

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Sanjin Gutić

**PRIMENA MATERIJALA NA BAZI GRAFENA U  
ELEKTROKATALIZI I SKLADIŠTENJU ENERGIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sanjin Gutić

**APPLICATION OF GRAPHENE-BASED  
MATERIALS IN ELECTROCATALYSIS AND  
ENERGY STORAGE**

doctoral dissertation

Belgrade, 2016

Mentor:

Dr Igor Pašti, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju

Članovi Komisije:

Dr Nemanja Gavrilov, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Zoran Jovanović, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut Vinča

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Najveću zahvalnost za uspješan tok istraživanja, koji je od prvih ideja i eksperimenata doveo do teksta koji je sada pred čitaocem, dugujem svom mentoru dr Igoru Paštiju, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju. Takođe, iskreno cenim i njegovo uvažavanje mojih obaveza na matičnoj instituciji u Sarajevu i organizovanje mojih kratkih ali produktivnih boravaka na Fakultetu za fizičku hemiju.*

*Eksperimentalna i teorijska istraživanja prikazana u ovoj disertaciji urađena su na nekoliko institucija. Priprema uzoraka i elektrohemijska merenja izvršeni su u laboratorijama Katedre za fizičku hemiju Odsjeka za hemiju na Prirodno-matematičkom fakultetu u Sarajevu. Najveći deo karakterizacije kao i teorijski proračuni izvršeni su na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, dok je jedan deo karakterizacije urađen na Institutu za nuklearne nauke Vinča (Univerzitet u Beogradu), Rudarsko-geološkom fakultetu (Univerzitet u Beogradu) i Laboratoriji za mikro i nanotehnologije Instituta Paul Scherrer u Viligenu (Švajcarska).*

*Iskrenu zahvalnost dugujem koleginicama i kolegama koji su svojim konkretnim delovanjem doprineli završetku ove disertacije: Ani Dobroti, koja je zaslužna za teorijske proračune i sugestije vezane za DFT; dr Ani Kalijadis za usluge TPD-a; dr Danici Bajuk-Bogdanović na vremenu izdvojenom za ramansku karakterizaciju uzoraka; Milošu Baljzoviću za analize uzoraka XPS-om; kolegi Bojanu sa Rudarsko-geološkog fakulteta za snimanje SEM mikrofografija; dr Nemanji Gavrilovu i dr Zoranu Jovanoviću na diskusijama, korisnim idejama i sugestijama vezanim za elektrohemijska merenja i tumačenja rezultata; profesoru dr Slavku Mentusu na aktivnoj podršci u oblikovanju radova koji su publikovani.*

*Završetak mojih doktorskih studija i nastanak ovog teksta bi bio znatno otežan bez potpunog uvažavanja mojih obaveza od strane osoblja sarajevske Katedre za fizičku hemiju: dr Sabine Gojak-Salimović, dr Safije Herende, Jelene Ostojić, Alme Bešlije i mog šefa, profesora dr Fehima Koraća.*

*Mojoj životnoj saputnici Rialdi, roditeljima Seniti i Josipu, braći Vanji i Alenu, široj porodici i bliskim prijateljima dugujem zahvalnost zbog dugogodišnjeg strpljenja i podrške, kao i izvinjenje zbog trenutaka u kojima sam ih zanemarivao.*



*mom tati Josipu*

## Rezime

U ovoj tezi izvršeno je elektrohemijsko ispitivanje odabranih grafenskih materijala koji se razlikuju prema dva ključna parametra sa aspekta njihove upotrebe u sistemima za skladištenje energije – specifičnoj površini i sadržaju kiseoničnih grupa. Ispitani su materijali sa niskom specifičnom površinom i visokim sadržajem kiseonika, zatim sa niskom specifičnom površinom i niskim sadržajem kiseonika i na kraju sa visokom specifičnom površinom i niskim sadržajem kiseonika. Na osnovu detaljne karakterizacije utvrđene su tačne vrste i udeli pojedinih kiseoničnih funkcionalnih grupa, kao i prisustvo defekata. Teorijskim proračunima zasnovanim na teoriji funkcionala gustine definisani su strukturni modeli koji omogućavaju specifične reverzibilne interakcije kiseonikom funkcionalizovanih grafenskih materijala sa jonima alkalnih metala, a koje su registrovane elektrohemijskim eksperimentima. Naglašen je značajan doprinos površinskih (pseudo)faradejskih procesa ukupnom kapacitivnom odzivu materijala, kao i njihova veza sa retencijom kapaciteta. U radu su prikazane i neke specifične pojave u kapacitivnom odzivu visokooksidovanog grafena, kao što je povećanje njegove kapacitivnosti tokom ciklovoltametrijskog testiranja i zavisnost navedenog povećanja kapaciteta od vrste katjona. Za materijal sa najvećim sadržajem kiseoničnih funkcionalnih grupa određena je veza između potencijala ireverzibilne redukcije i kapacitivnosti, a opažene promene korelisane su sa promenom ramanskih spektara tokom postepene redukcije. Obzirom da je najveći porast kapacitivnosti opažen prilikom umerene redukcije, navedena pojava ide u prilog prethodno dokazanom doprinosu kiseoničnih grupa. Elektrokatalitički efekti ispitivani su prema reakciji evolucije vodonika u alkalnoj sredini. Iako ni jedan od navedenih materijala ne pokazuje katalitički efekat prema ovoj reakciji, evidentiran je značajan promotorski efekat materijala dobivenog redukcijom prekursora sa najvećim sadržajem kiseonika na katalitička svojstva elektrodeponovanog nikla. Oslanjajući se na nedavno objavljena teoretska istraživanja, promotorski efekat je pripisan modifikaciji reaktivnosti bazalne ravni usled preostalih kiseoničnim grupama i objašnjen preko pojave *spillovera* vodonika na faznoj granici grafen oksid|nikal.

**Ključne reči:** ugljenični nanomaterijali, funkcionalizovani grafeni, elektrohemijski kondenzatori, elektrokataliza,

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija – Elektrohemija, Fizička hemija materijala

**UDK broj:** 544.6:537.3

## **Abstract**

In this thesis, electrochemical behaviour of selected graphene materials, differentiated by two features of the utmost importance for their application in energy storage devices – their specific surface area and oxygen content – was investigated. First material possesses low specific surface area (SSA) and high oxygen content, second one low SSA and low oxygen content and the third one high SSA and low oxygen content. Detailed characterization revealed exact types and concentrations of particular oxygen functionalities and structural defects. Theoretical calculations based on density functional theory were used to define structural models that allow reversible specific interactions between oxygen-functionalized graphenes and alkali metal ions, which were observed by electrochemical experiments. Significant contribution of surface (pseudo)faradaic processes to the total capacitance is emphasized, as well as their relation with the capacitance retention. Also, some specific features of highly oxidized graphene, namely, the increase of its capacitance during prolonged cycling and its dependence on the type of the cation present in the electrolyte were observed. Also, correlation between irreversible reduction potential and the increase of the specific capacitance was found for highly oxidized sample, and correlated to the observed change in the Raman spectra during gradual reduction. Since the highest increase in the capacitance was observed for moderate reduction potentials, this observation was discussed in terms of previously discussed contribution of oxygen functionalities. Electrocatalytic effects of these materials were investigated for hydrogen evolution reaction (HER) in aqueous alkaline media. While neither of the investigated materials have catalytic activity towards HER, reduced graphene oxide exhibited significant promotion effect on the catalytic activity of the electrodeposited nickel. Supported by recent theoretical investigations, this phenomenon is discussed in terms of the hydrogen spillover effect, for which the modification of the reactivity of the graphene basal plane due to the remaining oxygen functionalities is likely to be responsible.

**Keywords:** carbon nanomaterials, functionalized graphenes, pseudocapacitors, electrocatalysis, spillover

**Scientific field:** Physical chemistry

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

**UDC number:** 544.6:537.3

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Predmet i ciljevi istraživanja</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Materijali i metode istraživanja</b>	<b>3</b>
<b>1.3. Objavljeni naučni radovi</b>	<b>6</b>
<b>2. OPŠTI DEO</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Moderni elektrohemijski sistemi za skladištenje energije</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Pojave u dvojnog električnog sloju - kapacitivnost i pseudokapacitivnost</b>	<b>10</b>
2.2.1. Savremeni model dvojnog električnog sloja za mezoporozne materijale	12
2.2.2. Kapacitivni efekti u mikroporama	13
2.2.3. Pseudokapacitivnost	15
<b>2.3. Vodonični sistemi za konverziju i skladištenje energije</b>	<b>17</b>
2.3.1. Reakcija evolucije vodonika – mehanizmi i kataliza	18
<b>2.4. Ugljenični materijali u elektrohemijskim sistemima za skladištenje i konverziju energije</b>	<b>20</b>
2.4.1. Grafenski materijali – opšte osobine i metode pripreme	24
<b>2.5. Teorijski pristupi u modernoj elektrohemiji i ispitivanju grafenskih materijala</b>	<b>28</b>
<b>3. ELEKTROHEMIJSKA SVOJSTVA GRAFENSKIH MATERIJALA U VODENIM ELEKTROLITIMA</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Pregled literature</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Eksperimentalni deo</b>	<b>34</b>
3.2.1. Karakterizacija materijala	34
3.2.2. Elektrohemijska merenja	35
3.2.3. Teoretski proračuni	36
<b>3.3. Rezultati i diskusija</b>	<b>38</b>
3.3.1. Karakterizacija materijala	38
3.3.2. Elektrohemijska svojstva i korelacije sa fizičkohemijskim osobinama	44

<b>4. ELEKTROHEMIJSKA REDUKCIJA GRAFEN OKSIDA</b>	63
<b>4.1. Pregled literature</b>	63
<b>4.2. Eksperimentalni deo</b>	65
4.2.1. Elektrohemijska redukcija i merenje kapacitivnosti	65
4.2.2. Karakterizacija redukovanih grafena	66
<b>4.3. Rezultati i diskusija</b>	66
<b>5. PROMOTORSKI EFEKTI REDUKOVANOG GRAFEN OKSIDA NA ELEKTROKATALITIČKU AKTIVNOST NIKLA</b>	75
<b>5.1. Pregled literature</b>	75
<b>5.2. Eksperimentalni dio</b>	76
5.2.1. Priprema rGO/Ni kompozita	76
5.2.2. Karakterizacija	78
5.2.3. Ispitivanje katalitičke aktivnosti	78
<b>5.3. Rezultati i diskusija</b>	79
<b>6. ZAKLJUČAK</b>	94
<b>7. LITERATURA</b>	95
<b>BIOGRAFUHA</b>	110
<b>IZJAVA O AUTORSTVU</b>	111
<b>IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA</b>	112
<b>IZJAVA O KORIŠĆENJU</b>	113

# 1. UVOD

Jedna od čestih fraza koja se upotrebljava kako u formalnim tako i u svakodnevnim diskusijama o energetske apetitima moderne civilizacije je da se 'čovečanstvo nalazi u energetske krizi'. Međutim, neznatnim udubljanjem u problematiku lako se dolazi do saznanja da glavni problem ne leži u nedostatku energije – ona je, prema prvom zakonu termodinamike, neuništiva – već u nepravednoj borbi protiv porasta entropije, u kojoj moderni čovek mora pronaći način za pretvaranje energije niskog kvaliteta, koje ima u izobilju u svojoj okolini, u visokokvalitetnu energiju koja može da se efikasno skladištiti. Stoga, aktuelno stanje civilizacije sa stanovišta potrebe za energijom se možda bolje opisuje „entropijskom krizom“ [1].

Najveći dio savremenih energetske potreba, koje svakim danom postaju sve izraženije, zadovoljava se upotrebom fosilnih goriva kao primarnih izvora energije, pri čemu je njihova glavna prednost mogućnost jednostavnog transporta (u čvrstoj, tečnoj ili gasovitoj fazi) do potrošača. S druge strane, opravdanja za postepenu zamenu ovih goriva alternativnim izvorima energije nalaze se u činjenici da su zalihe fosilnih goriva ne samo ograničene nego dobrim delom i istrošene i da upotreba fosilnih goriva dovodi do značajnog zagađenja atmosfere i posledičnih klimatske promena.

Glavni problem upotrebe drugih primarnih izvora (kao što su sunčeva energija, energija vetra, nuklearna energija, hidroenergija) predstavlja pronalazak načina za efikasno skladištenje i prenos energije do potrošača. Obzirom da je aktivni materijal centralno mesto na kome se dešava skladištenje ili transformacija energije, od moderne nauke o materijalima očekuje se da, potpomognuta poznavanjem fundamentalnih procesa odogovornih za skladištenje i transformaciju energije koje pruža fizička hemija, bude predvodnik razvoja modernih energetske sistema.

Obzirom da predmet i rezultati ove disertacije imaju implikaciju na elektrohemijske sisteme za skladištenje i konverziju energije zasnovane na vodenom elektrolitu i nanonstrukturnim ugljeničnim materijalima, u opštem delu



dat je kratki pregled (i) elektrohemijskih sistema za skladištenje energije, (ii) opštih saznanja o dvojnomo električnom sloju sa osvrtom na specifičnosti vezane za fenomene u subnanometarskim porama, (iii) sistema u kojima je reakcija izdvajanja ili oksidacije vodonika od presudnog značaja, (iv) opštih svojstava ugljeničnih materijala sa osvrtom na grafenske materijale u sistemima od interesa i (v) teoretskih saznanja o grafenima, zasnovanih na metodama baziranim na teoriji funkcionala gustine.

Eksperimentalni rad sa rezultatima i diskusijom podeljen je u tri poglavlja, pri čemu je na početku svakog poglavlja dat kratak pregled aktuelne literature, usko vezane za trenutna saznanja o fenomenima koji se razmatraju u okviru ove disertacije. U poglavlju 3 detaljno je prikazana karakterizacija materijala, rezultati teoretskih računa i komparativna diskusija elektrohemijskih svojstava tri ispitivana materijala u rastvorima LiCl, NaCl i KCl. Poglavlje 4 se bavi rezultatima dobivenim pri elektrohemijskoj redukciji grafen-oksida i njenim efektima na kapacitivnost ovog materijala, dok su u 5. poglavlju dati eksperimenti, rezultati i diskusija uticaja redukovanog grafen oksida na katalitička svojstva elektrodeponovanog nikla prema reakciji evolucije vodonika.

### **1.1. PREDMET I CILJEVI ISTRAŽIVANJA**

Predmet ovog istraživanja je ispitivanje specifičnih interakcija kiseoničnih funkcionalnih grupa prisutnih na grafenskim materijalima sa jonima alkalnih metala u vodenoj sredini i korelacija navedenih interakcija sa specifičnom kapacitivnošću odabranih grafenskih materijala i njihovim efektima na katalitičku aktivnost nikla prema reakciji izdvajanja vodonika.

U skladu sa predmetom istraživanja postavljeni su sledeći ciljevi:

- izvršiti detaljnu fizičkohemijsku karakterizaciju odabranih materijala;
- elektrohemijskim metodama ispitati kapacitivna svojstva i inherentnu elektrohemijsku aktivnost materijala u neutralnim vodenim rastvorima litijum-, natrijum- i kalijum-hlorida;

- u slučaju opažanja ireverzibilnih promena ispitati njihov uticaj na kapacitivnost materijala i povezati ga sa strukturnim svojstvima proizvoda ireverzibilne promene;
- elektrohemijским putem izvršiti pripremu kompozita nikla i odabranih grafenskih materijala kao novih elektrokatalizatora za reakciju evolucije vodonika;
- izvršiti karakterizaciju dobivenih kompozita i ispitati njihovu elektrokatalitičku aktivnost prema reakciji evolucije vodonika u alkalnoj sredini;
- formirati strukturne modele koji najbolje odgovaraju ispitivanim materijalima i metodom teorije funkcionala gustine ispitati elektronske osobine, stabilnost i specifične interakcije kiseoničnih grupa sa odabranim katjonima;
- korelisati rezultate proračuna sa eksperimentalno određenim trendovima i pokušati dati opšti model ponašanja.

