 September, 2021, Programme and The Book of Abstracts, Page 110.
- M. Gloginjić, **Ž. Mravik**, Danica Bajuk-Bogdanović, Andrzej Olejniczak, Vladimir A. Skuratov, Igor Pašti, Zoran Jovanović, Modification of surface oxygen groups of graphene oxide by ion beam irradiation for supercapacitor applications, 4th International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 4IMMSERA, September 22-23, 2021, Program and the Book of Abstracts, Page 3.
- M. Gloginjić, **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, M. Pejčić, A. Olejniczak, V. A. Skuratov, Z. Jovanović, Surface chemistry of ion beam irradiated graphene oxide papers, Solid-State Science & Research Meeting, 10 & 11 June 2021, Zagreb, Book of Abstracts, Page 38.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, A. Olejniczak, I. Trajić, Lj. Vukosavljević, N. Gavrilov, Z. Jovanović, Ion beam irradiation of 12-tungstophosphoric acid –influence of energy of accelerated ions on structural and electrochemical properties, The XXIV International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2020), Dubna, Russia, 9-13 November 2020, <https://indico.jinr.ru/event/1119/contributions/10656/>
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, A. Mraković, I. Trajić, Lj. Vukosavljević, D. Peruško, Z. Jovanović, Utilizing ion beam irradiation for structural modification of 12-tungstophosphoric acid, 21st annual conference Yucomat 2019, Herceg Novi, Montenegro, 2-6 September, 2019, Programme and The Book of Abstracts, Page 133.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, A. Mraković, Lj. Vukosavljević, Ivan Trajić, D. Peruško, Z. Jovanović, Structural modification of 12-thungstophoshoric acid by ion beam irradiation, The XXIII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2019), Dubna, Russia, 15-19 April 2019.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, A. Mraković, I. Trajić, Lj. Vukosavljević, D. Peruško, Z. Jovanović, Physicochemical properties of ion beam irradiated 12-tungstophosphoric acid, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, Page 34.

Остали научни радови и саопштења на којима је кандидат коаутор

Поред ових публикација, кандидат је коаутор осам научних радова објављених у међународним часописима, једног научног рада објављеног у истакнутом националном часопису и двадесет два саопштења са међународног научног скупа штампаних у изводу:

M21:

- A. Janošević Ležaić, D. Bajuk-Bogdanović, J. Krstić, Z. Jovanović, **Ž. Mravik**, J. Kovač, N. Gavrilov, What role does carbonized tannic acid play in energy storage composites?, *Fuel*, 312 (2022) 122930.
- Z. Jovanović, **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, S. Marković, M. Vujković, J. Kovač, D. Vengust, S. Uskoković-Marković, I. Holclajtner-Antunović, Self-limiting interactions in 2D–0D system: A case study of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid nanocomposite, *Carbon* 156 (2020) 166-178.
- Z. Jovanović, 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.
- Z. Jovanović, I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, **Ž. Mravik**, M. Vujković, Effect of thermal treatment on the charge storage properties of graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposite, *Electrochemistry Communications* 83 (2017) 36-40.

M22:

- B. Vrban, Č. Š, J. Lüley, V. Nečas, V. Filová, K. Katovský, O. Štastný, M. Gloginjić, M. Erich, **Ž. Mravik**, S. Petrović, The Mini Labyrinth Benchmark for Radiation Protection and Shielding Analysis, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 69 (2022) 745-752.
- D. Bajuk-Bogdanović, D. Holclajtner-Antunović, Z. Jovanović, **Ž. Mravik**, J. Krstić, S. Uskoković-Marković, M. Vujković, Tailoring the electrochemical charge storage properties of carbonaceous support by redox properties of heteropoly acids: where does the synergy come from? *J Solid State Electrochem* 23 (2019) 2747.

M23:

- Š. Čerba, B. Vrban, J. Lüley, V. Nečas, O. Štastný, V. Filová, K. Katovský, M. Gloginjić, **Ž. Mravik**, M. Erich, S. Petrović, measurement and simulation of the radiation doses around the 'mini labyrinth' experimental workplace at stu, *Radiation Protection Dosimetry* 198 (2022) 628-633.
- M. Gloginjić, M. Erich, **Ž. Mravik**, B. Vrban, Š. Čerba, J. Lüley, V. Filová, K. Katovský, O. Štastný, J. Burian, S. Petrović, Comparative study of the MeV ion channeling implantation induced damage in 6H-SiC by the iterative procedure and phenomenological CSIM computer code, *Nuclear Technology and Radiation Protection* 37 (2022) 128-137.