## 1.2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom radu su ispitivana tri komercijalna grafenska materijala, proizvođača *Advanced Chemicals Supplier*, ACS: (i) **grafen oksid** (*ACS Material Graphene Oxide*); (ii) **industrijski grafen** (*ACS Material Industrial-Quality Graphene*); (iii) **grafenske nanopločice** (*ACS Material Graphene Nanoplatelets*). Detaljan opis materijala dat je u poglavljima koja se odnose na njihovu karakterizaciju.

Metode korištene za karakterizaciju uzoraka su ramanska spektroskopija, rendgeno-strukturna analiza, fotoelektronska spektroskopija X-zračenjem, temperaturno programirana desorpcija i skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka.

**Ramanska spektroskopija** je spektroskopska tehnika zasnovana na merenju promene frekvencije upadne monohromatske laserske svetlosti do koje dolazi

usled rasejanja, tj. apsorpcije upadnog fotona i reemisije fotona sa izmenjenom frekvencijom. Ovaj efekat, koji se naziva i Ramanov efekat, daje uvid u rotacione, vibracione i druge niskofrekventne prelaze u molekulama. Ramanska spektroskopija predstavlja veoma moćnu, brzu i nedestruktivnu metodu za karakterizaciju grafenskih materijala. U standardnom ramanskom spektru hemijskim putem dobivenog grafena se pojavljuju karakteristične trake na oko  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D-traka),  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G-traka) i  $2700\text{ cm}^{-1}$  (2D-traka), pri ekscitaciji monohromatskim laserskim zračenjem od 514 nm. Na osnovu ramanskih spektara moguće je dobiti informacije o defektima, ivičnim ravnima, debljini i orijentaciji slojeva, prisutnim dopantima, naprezanju i termalnoj provodljivosti grafena[2,3].

**Rendgeno-strukturna analiza**, odnosno **analiza difrakcije rendgenskih zraka**, omogućava uvid u razmak između atomskih slojeva, kristalnu strukturu i broj slojeva čvrstog materijala. Pri određivanju udaljenosti grafenskih slojeva i kristalne strukture grafen oksida kao referenca se obično uzima grafit oksid. Čista grafitna struktura ima oštru i jako izraženu difrakciju pri  $2\theta$  oko  $26^\circ$ , što odgovara međuslojnom razmaku od 0,334 nm. Ova difrakcija potpuno izostaje kod oksidovanog grafita, gde dolazi do pojave difrakcije pri  $2\theta$  od  $10,6$  i  $11^\circ$ , odgovara razmacima od 0,80, odnosno 0,83 nm, dok umereno oksidovani grafen pokazuje difrakciju pri  $2\theta$  između  $9$  i  $11^\circ$ . Redukcijom grafen oksida mogu se registrovati smanjenja međuslojnih razmaka, što predstavlja važan podatak u određivanju stepena grafitizacije i pojavi pilarenja grafena [4].

**Fotoelektronska spektroskopija X-zračenjem (XPS)** pruža detaljan uvid u hemijske vrste prisutne na površini materijala i omogućava donošenje konačnog suda o prisutnim funkcionalnim grupama. Rendgenski fotoelektronski spektri nastaju ozračivanjem površine rendgenskim zracima i merenjem kinetičke energije i broja elektrona koji se emituju sa ozračene površine. XPS spektri grafen oksida i redukovanog grafen oksida su okarakterisani signalima na oko 530 eV, koji potiču od O 1s elektrona i signalima na 284 eV, koji predstavljaju C 1s spektar. Odnos intenziteta ovih signala daje udeo kiseoničnih grupa, dok njihova dekonvolucija daje precizne podatke o vrstama i udelu pojedinih tipova C-C i C-O veza [4].

Utvrđivanju funkcionalnih grupa doprinosi i metoda **temperaturno programirane desorpcije**, koja se zasniva na programiranom povećanju temperature, najčešće linearno sa vremenom, i merenju parcijalnih pritisaka vrsta desorbovanih sa površine metodama kao što je masena spektrometrija. U zavisnosti od vrste pristunih kiseoničnih grupa, grafenski uzorci podvrgnuti temperaturnom programu oslobađaju CO i CO<sub>2</sub> pri različitim temperaturama [5].

**Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka** daje uvid u morfologiju površina i njihov elementarni sastav. Zasniva se na analizi snopa niskoenergetskih sekundarnih elektrona pobuđenog bombardovanjem uzorka elektronima visoke energije, pri čemu mogu da se dobiju mikrografije jako visoke rezolucije. Pored toga, usled interakcije u dubljim delovima uzorka, jedan deo elektrona se elastično rasejava pri čemu nastaju slike znatno lošijeg kvaliteta ali iz kojih mogu da se ocene područja različitog elementarnog sastava. Ovakvi elektroni se nazivaju povratno rasejanim elektronima. Pored emisije sekundarnih i povratno rasejanih elektrona, pri interakciji snopa i materijala dolazi i do emisije rendgenskih zraka, nastalih relaksacijom atoma, koje mogu da se iskoriste za utvrđivanje elementarnog sastava.

Za elektrohemijsko ispitivanje uzoraka, kao i za njihovu modifikaciju, korištene su metode linearne i ciklične voltametrije, hronoamperometrije i elektrohemijske impedansne spektroskopije.

Metoda **ciklične voltametrije** pruža jednostavan način uvida u kapacitivna svojstva grafenskih materijala, a omogućava i određivanje specifične kapacitivnosti. Osim toga, ova metoda omogućava uvid u termodinamiku i kinetiku kako reverzibilnih tako i ireverzibilnih promena u grafenskim materijalima. Izvodi se u troelektrodnom sistemu, u kojem se uzorak nalazi na takozvanoj radnoj elektrodi čiji se potencijal menja definisanom brzinom u zadanom rasponu potencijala (ovo je tzv. potenciodinamička metoda). Potencijal se meri u odnosu na referentnu elektrodu, koja ima tačno određen potencijal uz uslov da kroz nju ne protiče struja, što se rešava uvođenjem pomoćne elektrode koja zatvara strujno

kolo. Rezultat ciklične voltometrije se prikazuje kao zavisnost struje od potencijala, uz obavezno navođenje brzine polarizacije.

**Hronoamperometrija** takođe može da se iskoristi za ispitivanje svojstava materijala ali je u ovom radu primarno korištena za kontrolisanu modifikaciju materijala, kao i za depoziciju metalne prevlake (nikla). Ova metoda predstavlja potenciostatičku metodu, a kao rezultat se dobiva zavisnost promene struje u toku vremena pri zadatom potencijalu radne elektrode.

**Elektrohemijska impedansna spektroskopija** omogućava uvid u kinetiku elektrodnih procesa pri ravnotežnim uslovima, pri čemu je moguće razdvojiti doprinose pojedinih stupnjeva u ukupnoj brzini ispitivanog procesa. Zasniva se na merenju impedanse pri različitim frekvencijama naizmjenične struje male amplitude (zbog čega se naziva spektroskopijom), čime se potencijal radne elektrode ne otklanja značajno od ravnotežne vrednosti. Rezultati merenja mogu da se prikažu na različite načine, a njihovo povezivanje sa realnim fizičkim sistemom se najčešće vrši postavljanjem modela ekvivalentnog električnog kola i pridruživanjem dobijenih parametara određenim pojavama i procesima u elektrohemijskoj ćeliji.

Teoretski proračuni i analiza interakcija materijala i elektrolita su vršeni metodom **teorije funkcionala gustine**. Ova teorija omogućava procenu različitih strukturnih, elektronskih i hemijskih svojstava kompleksnih struktura u kondenzovanim sistemima na osnovu funkcionala elektronske gustine. Detaljniji uvid u upotrebu ove metode u nauci o materijalima je dat u poglavlju 2.5.

### 1.3. OBJAVLJENI NAUČNI RADovi

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

1. A. S. Dobrota, **S. Gutić**, A. Kalijadis, M. Baljuzović, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova and I. A. Pašti, *Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in*

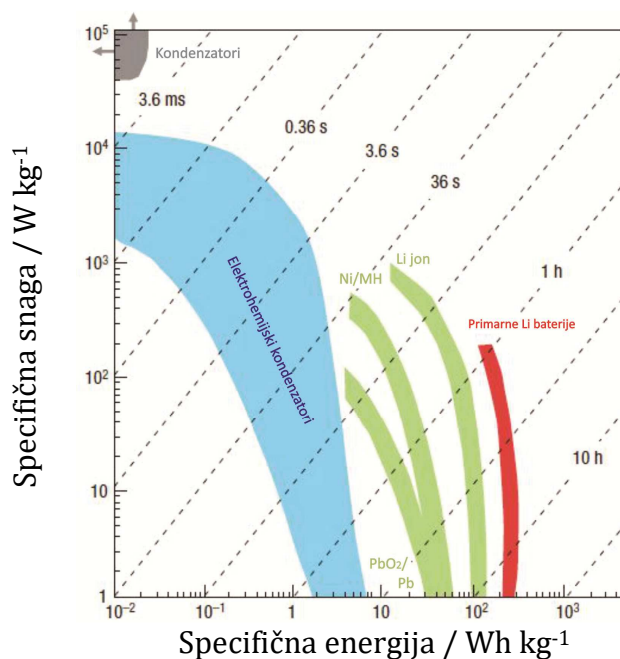
*charge storage applications*, RSC Adv., **2016**, 6, 57910, doi: 10.1039/C6RA13509A

2. **S. Gutić**, A. S. Dobrota, N. Gavrilov, M. Baljzović, I. A. Pašti, S. V. Mentus, *Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities*, Int. J. Electrochem. Sci., doi: 10.20964/2016.10.47.

## 2. OPŠTI DEO

### 2.1. MODERNI ELEKTROHEMIJSKI SISTEMI ZA SKLADIŠTENJE ENERGIJE

Osnovna podela modernih elektrohemijskih sistema za skladištenje energije, kako sa aplikativnog aspekta, tako i na osnovu procesa koji se u njima odigravaju, može da se izvrši prema specifičnoj energiji koju mogu da skladište i snazi koju mogu da isporuče tokom rada, pri čemu su ove karakteristike u direktnoj vezi sa procesima na kojima se zasniva proces skladištenja energije. Na osnovu toga, moguće je razlikovati dve osnovne vrste elektrohemijskih sistema za skladištenje energije: baterije i elektrohemijske kondenzatore. Raspon vrednosti energije i snage ovih sistema može pregledno da se prikaže Ragoneovim dijagramom, što je dato na slici 2.1.



**Slika 2.1.** Odnos specifične snage i energije za različite sisteme za pohranu električne energije. Vremena na dijagramu predstavljaju vremensku konstantu sistema. (Preuzeto i prilagođeno iz [6] uz odobrenje od Macmillan Publishers Ltd)

Na dijagramu su, poredjenja radi, prikazani i klasični, elektrostatički, kondenzatori, koji su okarakterisani visokim snagama ali malim vrednostima energije. S druge strane, moderne baterije mogu da skladište značajnu količinu energije dok im maksimalna snaga doseže vrednosti nekoliko redova veličine ispod

onih za klasične kondenzatore. Međutim, elektrohemijski kondenzatori, u kojima se skladištenje i isporuka energije zasnivaju na brzim procesima u dvojnog električnom sloju, zbog širokog raspona vrednosti snage i energije, mogu da se približe i modernim baterijama i tradicionalnim kondenzatorima.

Navedene razlike specifične energije i snage su direktna posledica mehanizama odgovornih za skladištenje naelektrisanja. Tako se rad baterija zasniva na redoks transformaciji mase aktivnih materijala na elektrodama, čime se kompenzuje naelektrisanje koje nose elektroni kroz spoljašnje strujno kolo. S druge strane, za skladištenje naelektrisanja u elektrohemijskim kondenzatorima u najvećoj meri je odgovorna reverzibilna adsorpcija jona u dvojnog električnom sloju, pa se na osnovu toga u engleskom jeziku često nazivaju i *electrical double layer capacitors, EDLC*. Međutim, u zavisnosti od elektrodnog materijala, pored fizičkih procesa adsorpcije ukupnoj kapacitivnosti često doprinose i redoks procesi kroz koje prolaze površinske funkcionalne grupe prisutne na materijalu. Kapacitivnost koja je posledica ovakvih procesa naziva se *pseudokapacitivnost*, a uređaji u kojima je njen doprinos značajan *superkondenzatori*. Detaljniji opis kapacitivnosti dvojnog električnog sloja i pseudokapacitivnosti je dat u delu 2.2.

Obzirom da se redoks transformacije aktivnih materijala u baterijama dešavaju u celoj masi materijala, konačni kapacitet baterije zavisi od njihove ukupne mase. Zahvaljujući tome, baterije mogu da skladište značajnu količinu naelektrisanja ali to, zbog ograničene kinetike redoks transformacije aktivnog materijala, ne mogu da urade brzo. Kod elektrohemijskih kondenzatora, međutim, kapacitivnost u najvećoj meri zavisi od specifične površine materijala dostupne elektrolitu, jer se na toj faznoj granici formira dvojni električni sloj u kojem se dešavaju procesi adsorpcije i desorpcije jona. Ograničena realna površina materijala na kojoj može da se formira dvojni sloj onemogućava skladištenje značajne količine naelektrisanja. Međutim, brzi procesi adsorpcije/desorpcije omogućavaju brzo punjenje/praznjenje ovih sistema, što je zaslužno za veliku specifičnu snagu koju mogu da isporuče. Različit mehanizam skladištenja naelektrisanja dovodi do još jedne, praktično značajne, razlike između ovih sistema. Naime, zbog činjenice da u elektrohemijskim kondenzatorima elektrodni



materijali ne prolaze kroz redoks transformacije (osim u slučaju značajnog udela pseudokapacitivnosti), ovi sistemi pokazuju znatno bolju stabilnost pri ponovljenim ciklusima punjenja/praznjenja u poređenju sa baterijama.

Za opis ovih sistema značajno je napomenuti da konačna energija koju mogu da skladište ili isporuče, osim od prethodno navedenih svojstava, zavisi i od napona sistema, koji je direktno vezan za vrstu upotrebljenog elektrolita. Tako, zbog malog napona razlaganja vode, sistemi zasnovani na vodenom elektrolitu generalno mogu da skladište manje količine energije, za razliku od sistema koji koriste organske rastvarače ili jonske tečnosti. Vodeni elektroliti, s druge strane, zbog veće provodljivosti (manjeg električnog otpora) omogućavaju veću snagu a dodatni benefit njihove upotrebe predstavlja i ekološka prihvatljivost. Detaljan opis modernih baterijskih sistema kao i elektrohemijskih kondenzatora može da se nađe u novijoj literaturi [7].

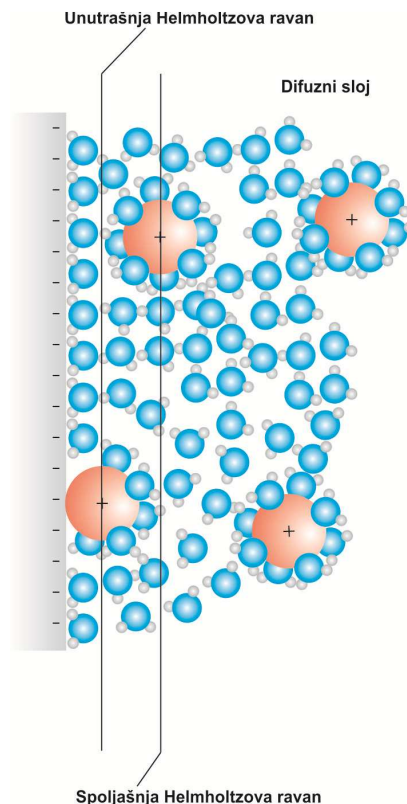
## 2.2. POJAVE U DVOJNOM ELEKTRIČNOM SLOJU - KAPACITIVNOST I PSEUDOKAPACITIVNOST

Analogija fazne granice elektronski provodnik/elektrolit i klasičnog kondenzatora proizlazi iz opšteprihvaćenih modela dvojnog električnog sloja. Prvi model koji je dao opis dvojnog električnog sloja za visoke koncentracije elektrolita, što je slučaj u svim praktičnim kondenzatorskim sistemima, je Helmholtzov model. Prema njemu, dvojni električni sloj sastoji se iz jona čvrsto adsorbovanih na površini provodnog materijala. Zbog zanemarivih dimenzija nosilaca naelektrisanja u čvrstom provodniku, njegova površina se poistovećuje sa jednom pločom kondenzatora, dok se kao druga ploča uzima površina koja prolazi kroz centar adsorbovanih jona. Prema ovom modelu, kapacitivnost zavisi od dielektrične propustljivosti sredine,  $\epsilon$ , i rastojanja između ploča  $\delta_H$  (jednačina 2.1.) a nezavisna je od potencijala i koncentracije, dok je gustina površinskog naelektrisanja,  $\sigma$ , linearna funkcija potencijala,  $\varphi$  (jednačina 2.2.), što u realnim sistemima nije u potpunosti ispunjeno.

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

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

Korekcije navedenog modela dovele su do formiranja novih modela koji u obzir uzimaju uticaj koncentracije elektrolita, postojanje hidratacione sfere jona i njeno narušavanje usled specifične adsorpcije jona, orijentaciju molekula i promenu dielektrične propustljivosti rastvarača pod uticajem električnog polja jona i naelektrisane elektrodne površine. Tako se preko Gouy-Chapmanovog, Sternovog i Grahamovog modela došlo do aktuelne postavke dvostrukog električnog sloja, date kroz Bockris-Devanathan-Müllerov (BDM) model uz Parsonsove korekcije [8]. Prema ovom modelu, usled visoke gustine naelektrisanja na površini čvrstog provodnika dolazi do formiranja kompaktnog sloja koji se sastoji od orijentisanih molekula rastvarača i delimično desolvatisanih, specifično adsorbovanih jona kroz čiji centar prolazi takozvana unutrašnja Helmholtzova ravan. Zbog interakcije dipola molekula rastvarača sa naelektrisanom površinom, permitivnost rastvarača je znatno manja u odnosu na permitivnost u ostatku rastvarača i približava se limitirajućoj Maxwellovoj vrednosti. Gubitak dela solvatnog sloja omogućen je zahvaljujući značajnoj energiji oslobođenoj usled specifične adsorpcije (hemisorpcije). Joni koji su adsorbovani zajedno sa solvatnim omotačem čine spoljašnju Helmholtzovu ravan, iza koje se proteže difuzni sloj u kome koncentracija jona eksponencijalno opada sa razmakom od elektrode. Pojednostavljeni izgled navedenog modela prikazan je na slici 2.2, a detaljniji opisi modela dvojnog sloja dostupni mogu da se nađu u literaturi [9-11].



**Slika 2.2.** Dvostruki električni sloj. Prikazani su parcijalno desolvatisani, specifično adsorbovani jon, nespecifično adsorbovani jon i joni iz mase rastvora.

### 2.2.1. Savremeni model dvojnog električnog sloja za mezoporozne materijale

U nedavno objavljenom teoretskom radu [12] autori su razvili kompjutacioni model sa ciljem predviđanja ravnotežne raspodele naelektrisanja u superkondenzatoru, u funkciji ključnih svojstava elektrode i elektrolita. Model je zasnovan na modifikovanoj Poisson-Boltzmanovoj (MPB) jednačini i uzima u obzir uticaj kritičnih parametara kao što su veličina i koncentracija jona, uticaj električnog polja na permitivnost elektrolita, specifičnu površinu elektroda i primenjeni napon. Osnovna prednost ovog modela je to što se, uzimanjem u obzir konačne veličine jona, ograničava nakupljanje jonskog naelektrisanja na faznoj granici, što omogućava preciznija predviđanja kapacitivnosti u odnosu na predviđanja koja daju modeli u kojima se joni posmatraju kao tačkasta naelektrisanja. Prema ovom modelu, relativni uticaj ključnih parametara na

gravimetrijsku kapacitivnost prati sledeći niz: specifična površina>relativna permitivnost elektrolita>dijametar hidratisanog jona>koncentracija jona [12].

### **2.2.2. Kapacitivni efekti u mikroporama**

Detaljnim eksperimentalnim i teoretskim ispitivanjima poroznih ugljeničnih materijala za upotrebu u kondenzatorima ustanovljeno je da ne postoji linearna zavisnost između specifične površine i gravimetrijske kapacitivnosti, kao i da se podešavanjem zapremine mezopora ne može značajno poboljšati gravimetrijska kapacitivnost [6]. Uzimajući u obzir da transport jona u rastvoru podrazumeva i transport njihovog solvatnog sloja, distribucija veličine pora u rasponu od 2-5 nm (što je veće od dva hidratisana jona) se smatrala ključnom za postizanje maksimalnih vrednosti kapacitivnosti. Međutim, eksperimentima koje su proveli Gogotsi i saradnici [13,14] i Béguin i saradnici [15] pokazano je da specifična kapacitivnost značajno raste kada se dimenzije pora smanje ispod 1 nm, odnosno kada su njihove dimenzije ispod dimenzija solvatisanih jona. Kao moguće objašnjenje ove neobične pojave, koja je u trenutku kada je registrovana bila u suprotnosti sa očekivanim ponašanjem, diskutovana je značajna distorzija solvatnog omotača [16-18], odnosno parcijalna desolvatacija, čime je omogućen ulazak jona u mikropore dimenzija koje odgovaraju kristalnom radijusu jona. Pored toga, zbog značajne desolvatacije razmak između zidova mikropora i adsorbovanih jona je znatno manji, što dodatno doprinosi povećanju kapaciteta. Analogija je postavljena i sa procesima desolvatacije prilikom transporta jona u biološkim sistemima, a utrošak energije potreban za desolvataciju prilikom punjenja je diskutovan kao još jedan mehanizam reverzibilnog skladištenja energije. Ista grupa istraživača izvršila je ispitivanje kapacitivnog ponašanja ugljeničnih materijala sa subnanometarskim porama i u jonskoj tečnosti, 1-etil-3-metilimidazolijum bis-(trifluorometansulfonil) imidu ([EMI<sup>+</sup>TFSI<sup>-</sup>]), pri čemu je ustanovljeno da je najveći kapacitet postignut sa materijalom čije dimenzije pora tačno odgovaraju veličini jona (~0,7 nm)[19].

U jednom od kasnijih radova Gogotsijeva grupa je postavila model dvojnog električnog sloja u mikroporama prema kojem su svi adsorbovani joni efikasno

iskorišteni za skladištenje naelektrisanja, za razliku od jona adsorbovanih na planarnim grafitnim elektrodama čija je interakcija sa naelektrisanom površinom zasjenjena interakcijom sa susednim slojevima kontra-jona [20]. Navedeni model je dodatno potkrepljen molekulsko-dinamičkim simulacijama [21], na osnovu kojih je takođe utvrđeno da je lokalna efikasnost skladištenja naelektrisanja na površini elektrode u uskoj vezi sa stepenom sabijenosti susednih jona u mikroporama.

U NMR studiji desolvatacije  $\text{Li}^+$  u mikroporama ustanovljeno je da različiti materijali sa istim dimenzijama mikropora neće imati isti stepen desolvatacije, a ovakvo ponašanje pripisano je razlikama u strukturi samih pora [22]. Uticaj geometrije pora, tačnije odnosa dužina/dijametar, na transport jona i kapacitivnost dvostrukog sloja je već ranije potvrđen za mezoporozne materijale [23].

Od radova koji razmatraju pojavu visoke kapacitivnosti za mikroporozne materijale u vodenim elektrolitima korisno je izdvojiti studiju hidratacije jona u mikroporama metodom kvarcne nanovage [24], na osnovu koje su autori izračunali tačne hidratacione brojeve u mikroporama za jone alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i halogenidne jone. Izračunate vrednosti su prikazane u tabeli 2.1.

**Tabela 2.1.** Hidratacioni brojevi jona u mikroporama i vodenom rastvoru [24]

Jon	Hidratacioni broj u mikroporama	Hidratacioni broj u rastvoru
$\text{Li}^+$	2,6	22
$\text{Na}^+$	2,2	13
$\text{K}^+$	1,3	7
$\text{Cs}^+$	0,5	6
$\text{Mg}^{2+}$	5,8	36
$\text{Ca}^{2+}$	3,7	29
$\text{Ba}^{2+}$	2,8	
$\text{F}^-$	1,4	6,7
$\text{Cl}^-$	0,6	6,4
$\text{Br}^-$	0,05	5,9
$\text{I}^-$	0	5,8

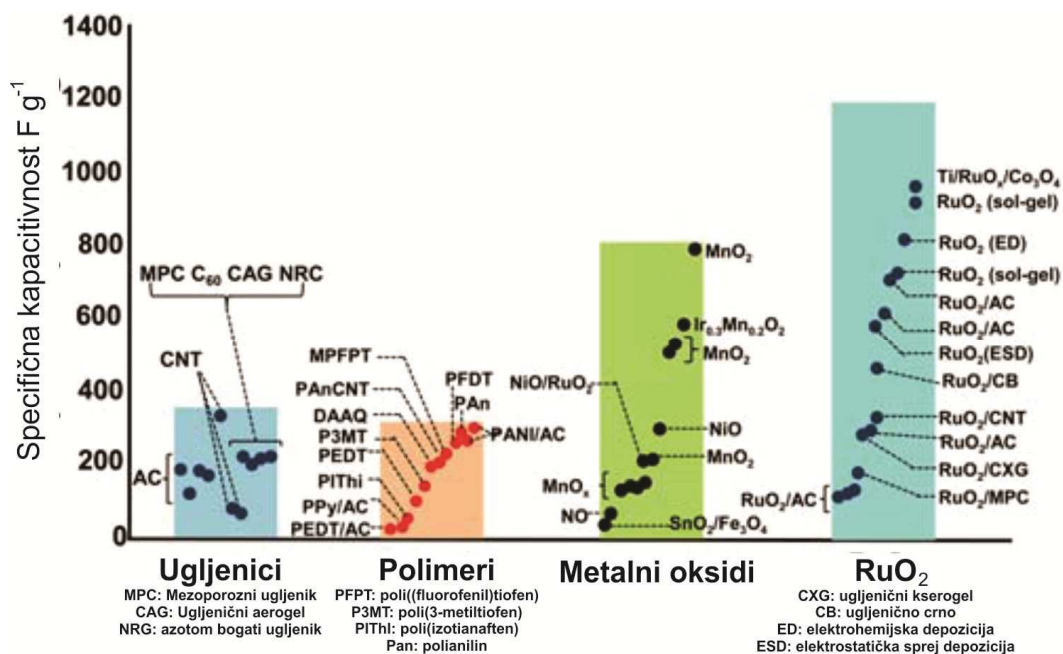
Na osnovu molekulske-dinamičkih simulacija i elektrohemijskih eksperimenata, Salanne i saradnici predložili su mehanizam transporta jona kroz materijale sa subnanometarskim porama [25], prema kojem jon prolazi kroz višestruke površinske adsorpcije i desorpcije, pri čemu je svaki od koraka praćen gubitkom nekoliko molekula rastvarača iz solvatnog sloja, odnosno njihovim vraćanjem u isti.

Iako je činjenica da mikroporozni materijali imaju neobično visoke vrednosti kapacitivnosti već dobro utvrđena, još uvek se ne može sa sigurnošću postaviti model koji dobro opisuje mehanizme skladištenja naelektrisanja u mikroporama. Prema nekim autorima i sam doprinos mikropora povećanju kapaciteta je potrebno uzeti sa rezervom [26], pre svega zbog: (i) korelacije specifične površine izmerene za suvi materijal sa elektrohemijskim osobinama filma koji pored materijala sadrži i polimerno vezivo; (ii) činjenice da nijedan realni ugljenični materijal nema monodisperznu raspodelu veličine pora; (iii) komplikacija uzrokovanih načinom određivanja specifične površine i zapremine pora [26].

### **2.2.3. Pseudokapacitivnost**

Ako na površini materijala u kontaktu sa elektrolitom postoji mogućnost za odigravanje brzih i reverzibilnih redoks reakcija, elektrohemijski odziv takvih procesa će biti analogan odzivu kondenzatora, tj. količina skladištenog naelektrisanja će da bude linearna funkcija potencijala [27]. Kako je takvo elektrohemijsko ponašanje posledica odigravanja faradejskih procesa, tipičnih za skladištenje energije u baterijama, a elektrohemijski odziv tipičan za kondenzatore, sposobnost skladištenja energije na taj način se naziva pseudokapacitivnost a odgovarajući sistemi za skladištenje energije pseudokondenzatori. Pseudokapacitivna svojstva mogu da imaju različiti metalni oksidi, provodni polimeri, kao i ugljenični materijali na čijim površinama postoje funkcionalne grupe koje mogu da podrže reverzibilni transfer elektrona, pri čemu vrednosti specifičnog kapaciteta značajno prelaze vrednosti za materijale u kojima se skladištenje zasniva na nefaradejskoj adsorpciji jona [28]. Slika 2.3. uporedno

prikazuje vrednosti kapacitivnosti ugljeničnih materijala sa vrednostima za neke od najčešće ispitivanih pseudokapacitivnih materijala.



**Slika 2.3.** Kapacitivne performanse ugljeničnih i pseudokondenzatorskih materijala (adaptirano iz [30] uz odobrenje od The Royal Society of Chemistry)

Prva ozbiljnija istraživanja pseudokapacitivnih materijala vršio je Conway, koji se bavio ispitivanjem kapacitivnih osobina  $RuO_2$  [28,29]. Porastom interesa za praktičnu upotrebu materijala sa visokim vrednostima kapacitivnosti, istraživanja su proširena i na druge, znatno jeftinije, metalne okside [31,32]. Među kojima su se kao najbolja zamena rutenijumovim oksidima izdvojili oksidi mangana [33]. Pored toga, različite vrste provodnih polimera, kao što su polianilin, polipirrol, politiofen i njihovi derivati su se pokazale kao dobri pseudokapacitivni materijali [34-36], a do danas su pripremljeni i različiti hibridni materijali [37].