M52:

- M. Grujičić, **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, D. Vengust, Z. Jovanović, I. Stojković-Simatović, S. Jovanović, Elektrohemijska svojstva kompozita grafen-oksida i kobalt-ferita dopiranog cinkom i galijumom, *Tehnika*, 77 (2022), 155-162.

M34:

- Z. Jovanović, D. Bajuk-Bogdanović, M. Vujković, **Ž. Mravik**, S. Jovanović, S. Marković, M. Pejčić, I. Holclajtner-Antunović, The role of surface chemistry, structure and interactions in the electrochemical charge storage properties of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid nanocomposites, *COIN2022 - Contemporary Batteries and Supercapacitors - International Symposium Belgrade 2022, Program and the Book of Abstracts*, Page 16.

- Z. Jovanović, A. Olejniczak, N. Daneu, M. Spreitzer, D. Bajuk-Bogdanović, **Ž. Mravik**, V. Skuratov, The effects of keV and MeV ion beam irradiation on the physicochemical properties of glassy carbon, 14th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART14), Sibiu, Romania, 2022, Program and the Book of Abstracts, Page 55.
- M. Grujičić, **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, D. Vengust, Z. Jovanović, I. Stojković Simatović, S. Jovanović, Electrochemical properties of composites of graphene oxide and cobalt ferrite doped with zink and gallium, Twenty-third annual conference YUCOMAT 2022 & Twelfth world round table conference on sintering XII WRTCS, Herceg Novi, Montenegro, 2022, Program and the Book of Abstracts, Page 135.
- Z. Jovanović, **Ž. Mravik**, M. Pejčić, S. Jovanović, M. Vujković, S. Marković, D. Bajuk-Bogdanović, On the contribution of surface chemistry, structure and interactions in GO/WPA nanocomposites for the electrochemical charge storage applications, Twenty-third annual conference YUCOMAT 2022 & Twelfth world round table conference on sintering XII WRTCS, Herceg Novi, Montenegro, 2022, Program and the Book of Abstracts, Page 61.
- S. Jovanović, **Ž. Mravik**, J. Rmuš, M. Grujičić, M. Jelić, M. Pejčić, Z. Jovanović, Cobalt Ferrite Nanospheres for Removal of Cr⁶⁺ Ions from Waste Water, Second International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures ELMINA 2022, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, Page 204.
- M. Pejčić, **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, S. Uskoković-Marković, B. Nedić Vasiljević, S. Jovanović, Z. Jovanović, The effect of chemical titration and thermal treatment on oxygen functional groups of GO and GO/WPA nanocomposites, COIN2022 - Contemporary Batteries and Supercapacitors - International Symposium Belgrade 2022, Program and the Book of Abstracts, Page 40.
- M. Grujičić, I. Stojković Simatović, D. Bajuk Bogdanović, Z. Jovanović, **Ž. Mravik**, S. Jovanović, Hydrothermal synthesis and characterization of composite of graphene oxide and cobalt ferrite doped with zink and gallium, Nineteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2021, Program and the Book of Abstracts, Page 39.
- M. Pejčić, **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, S. Uskoković-Marković, B. Nedić Vasiljević, S. Jovanović, Z. Jovanović, Investigation of the interaction of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid in aqueous suspensions, Nineteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2021, Program and the Book of Abstracts, Page 37.
- B. Vrban, Š. Čerba, F. Osusky, J. Lüleý, V. Nečas, K. Katovsky, O. Šťastný, M. Zeman, M. Gloginjić, M. Erich, **Ž. Mravik**, S. Petrović, The Mini Labyrinth – A Simple Benchmark For Radiation Protection And Shielding Analysis, ANIMMA 2021 - The 7th International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications, Prague, 2021.
- Š. Čerba, B. Vrban, J. Luleý, F. Osuský, V. Nečas, O. Štastný, K. Katovský, M. Gloginjić, **Ž. Mravik**, M. Erich, S. Petrović, Preliminary Results of the STU Mini Labyrinth Radiation Shielding Experiment, APCOM 2021 - The 26th International Conference Applied Physics of Condensed Matter, Štrbské pleso, 2021.
- J. Rmuš, A. Mraković, **Ž. Mravik**, A. Mitrović, I. Milanović, I. Stojković Simatović, S. Kurko, Ion beam irradiated molybdenum disulfide for improved hydrogen evolution reaction, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, Page 61.
- A. Mitrović, J. Milićević, S. Milošević Govedarović, S. Kurko, T. Pantić, J. Rmuš, **Ž. Mravik**, Jasmina Grbović Novaković, Natural clay pyrophyllite „Parsovići“ as electrochemical sensors for pesticides, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, Page 80.

- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, M. Vujković, S. Marković, J. Kovač, S. Jovanović, I. Holclajtner-Antunović, Z. Jovanović, Synergic activity of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid in their nanocomposite for supercapacitor applications, 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 3IMMSERA, September 25-26, 2018, Program and the Book of Abstracts, Page 23.
- D. Mladenović, **Ž. Mravik**, Z. Jovanović, Š. Miljanić, Testing of graphene oxide enriched with nafion as a material for fuel cell membranes, 3rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2018, September 10-12, 2018, Program and the Book of Abstracts, Page 106.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, M. Vujković, S. Marković, Janez Kovač, Sonja Jovanović, Ivanka Holclajtner-Antunović, Zoran Jovanović; Characterization of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid nanocomposites for electrochemical charge storage applications, 3rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2018, September 10-12, 2018, Program and the Book of Abstracts, Page 67.
- **Ž. Mravik**, Danica Bajuk-Bogdanović, Smilja Marković, Janez Kovač, Ivanka Holclajtner-Antunović, Zoran Jovanović, Study of the interaction between graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid in their nanocomposite; 20th annual conference Yucomat 2018, Herceg Novi, Montenegro, 3-7 September, 2018, The Book of Abstracts, Page 110.
- Z. Jovanović, D. Bajuk-Bogdanović, J. Kovač, S. Jovanović, **Ž. Mravik**, M. Vujković, I. Holclajtner-Antunović, Surface chemistry of thermally reduced graphene oxide; 25th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Ljubljana, Slovenia, 17-18 May, 2018, Program and the book of abstracts, Page 31.
- **Ž. Mravik**, D. Bajuk-Bogdanović, S. Marković, I. Holclajtner-Antunović, Z. Jovanović; Surface chemistry, thermal stability and structural properties of graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposite, Sixteenth Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering, December 6-8, 2017, Belgrade, Serbia, Program and the book of abstracts, Page 48.
- Z. Jovanović, I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, **Ž. Mravik**, M. Vujković; Novel hybrid supercapacitors based on 12-tungstophosphoric acid and graphene oxide; The 2nd Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, Belgrade, 03-04 October, 2017, Program and the book of abstracts, Page 19.
- Z. Jovanović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, **Ž. Mravik**, I. Holclajtner-Antunović, M. Vujković, The study of the correlation between surface chemistry and charge storage properties of graphene oxide, 19th annual conference Yucomat 2017, Herceg Novi, Montenegro, 4-8 September, 2017, The Book of Abstracts, Page 65.
- Z. Jovanović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, **Ž. Mravik**, S. Jovanović, I. Holclajtner-Antunović, M. Vujković, Influence of oxygen-containing surface functional groups on charge storage properties of graphene oxide, Third regional roundtable. Refractory, process industry, nanotechnology and nanomedicine, June 1-2, 2017, Belgrade, Serbia, Programme and the book of abstracts, Page 38.
- Z. Jovanović, D. Bajuk-Bogdanović, M. Vujković, **Ž. Mravik**, I. Holclajtner-Antunović, The influence of thermal treatment on physicochemical properties of graphene oxide/phosphotungstic acid nanocomposite, 18th annual conference Yucomat 2016, Herceg Novi, Montenegro, 5-10 September, 2016, The Book of Abstracts, Page 33.

8. Прилози

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Жељко Мравик

број индекса _____ 0315/2017

Изјављујем
да је докторска дисертација под насловом:

Физичкохемијска својства графен-оксида, 12-волфрамофосфорне киселине и њихових

_____ композита озрачених јонским сноповима средњих и високих енергија

- 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.

У Београду, _____

Потпис докторанда

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Жељко Мравик _____

Број индекса _____ 0315/2017 _____

Студијски програм _____ Докторске академске студије физичке хемије _____

Наслов рада _____ Физичкохемијска својства графен-оксида, 12-волфрамофосфорне _____

_____ киселине и њихових композита озрачених јонским сноповима _____

_____ средњих и високих енергија _____

Ментор _____ Др Немања Гаврилов, ванредни професор _____

_____ Др Зоран Јовановић, виши научни сарадник _____

Потписани/а _____

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.

У Београду, _____

Потпис докторанда

Изјава о коришћењу

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

Физичкохемијска својства графен-оксида, 12-волфрамофосфорне киселине и њихових

композиата озрачених јонским сноповима средњих и високих енергија

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
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

У Београду, _____

Потпис докторанда

1. Ауторство - Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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.