Pseudokapacitivni efekti mogu da doprinesu i ukupnoj kapacitivnosti ugljeničnih materijala, ukoliko se njihova površina modifikuje nekim heteroatomima [38], što je detaljnije obrađeno u delovima 2.4. i 3.1. Uzimajući u obzir znatno sporije odvijanje faradejskih reakcija, u poređenju sa procesima

adsorpcije u dvostrukom električnom sloju, Hu i autori [39] su predložili jednostavnu metodu za određivanje doprinosa pseudokapacitivnih procesa u ukupnoj kapacitivnosti, pri čemu su odredili pojedinačne doprinose kapacitivnosti dvostrukog sloja i pseudokapacitivnosti za azotom dopiran redukovani grafen oksid. Navedena metoda je iskorištena i u ovom radu, a detalji se nalaze u delu 3.3.2.

### **2.3. VODONIČNI SISTEMI ZA KONVERZIJU I SKLADIŠTENJE ENERGIJE**

Kao gorivo za proizvodnju toplotne ili električne energije vodonik može da se upotrebljava u industriji, transportu i domaćinstvima, pri čemu je jedini nusproizvod njegovog sagorevanja voda. Pored upotrebe za generisanje toplote u industriji (direktnim sagorevanjem ili katalitičkom oksidacijom) i kao industrijske hemikalije (hidrogenacija masnih kiselina, proizvodnja amonijaka, itd.), vodonik već nalazi primenu u nekim vrstama transportnih sredstava. Najduža upotreba vodonika u transportu je u reaktivnim raketnim motorima, dok se za pogon zemljanih transportnih sredstava konverzija vodonika može vršiti u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem (koji imaju malu efikasnost) i u vodoničnim gorivnim ćelijama koje pogone električne motore [40].

Zbog relativno visoke efikasnosti i konstrukcije koja omogućava primenu na pokretnim sredstvima, upotreba gorivnih ćelija i njihovo usavršavanje sa ciljem zamene platinskih katalizatora uz održanje efikasnosti su u fokusu istraživanja vezanih za vodoničnu energiju [41]. Konverzija vodonika (i kiseonika) odvija se uz katalizator na elektrodama koje su odvojene čvrstim (polimeri, npr. nafion ili oksidi) ili tečnim (vodeni rastvori kiseline ili baze ili rastopi) elektrolitima. Energetska efikasnost gorivne ćelije, koja predstavlja odnos dobijene električne energije i energije sadržane u utrošenom vodoniku je uvek niža od teorijske zbog gubitaka pri dobijanju i skladištenju vodonika, zbog konstrukcionih ograničenja i drugih pojava [42].

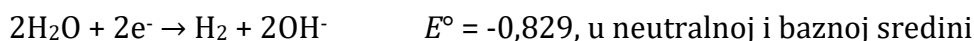
Kako je vodonik na Zemlji zastupljen skoro isključivo u jedinjenjima, potrebni su efikasni načini za njegovo dobijanje u elementarnom stanju. Najperspektivnije



tehnologije za proizvodnju vodonika na industrijskoj skali su elektroliza vode, odnosno vodenog rastvora jake baze i termohemijski ciklusi. Elektroliza vode je perspektivan proces jer zbog izotopskog efekta, prilikom jednostavnog ali skupog postupka elektrolize, rastvor elektrolita ostaje obogaćen teškom vodom, što može značajno povećati ekonomsku efikasnost upotrebe gorive ćelije (istovremena proizvodnja teške vode i vodoničnog goriva) [43].

### 2.3.1. Reakcija evolucije vodonika – mehanizmi i kataliza

Elektrohemijsko izdvajanje vodonika na različitim metalima, kako iz kiselih tako i iz alkalnih elektrolita, predstavlja jednu od temeljno ispitanih reakcija u elektrohemiji. Ova reakcija je značajna iz nekoliko razloga, pre svega zbog (i) upotrebe vodonika kao energetskog nosača u gorivnim ćelijama, (ii) činjenice da je on jedan od glavnih produkata pri procesu proizvodnje hlora i (iii) činjenice da se elektrolitičkim putem dobija vodonik visoke čistoće [44,45]. U zavisnosti od toga da li je rastvor koji se elektrolitički razlaže kiseo ili netrulan/bazan katodne reakcije mogu da budu:



Mehanizam ove reakcije u kiseljoj sredini može da se opiše pomoću nekoliko koraka, pri čemu je prvi korak nastajanje adsorbovanog razelektrisanog vodonika kao reakcionog intermedijera ( $\text{H}_{\text{ads}}$ , Volmerova reakcija), nakon čega sledi ili rekombinacija adsorbovanih atoma (Tafelova reakcija) ili elektrohemijska desorpcija (reakcija Heyrovskog) [9]:



ili



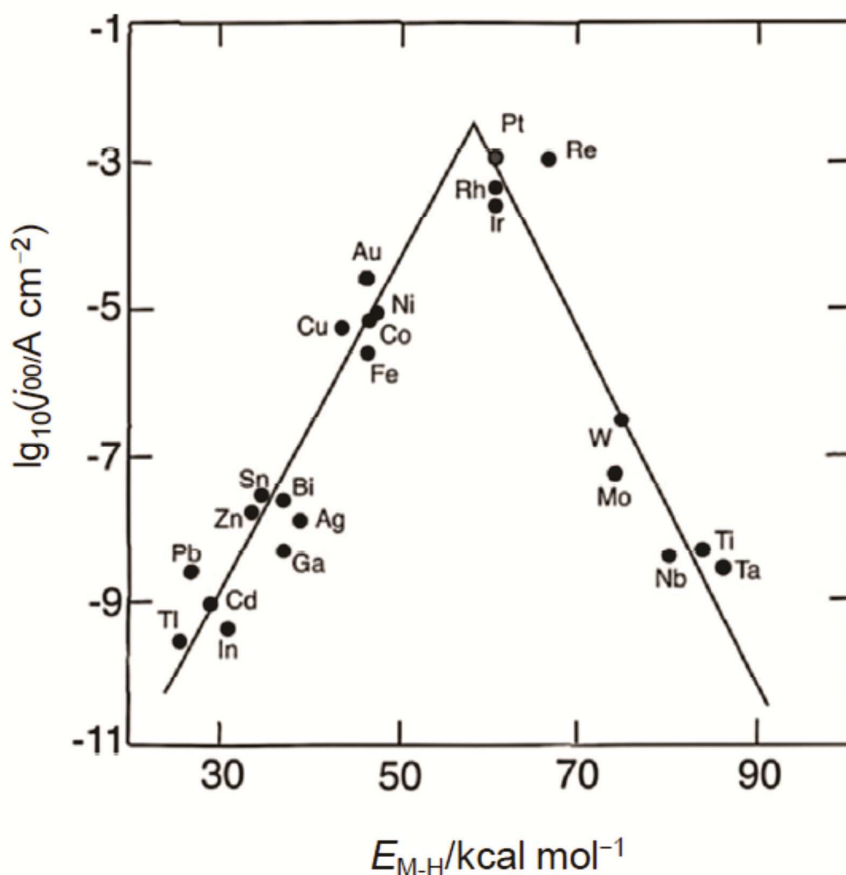
Mehanizam reakcije u alkalnoj sredini se sastoji od istih koraka, s tim da umesto hidronijum jona u elementarnim koracima učestvuje molekula vode. Prikaz takve situacije je dat u poglavlju 5.1. Procena najsporijeg koraka reakcije izdvajanja vodonika može da se izvrši na osnovu vrednosti katodnog Tafelovog nagiba: vrednosti koje se kreću oko  $-30$  mV otkrivaju da je Tafelova reakcija spori korak; vrednosti oko  $-120$  mV ukazuju da je brzina reakcije određena sporim Volmerovim korakom ili da brzinu reakcije uslovljava korak Heyrovskog [9]. Dodatno razlučivanje tačnog doprinosa pojedinih koraka u ovom slučaju može da se izvrši na osnovu stehiometrijskog broja.

Gustina struje izmene, koja je ustvari vrednost struje pri nultom nadnaponu, odnosno kada su katodna i anodna komponenta posmatrane elektrodne reakcije jednake, u kombinaciji sa Tafelovim nagibom predstavlja još jedan parametar za procenu kinetike vodonične elektrode.

Priroda metalne elektrode na kojoj se vrši izdvajanje vodonika ima presudan uticaj na kinetiku i mehanizam procesa, a ta zavisnost je najbolje vidljiva ako se uporede upravo gustine struje izmene i Tafelovi nagibi na različitim metalima, što je dato u tabeli 2.2. Pored toga, formiranje zavisnosti gustine struje izmene od energije veze između metala i vodonika, tzv. vulkanske krive je još jedan zgodan način za poređenje katalitičke aktivnosti. Takva zavisnost je prikazana na slici 2.4. a iz nje se vidi da najbolju katalitičku aktivnost pokazuju metali koji formiraju umereno jaku veza sa vodonikom.

**Tabela 2.2.** Gustine struje izmene i nagibi Tafelovih pravih za izdvajanje vodonika ne nekim metalima [9]

	Pt	Pd	Fe	Ni	Cd	Zn	Hg
$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-4}$			$10^{-4} - 10^{-8}$		$10^{-12} - 10^{-14}$	
$\beta_k / \text{mV}$	30-120	30	120	120	120	120	114



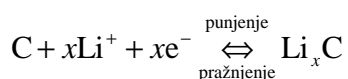
**Slika 2.4.** Vulkanska kriva za reakciju izdvajanja vodonika (preuzeto iz [46] uz odobrenje od Elseviera)

#### 2.4. UGLJENIČNI MATERIJALI U ELEKTROHEMIJSKIM SISTEMIMA ZA SKLADIŠTENJE I KONVERZIJU ENERGIJE

Zahvaljujući specifičnoj elektronskoj konfiguraciji i vrednosti elektronegativnosti koja ga smešta tačno između fluora i cezijuma, ugljenik ima sposobnost formiranja stabilnih kovalentnih veza kako sa vodonikom, tako i sa drugim atomima ugljenika, što ga čini unikatnim hemijskim elementom koji zauzima centralno mesto u oblasti organske hemije. Iako je raznovrsnost organskih jedinjenja obično prva asocijacija na ugljenik, ništa manje nije fascinantno broje njegovih pojavnih oblika u elementarnom stanju. Pored najpoznatijih i u prirodi najzastupljenijih – dijamanta, grafita i amorfno ugljenika – postoji značajan broj alotropa sa širokom lepezom fizičko-hemijskih svojstava,

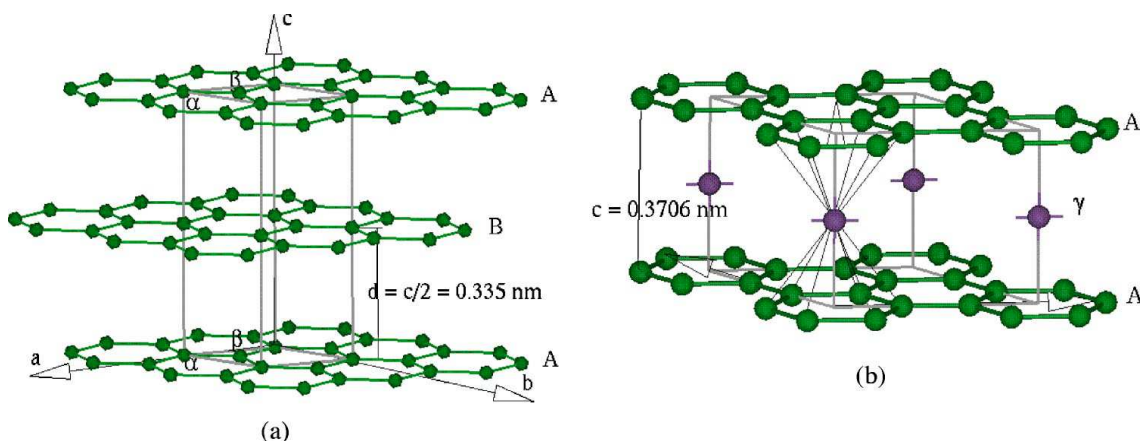
koji su dobijeni sintetskim putem. Detaljniji pregledi alotropskih modifikacija ugljenika i njihovih pripadajućih svojstava su dostupni u literaturi [47-50].

Iako praktično svi stabilni alotropi ugljenika imaju neku ulogu u modernim elektrohemijskim sistemima, za konverziju i skladištenje energiju interesantni su alotropi koji imaju dobru električnu provodljivost i, u zavisnosti od toga da li se koriste u baterijama ili elektrohemijskim kondenzatorima, visoku specifičnu površinu, odnosno pogodnu strukturu. Jedna od najznačajnijih funkcija ugljenika u baterijskim sistemima je u litijum-jonskim baterijama, u kojima grafit predstavlja glavni i najviše korišteni anodni materijal u komercijalnim rešenjima. Prilikom punjenja baterije, litijumovi joni mogu reverzibilno da se interkaliraju između grafenskih slojeva, prema jednačini:



Maksimalni kapacitet grafitne anode od 372 mAh g<sup>-1</sup> je definisan maksimalnim odnosom litijuma i ugljenika u krajnjem interkalatnom jedinjenju, LiC<sub>6</sub> [51]. Iako se interkalacija litijumovog jona dešava na nešto pozitivnijem potencijalu u odnosu na redukciju Li<sup>+</sup> do metalnog litijuma, zbog čega je i napon otvorenog kola baterije sa grafitnom anodom nešto manji, formiranje ovog interkalatnog jedinjenja je neophodno jer se na taj način sprečava formiranje dendritne metalne litijumske faze koja fizički oštećuje bateriju. Na slici 2.5. prikazana je struktura grafita i interkalatnog jedinjenja LiC<sub>6</sub>.

Aktuelna istraživanja ugljeničnih materijala za primenu u baterijskim sistemima u fokus stavljaju porozne ugljenike, ugljenične nanocevi, nanovlakna i materijale na bazi grafena [52]. Male dimenzije i unikatni oblici ovih struktura aktivnim materijalima daju potpuno nova svojstva, zahvaljujući kojima se značajno poboljšava kapacitet u litijum-jonskim baterijama. Za detaljniji uvid u primenu ugljeničnih materijala u baterijama dostupna je raznovrsna literatura [52,53].




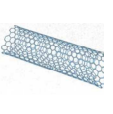
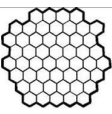
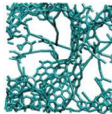
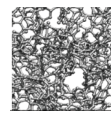

**Slika 2.5.** Struktura grafita u Bernalovoj konfiguraciji (levo) i interkalatnog jedinjenja  $\text{LiC}_6$  (desno) (preuzeto iz ref. [54] uz odobrenje od The American Physical Society).

Ukupna elektrohemijaska kapacitivnost ugljeničnih materijala može se smatrati sumom kapacitivnosti dvojnog sloja, povezanom sa reverzibilnom adsorpcijom jona na faznoj granici materijala i elektrolita, i pseudokapacitivnosti koja potiče od reverzibilnog prenosa elektrona pri redoks procesima površinskih funkcionalnih grupa, pri čemu doprinos pojedinih komponenti može značajno da varira. Kapacitivnost dvojnog električnog sloja je direktno vezana za realnu specifičnu površinu dostupnu elektrolitu, dok je pseudokapacitivnost povezana sa brojem i vrstom redoks aktivnih grupa, najčešće kiseoničnih [55,56] i azotnih [39], kovalentno vezanih na ugljeničnu površinu. Vrednosti kapaciteta koje se daju u literaturi su najčešće dobijene pri jako sporim merenjima odnosno malim strujnim opterećenjima, što najčešće ne odgovara uslovima u kojima rade kondenzatori. Kako je brza isporuka energije osnovna funkcija kondenzatora, retencija kapaciteta pri velikim brzinama pražnjenja predstavlja bitnu veličina za opis ovih sistema. Pre svega, visoka specifična površina merena na suvom materijalu ne mora nužno da implicira visoku kapacitivnost ili visoku retenciju kapacitivnosti. Osnovni faktori koji utiču na ta dva parametra su distribucija veličine pora, geometrija pora i prisustvo redoks aktivnih funkcionalnih grupa [15,19,23,38]. Uticaj poroznosti ugljenika na kapacitivne osobine je detaljno opisan u delu 2.2.2. ovog rada. Funkcionalne grupe koje utiču na kapacitivnost grafitnih ugljenika se uvek javljaju

na ivicama [57,58], za razliku od monoslojnog grafena i ugljeničnih nanotuba, kod kojih se javljaju na bazalnoj ravni.

Obzirom da se ugljenični materijali za primenu u kondenzatorima ispituju već više od pedeset godina, do danas je pripremljen veliki broj različitih struktura. Jedna od zgodnih podela ovih materijala je prema metodi dobijanja, pri čemu se razlikuju aktivirani ugljenici, aktivirana ugljenična vlakna, eksfolirana ugljenična vlakna, templejtni porozni ugljenici, ugljenici izvedeni iz poli(tetrafluoroetilena), ugljenici izvedeni iz karbida i ugljenični gelovi i aerosolovi [59]. Iako svi navedeni materijali poseduju visoke specifične površine i različite distribucije pora, vrednosti izmerenih kapacitivnosti značajno variraju [59]. U tabeli 2.3. je dat kratak pregled odabranih ugljeničnih materijala, sa poređenjem njihovih osnovnih svojstava.

**Tabela 2.3.** Osnovne karakteristike nekih ugljeničnih materijala (Tabela preuzeta iz ref. [60] i adaptirana uz odobrenje od American Chemical Society).

Materijal	Nanoluk	Nanocevi	Grafen	Aktivirani ugljenik	Karbidni ugljenik	Templejtni ugljenik
<b>Dimenzionalnost</b>	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
<b>Provodljivost</b>	Visoka	Visoka	Visoka	Niska	Srednja	Visoka
<b>Volumetrijska kapacitivnost</b>	Niska	Niska	Srednja	Visoka	Visoka	Niska
<b>Cena</b>	Visoka	Visoka	Srednja	Niska	Srednja	Visoka
<b>Struktura</b>						

Osim u navedenim sistemima za skladištenje energije, ugljenični materijali su našli svoje mesto i u različitim tipovima gorivnih ćelija, pre svega zbog dobre provodljivosti, dobre stabilnosti u uslovima rada gorivnih ćelija (otpornost na kiseline i baze, jaka oksidaciona i redukciona sredstva i visoku temperaturu) i pristupačne cene. Iako se klasični ugljenični materijali nisu pokazali kao dobri materijali za skladištenje vodonika, njihova uloga u gorivnim ćelijama je ipak raznovrsna. Tako se, na primer, u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama ugljenik može naći kao materijal za bipolarne ploče u formi mehanički obrađenog grafita,

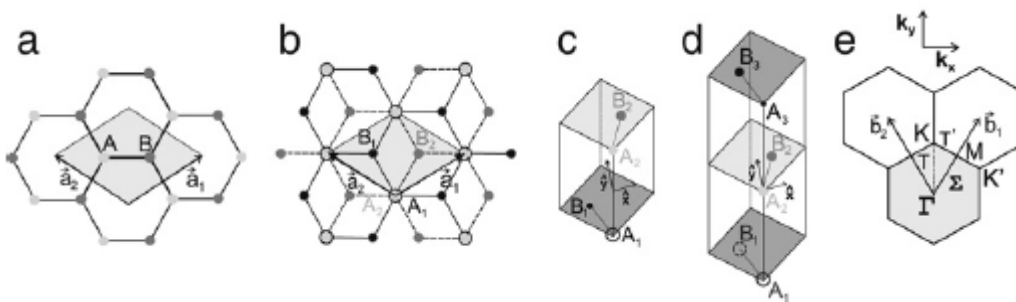
kao komponenta slojeva za difuziju gasa u formi ugljeničnih vlakana ili papira i kao podloga za katalizatore u katalitičkom sloju elektrode, najčešće u formi ugljeničnog crnog. Detaljniji pregled primene ugljenika u gorivnim ćelijama je dat u referenci [50].

Jedan od ključnih koraka u efikasnoj upotrebi vodonične energije predstavlja i dobivanje vodonika, što je detaljnije opisano u delu 2.3. Obzirom da je za tu svrhu jedna od najčešće korištenih metoda elektroliza vodenog rastvora jake baze, uz dodatnu činjenicu da vodonične gorivne ćelije rade sa alkalnim elektrolitom, razvoj modernih elektrolitičkih sistema i alkalnih gorivnih ćelija prvenstveno podrazumeva razvoj novih katalitičkih površina za izdvajanje/evoluciju (HER, od eng. Hydrogen Evolution Reaction), odnosno oksidaciju vodonika (HOR, od eng. Hydrogen Oxidation Reaction). Iako je opštepoznato da su metali platinske grupe najbolji katalizatori za ove reakcije [9], njihova cena znatno utiče na primenu u komercijalnim sistemima. Iz tog razloga teži se razvoju elektrokatalizatora zasnovanih na jeftinijim materijalima. U tom smislu interesantna je pojava da se katalitički efekti metala grupe gvožđa, koji inače pokazuju umerenu aktivnost prema reakciji evolucije vodonika, znatno poboljšavaju u prisustvu ugljenika, preko procesa poznatog kao *spillover* [61-65]. Spillover može da se definiše kao transport aktivnih vrsta, sorbovanih ili nastalih na jednoj fazi, na površinu druge faze na kojoj, pri istim uslovima, ne može da dođe do sorpcije ili formiranja istih vrsta [66]. Usled navedenog, vrste sorbovane na drugoj fazi mogu reagovati sa drugim adsorbovanim vrstama ili sa samom fazom na kojoj su adsorbovane. Detaljnija uloga grafitnih materijala u navedenim procesima razrađena je u poglavlju 5 ovog rada.

#### **2.4.1. Grafenski materijali – opšte osobine i metode pripreme**

Grafen predstavlja dvodimenzionalnu heksagonalnu rešetku međusobno povezanih  $sp^2$ -hibridizovanih ugljenikovih atoma monoatomske debljine. Obzirom da se, bez promene osnovnog rasporeda atoma, iz njega može izvesti značajan broj drugih ugljeničnih struktura, grafen se smatra jednom od osnovnih formi ugljenika.

Tako se od jednoslojnog grafena savijanjem mogu dobiti 0-D fulereni ili 1-D nanocevi, dok se slaganjem grafenskih slojeva dobiva struktura grafita, prikazana na slici 2.4. Jedinična ćelija monoslojnog grafena se sastoji od dva neekvivalentna ugljenikova atoma, A i B, od koji svaki formira trougaonu dvodimenzionalnu mrežu, pri čemu je njihov međusobni razmak  $a_{C-C} = 0,142$  nm [3] (slika 2.6a). Trodimenzionalna struktura grafita nastaje slaganjem heksagonalnih mreža pojedinačnih grafenskih slojeva u smeru normalnom na grafenski sloj ( $c$  os) po AB (Bernalovom) rasporedu, prema kojem prazne centre heksagona jednog sloja preklapaju ugljenični atomi sa uglova heksagona iz dva susedna sloja, što je prikazano na slici 2.5 i 2.6b. Jedinična ćelija grafita sa AB slaganjem se sastoji od četiri ugljenikova atoma,  $A_1, A_2, B_1$  i  $B_2$  koja se nalaze na dva susedna grafenska sloja, pri čemu su njene konstante  $a = 0,246$  nm za osu koja leži na grafenskoj ravni i  $c = 0,670$  nm za  $c$  osu. Dvoslojni grafeni koji se dobivaju mehaničkom ekfolijacijom najčešće poseduju AB raspored, pa jedinična ćelija dvoslojnog grafena odgovara jediničnoj ćeliji grafita, sa četiri atoma u jediničnoj ćeliji (slika 2.6b i 2.6c). Treći sloj grafena je složen tako da je atom  $A_3$  iznad  $A_1$  a  $B_3$  iznad  $B_1$  (slika 2.6d), dok se četvoroslojni grafen se dobije slaganjem dvije jedinične ćelije [3].



**Slika 2.6.** Jedinične rešetke monoslojnog i višeslojnog grafena u realnom i recipročnom prostoru (Preuzeto i adaptirano iz ref. [3] uz odobrenje od Elseviera)

Jedinična ćelija monoslojnog i dvoslojnog grafena u recipročnom prostoru data je na slici 2.5e. Ova ćelija je planarna iako bi slaganje atoma u smeru normalnom na ravan grafena zahtevalo i treći pravac. Na slici 2.5e su vidljive i neke tačke visoke simetrije unutar prve Brillouinove zone monoslojnog grafena:  $\Gamma$  tačka u centru

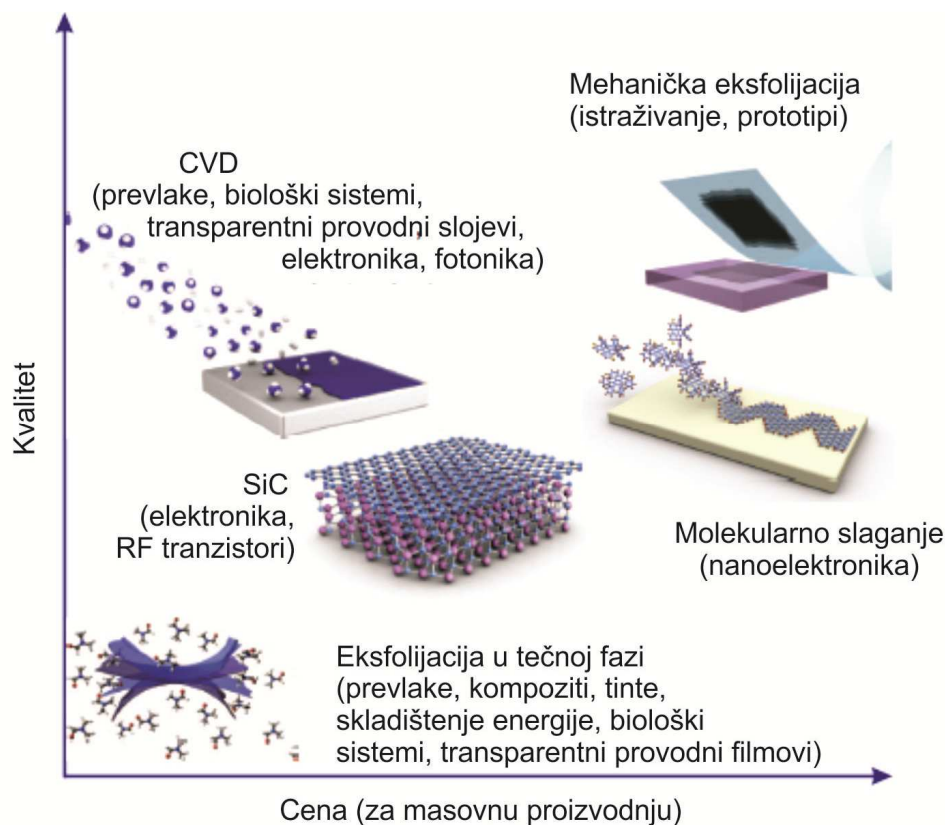


zone,  $M$  tačke u sredini ivica heksagona i  $K$  i  $K'$  tačke u uglovima heksagona. Dve zadnje navedene tačke nisu ekvivalentne, obzirom da nisu povezane jediničnim vektorima recipročne rešetke [3].

Grafen je poluprovodnički materijal sa nultim energetskeg procepom [67] i visokom termalnom i električnom provodljivošću [68]. Zbog svoje jedinstvene prirode prema kojoj se ponašaju kao relativističke čestice, nosioci naelektrisanja u grafenu ne mogu da se opišu Schrödingerovom jednačinom, već se za tu svrhu koristi Diracova jednačina [69]. Do ove pojave dolazi zbog interakcije elektrona sa periodičnim potencijalom grafenske mreže, pri čemu nastaju kvazičestice, tzv. Diracovi fermioni. Ove čestice se mogu posmatrati kao elektroni koji su izgubili svoju masu mirovanja ili kao neutrina koja su dobila elektronsko naelektrisanje [69].

Svojstva kao što su visoka električna provodljivost, visoka teoretska specifična površina ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), odlične mehaničke osobine, fleksibilnost i njegova raznovrsna hemija, svrstavaju grafen među najzanimljivije materijale za primenu u modernim elektrohemijским sistemima [28].

Najčešće korišćene metode za pripremu grafena su depozicija hemijske pare (CVD) i epitaksijalni rast, mikromehanička eksfolijacija grafita (koja je Geimu i Novoselovu donela Nobelovu nagradu za fiziku 2010. godine), epitaksijalni rast na izolujućim površinama kao što je SiC i, na kraju, redukcija grafen-oksida [70]. Od četiri navedene metode, samo redukcija grafen-oksida omogućava dobijanje većih količina grafena. Grafen-oksid se dobiva hemijskom (pomoću  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ili hlorata) ili elektrohemijском oksidacijom grafita, nakon koje se grafenski slojevi razdvajaju u procesom eksfolijacije, najčešće potpomognute ultrazvukom [70]. Dobijeni grafen-oksid se najčešće redukuje hemijskim (npr. hidrazinom), elektrohemijским (katodnom polarizacijom GO filma ili redukcijom suspenzije grafen-oksida) ili visokotemperaturnim putem, u struji vodonika i nekog inertnog gasa. Odnos cene i kvaliteta, kao i načini pripreme u odnosu na željenu upotrebu grafena su prikazani na slici 2.7.



**Slika 2.7.** Odnos cene i kvalitete grafena u zavisnosti od metode dobijanja i namene (adaptirano iz ref [71] uz odobrenje od Macmillan Publishers Ltd).

Grafenski materijali dobijeni redukcijom grafen oksida bilo kojom od navedenih metoda uvek sadrže određeni udeo teško reducibilnih kiseoničnih grupa [70,72], zbog kojih se ovako dobijeni materijali ne mogu posmatrati kao čisti grafen pa se stoga u literaturi označavaju kao redukovani grafen-oksidi. Iako je klasifikovanje nekog materijala na osnovu sadržaja kiseoničnih grupa još uvek proizvoljno, kao kriterijumi za to mogu da posluže neke makroskopske karakteristike kao što su provodljivost, transparentnost, hidrofilitnost ili elektrohemijski impedansni spektar [73,74].

Intenzivna istraživanja grafenskih materijala za primenu u elektrohemijskim sistemima odvijaju se u više pravaca. Najveći broj novijih radova vezanih za grafenske materijale bavi se iznalaženjem što jednostavnijih i jeftinijih metoda za pripremu kvalitetnih materijala u većim količinama. Pored toga, u novijoj literaturi je primetan porast eksperimentalnih i teoretskih istraživanja mogućnosti za

kontrolisanu funkcionalizaciju grafena, kao i fundamentalnih ispitivanja koja za cilj imaju detaljno razumevanje procesa odgovornih za elektrohemijsko ponašanje ovih materijala. Nadalje, sve je veći interes i za pripremanje različitih kompozitna sa metalnim nanočesticama, metalnim oksidima, provodnim polimerima i drugim materijalima, sa ciljem sinergističkog poboljšanja elektrohemijskih svojstava. Detaljan pregled aktuelne literature koja razmatra elektrohemijsko ponašanje grafenskih materijala u vodenim elektrolitima dat je u poglavljima 3 i 4, dok je pregled literature vezane za katalitička i promotorska svojstva grafena dat u 5. poglavlju ovog rada.

Iako se klasični ugljeni materijali nisu pokazali pogodnim za skladištenje vodonika, noviji rezultati sa grafenskim materijalima daju indicaciju mogućnosti njihove upotrebe u te svrhe, pri čemu je fizički mehanizam skladištenja pomognut specifičnim interakcijama u subnanometarskim porama grafenskog materijala ili interakcijama sa metalnim česticama dekorisanim na grafenu, dok u slučaju hemijskog mehanizma grafen ima sekundarnu ulogu [75]. Interesantno je spomenuti i jedan teoretski rad koji razmatra skladištenje vodonika u litijumom dopiranom pilarenom grafenu [76]. Prema rezultatima proračuna za model koji se sastoji od paralelnih grafenskih slojeva sa promenjivim razmacima, stabilizovanih uspravnin ugljeničnim nanocevima, dobijena je vrednost volumetrijskog kapaciteta od  $41 \text{ g H}_2 \text{ dm}^{-3}$ , što je jako blizu zahtevu od  $45 \text{ g H}_2 \text{ dm}^{-3}$  [76].

## **2.5. TEORIJSKI PRISTUPI U MODERNOJ ELEKTROHEMIJI I ISPITIVANJU GRAFENSKIH MATERIJALA**

Prva značajna primena teorijskih metoda u ispitivanju ugljeničnih materijala je došla sa razvojem teorije funkcionala gustine (*density functional theory*, DFT) za nehomogene i zbijene fluide i njihovu adsorpciju i kapilarnu kondenzaciju u porama [77]. Prema ovoj teoriji, poznavanje elektronske gustine je dovoljan parametar na osnovu kojeg mogu da se dobiju druga svojstva sistema, pri čemu se određivanje elektronske gustine vrši na osnovu određivanja minimuma funkcionala slobodne energije same gustine [78]. Zbog visoke kompjutacione efikasnosti u odnosu na teorije zasnovane na talasnim funkcijama elektrona,

teorija funkcionala gustine je postala glavni teoretski alat za obradu kvantnomehaničkih problema u laboratorijskoj praksi [78]. Osim toga, klasična teorija funkcionala gustine (cDFT), koja umesto elektrona koristi sistem klasičnih čestica, može da pomogne u određivanju energetske i strukturne ravnotežne stanja klasičnih sistema, što se najčešće vrši kombinovanjem sa kompleksnim molekulsko-dinamičkim i Monte Carlo simulacijama [78]. Od početka upotrebe u karakterizaciji poroznih materijala, tačnije u preciznom određivanju raspodele veličine pora na osnovu adsorpcionih podataka, ne-lokalna teorija funkcionala gustine (NLDFE) se izdvojila kao najčešće korištena u te svrhe, pri čemu su nekim novijim modifikacijama uvedene mogućnosti određivanja površinske hrapavosti, kao dodatnog parametra koji karakteriše zid pora [77].

Pored spomenutog doprinosa određivanju poroznosti ugljeničnih materijala, teorija funkcionala gustine je postala nezamenjiv alat u proučavanju hemijskih i fizičkih procesa na čistom, kao i na funkcionalizovanom grafenu [79], a među prvim uspesima su bila predviđanja transformacije poluprovodnog grafena u izolatorski, 100 % hidrogenizovani grafen (tzv. grafan) i opisivanje obnove provodljivosti grafena prilikom redukcije [79]. Intenziviranje istraživanja grafenskih materijala je posledično dovelo i do značajnog povećanja radova sa DFT pristupom u opisivanju funkcionalizacije grafena, njegove stabilnosti i spontanijih promena unutar materijala i interakcije sa drugim vrstama [61,80,81].

Obzirom da je reaktivnost površine direktno povezana sa njenom elektronskom strukturom, teorija funkcionala gustine može da se iskoristi i u ispitivanju, opisivanju i predviđanju katalitičkih svojstava materijala [82], pri čemu je ključni korak u teoretskom razumevanju višestepenih katalitičkih reakcija dobijanje uvida u energije interakcije reakcionih intermedijera sa katalizatorom [83].

### **3. ELEKTROHEMIJSKA SVOJSTVA GRAFENSKIH MATERIJALA U VODENIM ELEKTROLITIMA**

#### **3.1. PREGLED LITERATURE**

Od objavljivanja prvih izvještaja o pripremi grafena i ispitivanju njegovih osobina [84,85] kao i prvih tekstova u kojima je grafen prepoznat kao predvodnik nove klase materijala [69] interes za njegovu primenu u elektrohemijским sistemima je porastao u vrlo kratkom roku. U ovom poglavlju dat je pregled literature koja razmatra elektrohemiju grafenskih materijala u vodenim elektrolitima, kao i teoretske radove koji doprinose opisivanju procesa zaslužnih za elektrohemijско ponašanje grafena. Opšti pregled fizičko-hemijskih osobina grafena, njihove elektrohemije i upotrebe u sistemima za skladištenje energije, koji obuhvata i nevodene elektrolite, dat je u delu 2.4.1. ovog rada.

U jednom od prvih radova koji razmatra grafenske materijale kao aktivne materijale u superkondenzatorima autori su ispitivali kapacitivne osobine hidrazinom redukovanog grafen-oksida, dobivenog Hummersovom metodom [86], pri čemu su vrednosti kapacitivnosti, izmerene pri galvanostatskom pražnjenju, bile  $135 \text{ F g}^{-1}$  za vodeni rastvor KOH, a nešto manje za organske elektrolite i to  $99 \text{ F g}^{-1}$  za TEA  $\text{BF}_4/\text{AN}$  i  $97 \text{ F g}^{-1}$  za TEA  $\text{BF}_4/\text{PC}$  [87]. Isti trend, ali nešto manje vrednosti dobijene su iz ciklovoltometrijskih merenja. Istovremeno sa objavljivanjem ovih rezultata počele su da se pojavljuju relativno jednostavne metode za pripremu različitih grafenskih struktura, što je doprinelo i značajnom zamahu u daljem istraživanju elektrohemije ovih materijala [12,88] i registrovanju korelacija elektrohemijских i drugih fizičko-hemijskih osobina grafena.

U aktuelnim istraživanjima grafenskih materijala za primenu u elektrohemijским kondenzatorima generalno mogu da se raspoznaju dva pravca. Jedan od njih je iznalaženje načina za sprečavanje agregacije i slaganja grafenskih slojeva, čime bi se obezbedila potpuna dostupnost elektrolita grafenskoj površini a time i povećala mogućnost za približavanje teoretskoj vrednosti kapacitivnosti dvostrukog sloja, koja za grafen iznosi oko  $550 \text{ F g}^{-1}$  [89]. Takav pristup je

realizovan na različite načine, kao npr. pripremom trodimenzionalnih grafenskih mreža u metalnim penama [89], trodimenzionalnih grafenskih aerogelova [90] ili kompozita sa drugim materijalima [91]. U većini radova koji na ovaj način pristupaju razvoju grafena, kiseoničnim grupama na grafenu se ne pridaje veliki značaj, a u nekima od njih se njihovo prisustvo smatra nepoželjnim [92].

Drugi pravac razvoja grafenskih materijala je zasnovan na detaljnom eksperimentalnom i teoretskom ispitivanju fizičko-hemijskih svojstava grafena i njihovom povezivanju sa elektro-hemijskim osobinama. Većina radova koji prate ovaj pravac u fokus interesa stavlja vrste i raspored kiseoničnih i drugih heteroatomnih grupa hemisorbovanih na grafenskoj ravni, kao i prisustvo defekata [93]. Jedno od osnovnih opravdanja za ispitivanje efekata kiseoničnih grupa leži u dobro utvrđenoj činjenici da se redukcijom grafen-oksida one ne uklanjaju u potpunosti sa njegove površine [70,72]. Iako na grafenskom sloju, u principu, mogu postojati različite kiseonične vrste, grafeni sa hemisorbovanim hidroksilnim grupama pokazuju najveću stabilnost [94], koja je dodatno pojačana njihovom agregacijom [95] i prisustvom defekata [79,96]. U ovom radu je pokazano da agregacija OH-grupa i prisustvo defekata imaju direktan uticaj i na reverzibilne interakcije jona elektrolita sa redukovanim grafen oksidom.

U studiji uticaja defekata na kapacitivno ponašanje redukovanog grafen-oksida izvršeno je njihovo uvođenje u grafensku ravan uzastopnim procesima oksidacije i brze termalne eksfolijacije, pri čemu je specifični kapacitet grafenskih nanoslojeva rastao sa brojem ponavljanja i dostigao vrednost od  $136 \text{ F g}^{-1}$  [97]. Prema istim autorima, visoka vrednost izmerenog kapaciteta je najvećim delom posledica prisustva defekata, dok specifična površina nema bitnu ulogu. Ovaj zaključak je izveden na osnovu vrednosti kapaciteta za iste materijale nakon što im je omogućeno da delimično povrate grafitnu strukturu, pri čemu je specifična površina opala sa  $991 \text{ na } 52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a vrednost kapaciteta sa  $136 \text{ na } 130 \text{ F g}^{-1}$  [97].

Pored činjenice da uvođenje velikog broja heteroatoma na površinu grafena dovodi do narušavanja delokalizovanog  $\pi$ -sistema, a time i do značajnog smanjenja provodljivosti neophodne za kapacitivne efekte i elektro-hemijsku primenu (s

obzirom da materijal mora istovremeno da se ponaša i kao strujni kolektor), u literaturi se mogu naći radovi prema kojima grafen-oksidi pokazuju veće vrednosti kapacitivnosti u odnosu na njegov redukovani oblik [98], čak i kada je specifična površina (BET) redukovanih oblika značajno veća [99]. Tako je merenjem kapaciteta u vodenom rastvoru KOH za visokooksidovani grafen (35,3 masenih % kiseonika,  $S_{\text{BET}} = 332 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) dobijena vrednost od  $189 \text{ F g}^{-1}$ , dok je redukovani grafen oksid (6,17 masenih% kiseonika,  $S_{\text{BET}} = 617 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) pokazao vrednost od  $165 \text{ F g}^{-1}$  [99]. Mala provodljivost grafen-oksida u ovom slučaju je kompenzovana dodatkom provodnog aditiva [99]. U prethodno navedenim radovima poboljšanje kapacitivnosti pripisano je postojanju kiseoničnih grupa na bazalnoj ravni. Prema nekim autorima je, s druge strane, uvođenje kiseoničnih grupa na ivicu grafena zaslužno za povećanje kapacitivnosti [56] i drugih elektrohemijskih svojstava [100]. Pozitivan uticaj kiseoničnih grupa na kapacitivnost grafenskih materijala u vodenom elektrolitu manifestuje se i preko poboljšane kvašljivosti [101], koja je u direktnoj vezi sa izmerenim kapacitetom. Benks i saradnici su izvršili poređenje kapacitivnih osobina grafena i grafen-oksida i ustanovili da grafen daje znatno bolji kapacitivni odgovor [102], pri čemu su zapravo poredili dva materijala sa visokim sadržajem kiseonika: 32,8 at.% za materijal označen kao grafen-oksidi i 14,3 at.% za materijal označen kao grafen. Iako autori potpuno isključuju doprinos kiseoničnih grupa a kao objašnjenje nude orijentaciju grafenskih slojeva na elektrodi [102], jasno je da visok sadržaj kiseonika u „grafenu“ mora imati značaj uticaj na izmerenu kapacitivnost.

Formiranje hibridnog materijala između redukovanih grafen-oksida i ugljeničnih nanocevi predstavlja elegantan način u kojem se kombinuju dva prethodno diskutovana pravca razvoja ovih materijala, pri čemu se dobija materijal izvrsnih kapacitivnih svojstava [103]. Prema autorima, postoji nekoliko bitnih faktora koji tome doprinose. Pre svega, interkalacijom nanocevi između slojeva redukovanih grafen-oksida (rGO) sprečava se njihovo slaganje i omogućava efikasan kontakt elektrolita i površine rGO. Pored toga, nanocevi omogućavaju brz transport jona kroz 2D strukturu elektrode, što značajno poboljšava brzinu procesa (retencija kapaciteta pri 10x povećanju struje je 70 % za

rGO/CNT a 34 % za sam rGO). Na kraju, nanocevi imaju funkciju veziva, kako između grafenskih slojeva tako i između materijala i elektrode [103].

U jednom od prvih eksperimentalnih radova koji razmatra efekat katjona na kapacitivne efekte grafen-oksida autori su ustanovili značajano manji kapacitet pri merenju u natrijum sulfatu ( $98,8 \text{ F g}^{-1}$ ), u odnosu na isti materijal meren u rastvoru litijum sulfata ( $238,0 \text{ F g}^{-1}$ )[104], a efekat su pripisali manjim dimenzijama i nižim hidratacionim brojem litijumovog jona. Ova tvrdnja je, međutim, u suprotnosti sa aktuelnim teoretskim i eksperimentalnim saznanjima o hidrataciji jona alkalnih metala [18,24,105-107].

U nedavno objavljenoj DFT studiji interakcije atoma alkalnih metala sa kiseoničnim grupama na bazalnoj grafenskoj ravni [81], autori su ustanovili da su za poboljšanje gravimetrijske kapacitivnosti odgovorne redoks reakcije kroz koje prolaze aktivne epoksidne grupe na grafenu, što je u skladu sa prethodnom spomenutim eksperimentalnim opažanjima [99]. U istom radu, ref. [81], je ustanovljeno i da interakcije alkalnih metala sa OH-funkcionalizovanim grafenom mogu dovesti do ireverzibilne redukcije, što je u suprotnosti sa eksperimentalno utvrđenom reverzibilnom interakcijom OH-grupa sa litijumovim jonima [108]. Razlozi navedenog neslaganja i novi teroretski i eksperimentalni rezultati su prikazani u delu 3.3.2. ove disertacije.

Kao i kod svih drugih materijala, upotreba vodenog elektrolita u kondenzatorima sa ugljeničnim materijalima ima i pozitivnu i negativnu stranu. Zbog generalno veće provodljivosti u odnosu na organske elektrolite, vodeni elektroliti omogućavaju postizanje većih kapacitivnosti, a time i većih snaga. S druge strane, njihov relativno uzak prozor potencijala značajno umanjuje količinu skladištene energije. Upotrebom pH-neutralnih vodenih elektrolita, međutim, prozor potencijala može da se proširi u određenoj meri, čime se povećava i gustina energije kondenzatora [109].

Ukoliko se razmatraju grafenski materijali sa visokim sadržajem kiseonika, bitno je uzeti u obzir i mogućnost njihove elektrohemijske redukcije, što znatno



smanjuje širinu potencijalnog prozora. Detaljnije razmatranje ove pojave je dato u 4. poglavlju ovog rada.

### **3.2. EKSPERIMENTALNI DEO**

Ispitivanje elektrohemijskih svojstava je izvršeno na tri komercijalna grafena, nabavljena od ACS Materials [110]: industrijski grafen (Industrial graphene, IG [111]), grafen oksid (Graphene oxide, GO [112]) i grafenske nanopločice (Graphene nanoplatelets, GNP [113]). Neke karakteristike materijala date od strane proizvođača prikazane su u tabeli 3.1 u delu 3.3.1.

#### **3.2.1. Karakterizacija materijala**

Da bi se ispitivani materijali detaljnije opisali, uz karakteristike naznačene od strane proizvođača, izvršena je dodatna karakterizacija metodama difrakcije rendgenskih zraka (XRD), ramanske spektroskopije, fotoelektronske spektroskopije X-zračenjem (XPS) i temperaturno programirane desorpcije (TPD).

Karakterizacija uzoraka difrakcijom rendgenskih zraka je izvršena pomoću difraktometra UltimaIV Rigaku, opremljenog Cu  $K\alpha_{1,2}$  izvorom zračenja, uz generator napona od 40,0 kV i generator struje od 40,0 mA. Skeniranje je za sve uzorke izvršeno u kontinualnom modu, u rasponu  $2\theta$  od 3-90°, uz korak od 0,02° i brzinu skeniranja od 2° min<sup>-1</sup>.

Ramanski spektri, pobuđeni HeNe gasnim laserom (ekscitaciona talasna dužina 633 nm), su snimljeni na DXR Ramanskom mikroskopu (Thermo Scientific, USA) opremljenim optičkim mikroskopom Olympus i CCD detektorom. Laserski zrak je fokusiran na uzorak pomoću objektiva sa uvećanjem od 50×. Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od 900 linija mm<sup>-1</sup>. Snaga lasera na uzorku je održavana na 1 mW.

XPS spektri su snimljeni pomoću spektrometra SPECS Analyzer Phoibos 150, sa monohromatskim Al  $K\alpha$  izvorom (energija 1486,6 eV, snaga 400 W). Osnovni pritisak u spektrometru je bio 10<sup>-11</sup> mbar. Prikupljanje podataka je kontrolisano

pomoću softvera SpecsLab2, dok je analiza izvršena pomoću softvera Unifit2013 i pripadajuće baze podataka.

Profili temperaturno programirane desorpcije su dobijeni pomoću sistema koji se sastoji od kvarcne cevi montirane u peć za žarenje. Uzorci su degazirani na sobnoj temperaturi pri  $10^{-7}$  torr, nakon čega su podvrgnuti zagrevanju uz linearno povećanje temperature do 1000 °C, pri brzini od 10 °C min<sup>-1</sup>. Količine izdvojenog CO i CO<sub>2</sub> su praćene kvadrupolnim masenim spectrometrom Extorr 3000. Zbog prirode uzorka, za grafen oksid nije bilo moguće provesti TPD merenje.

### **3.2.2. Elektrohemijska merenja**

Određivanje kapacitivnosti vršeno je metodom ciklične voltametrije, u troelektrodnoj ćeliji sa Ag/AgCl elektrodom (zasićeni KCl, -0,197 prema standardnoj vodoničnoj elektrodi na 25 °C) kao referentnom i platinskom folijom (1 cm<sup>2</sup>) kao pomoćnom elektrodom, pomoću potenciostata/galvanostata PAR 263A kontrolisanog softverom PowerCV. Disk od staklastog ugljenika, spojen kao radna elektroda, korišten je kao podloga za nanošenje ispitivanih materijala. Materijali su nanošeni nakapavanjem odgovarajućih suspenzija i sušenjem pod vakuumom. Sve suspenzije su pripremljene u smeši etanol/voda (40 % v/v), uz dodatak Nafiona (0,05 % w/w) sa ciljem poboljšanja adhezije materijala na staklastom ugljeniku i nanostrukturnog ugljenika Vulcan XC-72R (10 % w/w) radi nivelisanja električne provodljivosti ispitivanog filma [114] i prevencije slaganja i aglomeracije grafenskih slojeva tokom sušenja na površini staklastog ugljenika [115]. Zbog visoke hidrofobnosti industrijskog grafena, formiranje njegove suspenzije je potpomognuto dodatkom natrijum hidrogendodecilsulfata, prema uputstvu proizvođača [111]. Pre nanošenja, svaka suspenzija je homogenizovana u ultrazvučnom kupatilu.

Elektrohemijska ćelija je degazirana pod vakuumom pre svakog merenja, sa ciljem uklanjanja kiseonika iz elektrolita i ispitivanih filmova. Struja argona je propušтана kroz ćeliju nekoliko minuta pre početka kao i tokom merenja.

Vrednosti specifičnih (gravimetrijskih) kapacitivnosti su izračunate na osnovu relacije [116]:

$$C = \frac{Q}{2 \cdot \Delta V \cdot m} = \frac{\int idt}{2 \cdot \Delta V \cdot m} \quad (3.1)$$

gde je  $C$  specifična kapacitivnost u  $F g^{-1}$ ,  $Q$  voltametrijsko naelektrisanje dobijeno integraljenjem anodnog i katodnog dela cikličnih voltamograma,  $\Delta V$  širina prozora potencijala i  $m$  masa grafenskog materijala na površini staklastog ugljenika.

Rastvori litijum, natrijum i kalijum hlorida koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  su pripremljeni u dvostruko destilovanoj vodi. Pre snimanja voltamograma pri različitim brzinama, iz kojih su računane vrednosti kapaciteta, svaki materijal je cikliran u rastvoru elektrolita sa ciljem postizanja stabilnog voltametrijskog odgovora.

### 3.2.3. Teorijski proračuni

Sa ciljem detaljnog uvida u ulogu kiseoničnih funkcionalnih grupa u površinskim faradejskim procesima koji doprinose ukupnoj kapacitivnosti, proračunima zasnovanim na teoriji funkcionala gustine (DFT) analizirane su interakcije atoma alkalnih metala sa nekoliko vrsta kiseoničnih funkcionalnih grupa. Pored toga, DFT metodom je ispitan uticaj agregacije OH-grupa na stabilnost OH-funkcionalizovanog grafena i posledičnu mogućnost njegove reverzibilne interakcije sa atomima alkalnih metala.

Periodični DFT proračuni su vršeni u okviru generalizovane gradijentne aproksimacije (GGA) korišćenjem korelaciono-izmenskog funkcionala u Perdew-Burke-Ernzerhofovoj (PBE) formulaciji [117] upotrebom ultramekih pseudopotencijala implementiranih u PWscf kodu paketa Quantum ESPRESSO [118]. U svim računima korišćen je spinski polarizovani pristup. Maksimalna kinetička energija bazisnog seta ravnih talasa je bila 36 Ry. Modelovanje grafena je

vršeno na dva načina, u zavisnosti od fenomena koji se ispitivao, a opisanu je u nastavku teksta.

Za ispitivanje uticaja agregacije OH grupa na stabilnost grafena i posledični uticaj na interakcije sa alkalnim metalima, čisti grafen (*p*-grafen, od eng. *pristine*) je modelovan u  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R 30^\circ$  ćeliji koja sadrži 54 ugljenikova atoma. Nakon relaksacije, dužina C-C veza je iznosila 1,425 Å, što je u dobrom slaganju sa vrednostima drugih autora [81,119]. Hidroksilne grupe su uvedene na obe strane grafenskog sloja.

S ciljem ispitivanja interakcije atoma alkalnih metala sa čistim grafenom i grafenom sa različitim kiseoničnim grupama, *p*-grafen je modelovan kao sloj od 24 ugljenikova atoma ( $C_{24}$ ) u periodičnoj superćeliji, dok je grafen sa jednom vakancijom (*v*-grafen) dobiven jednostavnim uklanjanjem C atoma iz grafenske ravni ( $C_{23}$ ) i relaksacijom strukture. Kiseonične funkcionalne grupe su uvedene na bazalnu ravan grafenskog sloja.

U oba slučaja, prva ireducibilna Brillouinova zona je uzorkovana pomoću  $\Gamma$ -centrirane  $4 \times 4 \times 1$  mreže *k*-tačaka, generisane u skladu sa opštom Monkhorst-Packovom shemom [120]. Potvrđena je konvergencija u odnosu na debljinu vakuumske sloja i gustinu mreže *k*-tačaka. Analiza distribucije naelektrisanja je izvršena pomoću Baderovog algoritma [121], na mreži gustine naelektrisanja po Henkelmanu [122]. Atomske pozicije su relaksirane dok rezidualne sile koje deluju na atome nisu spale ispod  $0,002 \text{ eV \AA}^{-1}$ .

Interakcija OH grupa sa grafenom je kvantifikovana preko diferencijalnih i integralnih energija vezanja,  $E_b^{\text{diff}}(\text{OH})$  odnosno  $E_b^{\text{int}}(\text{OH})$ :

$$E_b^{\text{diff}}(\text{OH}) = E_{G+n\text{OH}} - (E_{G+(n-1)\text{OH}} + E_{\text{OH}}) \quad (3.2)$$

$$E_b^{\text{int}}(\text{OH}) = \frac{1}{n} [E_{G+n\text{OH}} - (E_G + nE_{\text{OH}})] \quad (3.3)$$

gde su  $E_{G+nOH}$  ukupna energija grafena sa  $n$  adsorbovanih OH grupa,  $E_{G+(n-1)OH}$  energija grafena sa  $(n-1)OH$  grupa,  $E_G$  energija čistog grafena i  $E_{OH}$  energija izolovane OH grupe.

Interakcije između atoma alkalnih metala (M) sa čistim i kiseonikom funkcionalizovanim grafenskim površinama su kvantifikovane preko adsorpcionih energija ( $E_{ads}(M)$ ), definisanih kao:

$$E_{ads}(M) = E_{subs+M} - (E_{subs} + E_M) \quad (3.4)$$

gde  $E_{subs+M}$  predstavlja ukupnu energiju supstrata sa adsorbovanim atomom metala,  $E_{subs}$  ukupnu energiju samog supstrata a  $E_M$  energiju izolovanog atoma metala. Disperzione interakcije su uključne upotrebom semiempirijskog DFT-D2 pristupa [123].

### 3.3. REZULTATI I DISKUSIJA

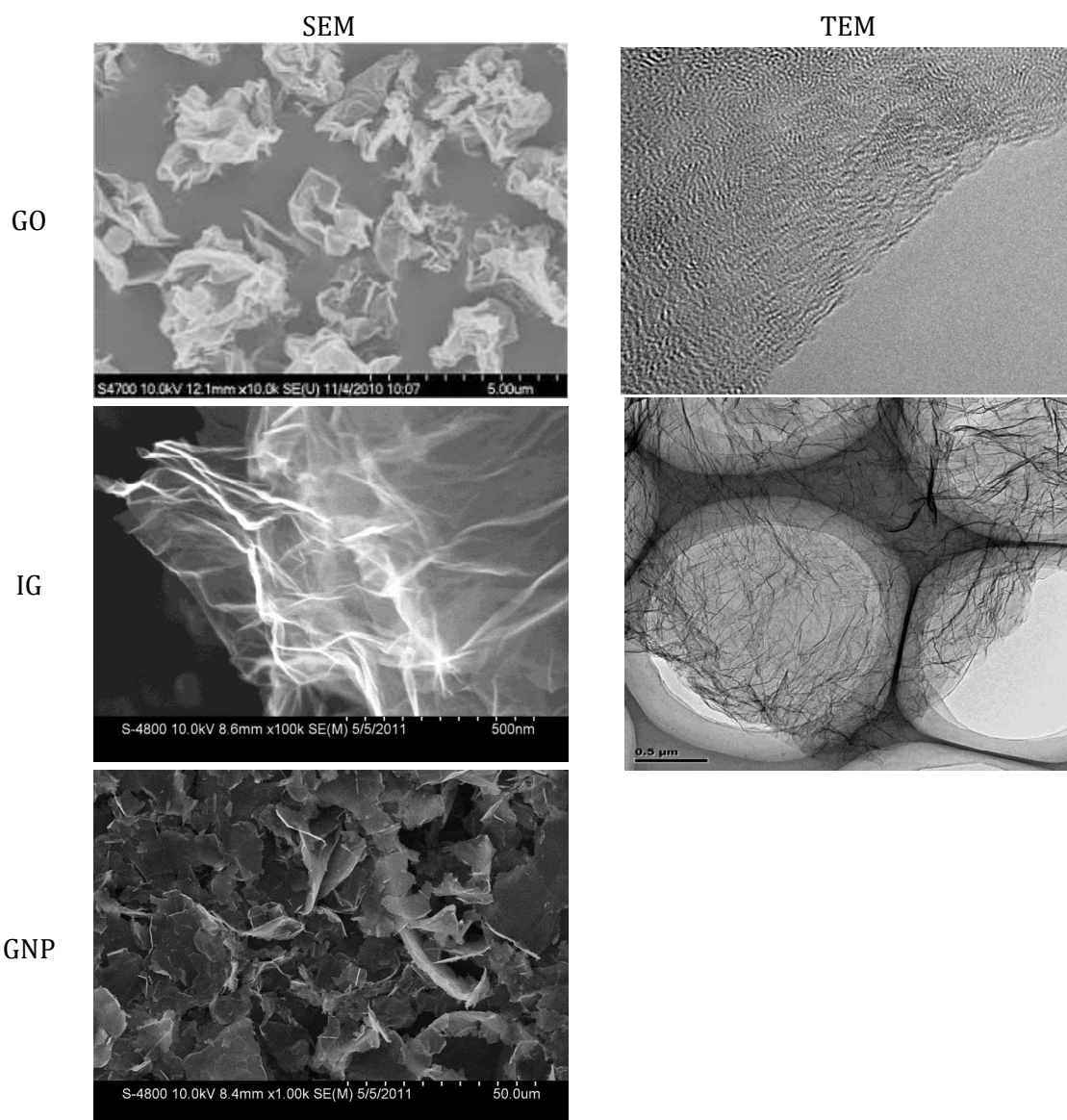
#### 3.3.1. Karakterizacija materijala

Kako je visoka specifična površina jedan od osnovnih preduslova visoke kapacitvnosti, a u skladu sa rezultatima dostupnim u literaturi koji ukazuju na značajan uticaj kiseoničnih grupa na grafenu na interakcije od važnosti za skladištenje naelektrisanja, u ovom radu su ispitani komercijalni materijali koji se razlikuju prema sadržaju kiseonika i specifičnoj površini: grafen-oksidi imaju malu specifičnu površinu, a visok sadržaj kiseonika; industrijski grafen ima veliku specifičnu površinu i nizak sadržaj kiseonika; grafenske nanopločice predstavljaju materijal sa malom specifičnom površinom i niskim sadržajem kiseonika. Parametri dati od strane proizvođača [110-113] su sumirani u tabeli 3.1, dok su SEM i TEM snimci, takođe dati od strane proizvođača, prikazani na slici 3.1.

**Tabela 3.1.** Fizička svojstva ispitivanih grafenskih materijala data od ACS Materials

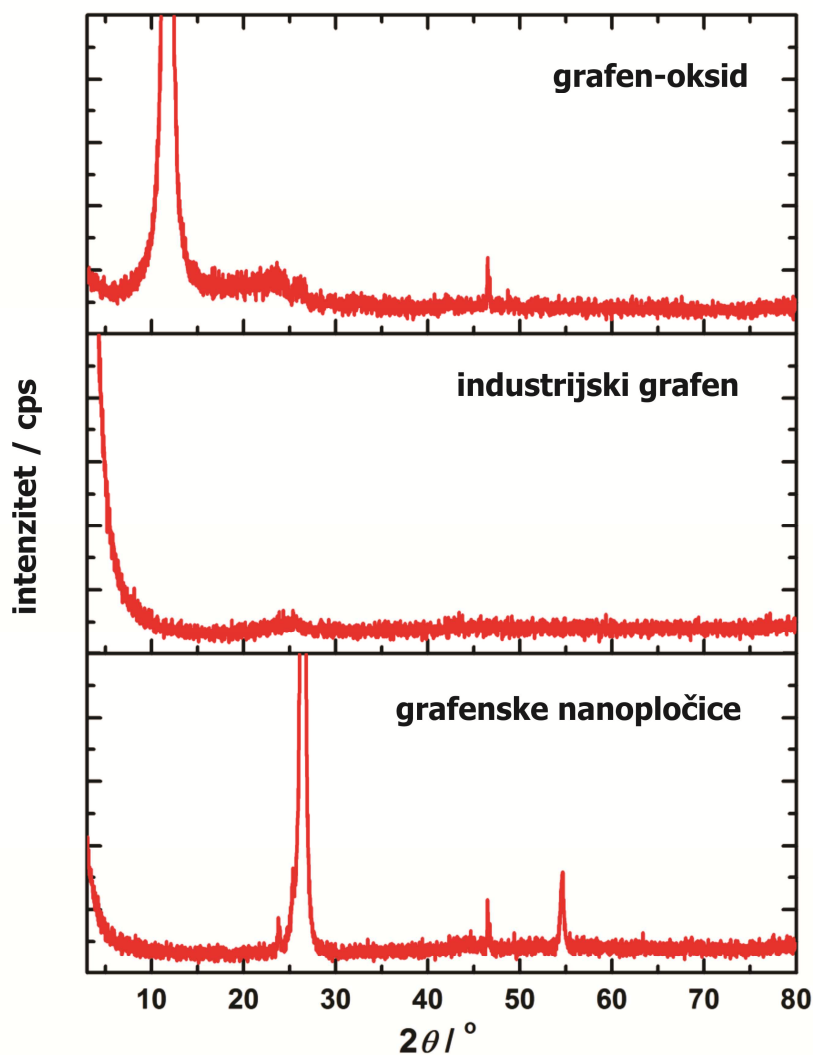
Uzorak	Specifična površina / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Debljina / nm	Prečnik / $\mu\text{m}$	Provodljivost / $\text{S cm}^{-1}$
GO	5-10	0,8-1,2	1-15	-
IG	$\sim 600^{\text{a}}$	$\leq 3,0$	$> 0,5^{\text{b}}$	$> 3$
GNP	20-40	2-10	$\sim 5$	800

<sup>a</sup>data kao  $S_{\text{BET}}$  [111]; <sup>b</sup>na osnovu SEM i TEM slika [111]



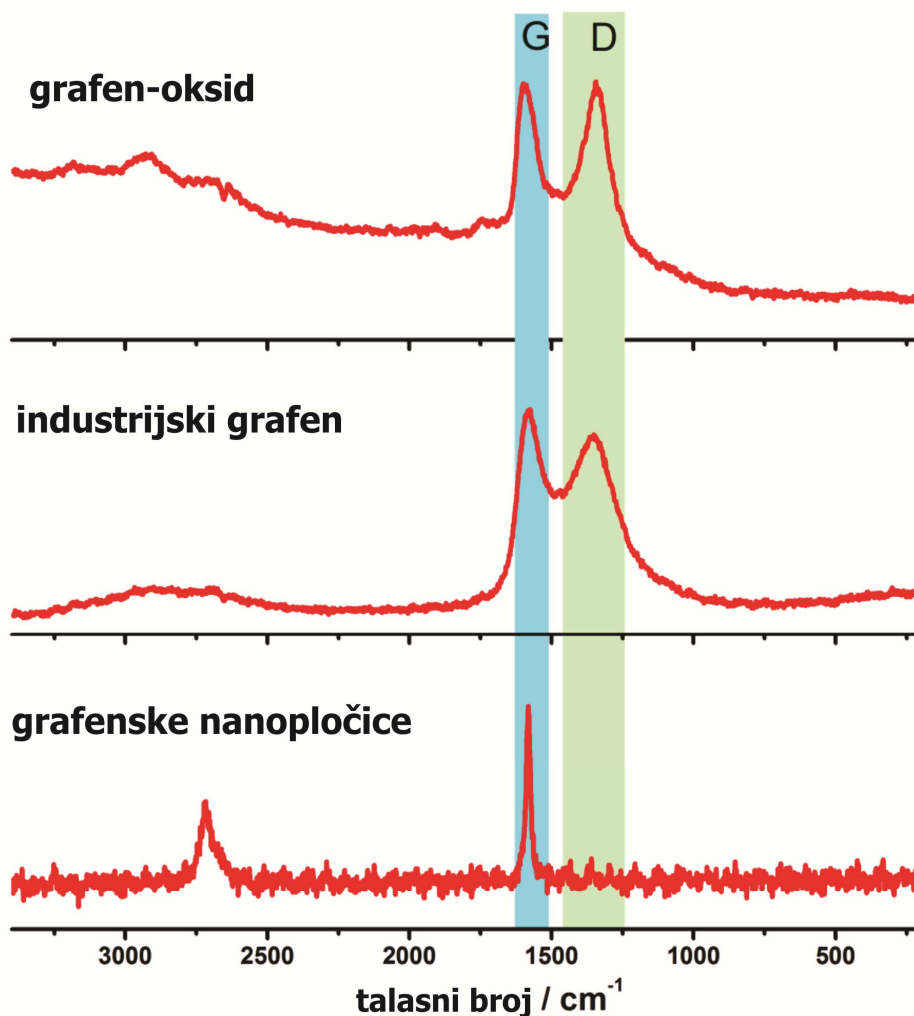
**Slika 3.1.** SEM (levo) i TEM (desno) snimci GO [112], IG [110] i GNP [113], dati od ACS Materials

Iako se na osnovu prethodnih podataka uočavaju osnovne razlike, dalja karakterizacija je dodatno naglasila različita svojstva ispitivanih materijala. Na slici 3.2. su prikazani difraktogrami ispitivanih materijala. Intenzivna refleksija na  $2\theta = 11,8^\circ$  za grafen oksid daje indicaciju znatno većeg razmaka između slojeva grafen-oksida (oko  $8 \text{ \AA}$ ) u odnosu na grafit. Navedena pojava je svojstvena grafen-oksidu [124,125], a posledica je prisustva značajnog broja kiseoničnih grupa na bazalnoj ravni grafenskog sloja. S druge strane, difraktogram industrijskog grafena ne pokazuje neke karakteristične refleksije, osim vrlo slabe i difuzne refleksije na  $2\theta = 25^\circ$ , karakteristične za grafit (002). Grafenske nanopločice, međutim, pokazuju intenzivnu (002) refleksiju na  $2\theta = 26,4^\circ$  i (004) refleksiju na  $2\theta = 54,4^\circ$ , što predstavlja tipični difraktogram grafita [125].



**Slika 3.2.** Rendgenogrami ispitivanih grafenskih materijala [126].

Analize G-trake, locirane na oko 1580  $\text{cm}^{-1}$  i D-trake na oko 1350  $\text{cm}^{-1}$  u ramanskim spektrima ispitivanih materijala (slika 3.3.), izvršene su sa ciljem da se dobije uvid u postojanje strukturnih defekata [127]. Iz prikazanih spektara je vidljivo da se intezitet D-trake, a time i pojava strukturnih defekata, smanjuje od GO do IG, dok ista traka potpuno izostaje za GNP. Dobijeni rezultati su u skladu sa relativnim doprinosom  $\text{sp}^2$ -hibridnog ugljenika u C 1s XPS spektrima ovih materijala (1s C za industrijski grafen na je prikazan slici 3.4), koji iznose 20 % za GO, 60 % za IG i 66 % za GNP a koji nedvosmisleno ukazuju da se stepen očuvanosti originalnog  $\pi$  elektronskog sistema grafenskog sloja povećava u istom nizu. Dodatna potvrda u prilog navedenom je i relativna razlika u provodljivosti IG i GNP (tabela 3.1).



**Slika 3.3.** Ramanski spektri ispitivanih grafenskih materijala [126].

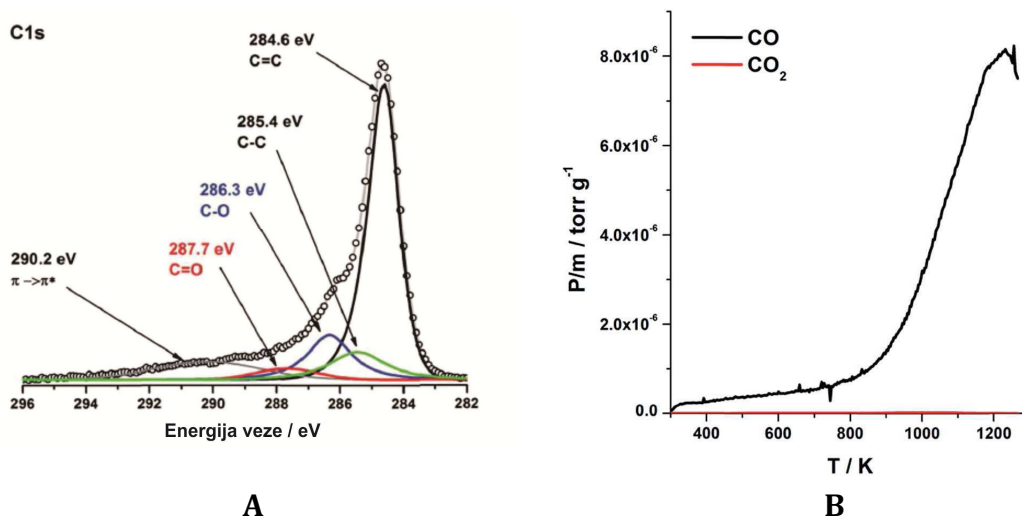


Analizom XPS spektara ustanovljena je razlika u koncentraciji kiseoničnih grupa, dok je za grafen-oksid nađena i mala količina azota. Elementarni sastav ispitivanih materijala je prikazan u tabeli 3.2.

**Tabela 3.2.** Elementarni sastav ispitivanih materijala na osnovu XPS analize [126]

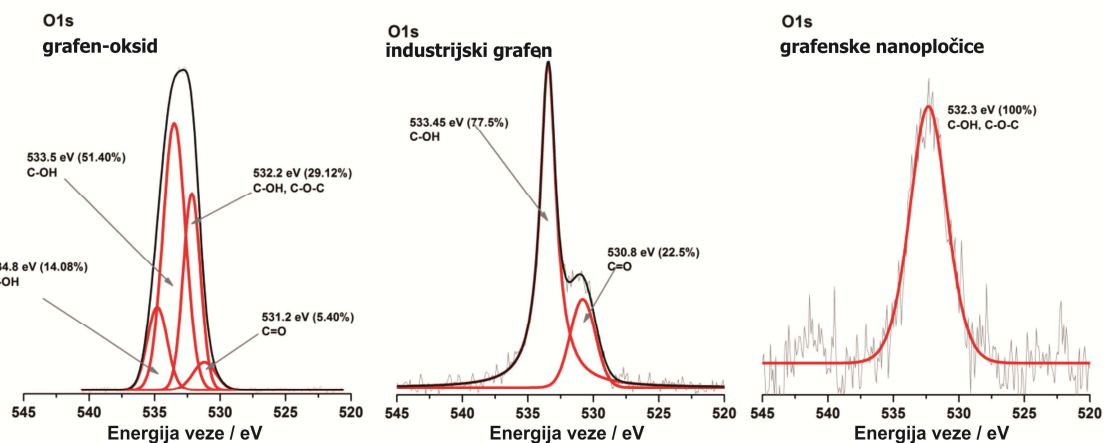
Uzorak	C / at.%	O / at.%	N / at.%
Grafen-oksid	70,60	28,54	0,87
Industrijski grafen	94,10	5,90	-
Grafenske nanopločice	98,76	1,24	-

Daljom analizom dekonvoluisanih O 1s spektara dobijen je detaljan uvid u kiseonične grupe prisutne na ispitivanim materijalima. C 1s (slika 3.4 (A)) i O 1s (slika 3.5) spektri industrijskog grafena ukazuju na postojanje samo dva tipa kiseoničnih funkcionalnih grupa koje zajedno čine ukupni sadržaj kiseonika od 5,9 at.%. Tokom temperaturno programirane desorpcije za ovaj materijal je došlo do dominantnog izdvajanja CO iznad 800 K (slika 3.4 (B)), što sugeriše postojanje anhidrida, fenola, etara, karbonilnih ili hininskih grupa [128,129], dok su signali O 1s XPS spektra pripisani jednostrukoj (C-O) i dvostrukoj (C=O) vezi kiseonika i aromatičnog ugljenika [130]. Na osnovu toga, prva vrsta veze potiče od fenolskih/hidroksilnih grupa, raspoređenih po bazalnoj ravni grafena, dok dvostruke veze pripadaju karbonilnim grupama prisutnim na ivicama grafenskog sloja [130]. Na fenolne/hidroksilne grupe otpada 77 % od ukupnog broja kiseoničnih grupa registrovanih XPS-om, što implicira da je elektrohemijsko ponašanje industrijskog grafena dominantno određeno ovim tipom funkcionalnih grupa. Dominacija ovih grupa je u skladu sa procedurom prema kojoj je materijal pripremljen, dok visoke vrednosti provodljivosti, potkrepljene C 1s XPS spektrom, ukazuju na postojanje aromatskih (grafitnih) područja na grafenskom sloju, nastalih agregacijom kiseoničnih funkcionalnih grupa [95].



**Slika 3.4.** Dekonvoluisani C 1s XPS singal industrijskog grafena visoke rezolucije (A); TPD profil industrijskog grafena [131].

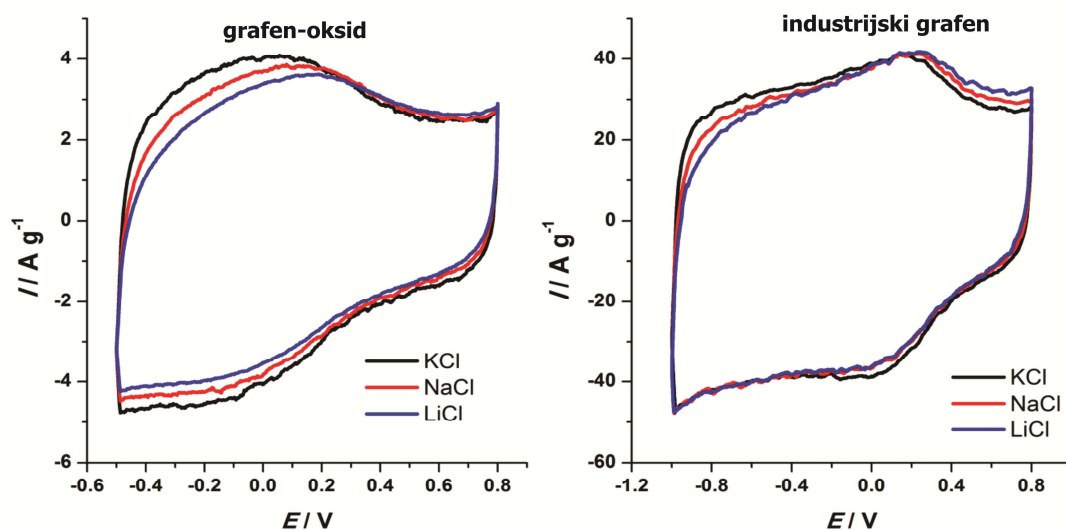
Dekonvolucijom O 1s XPS spektra grafen-oksida ustanovljeno je prisustvo različitih kiseoničnih funkcionalnih grupa (hidroksilnih, fenolskih, epoksidnih, karbonilnih i karboksilnih), raspoređenih kako na ivicama grafenskih slojeva, tako i na bazalnim ravnima. Obzirom da je udeo  $sp^2$ -hibridovanog ugljenika u ovom materijalu 20 %, a na osnovu teoretskih predviđanja [96,131] i eksperimentalnih dokaza [95] o stabilizaciji kiseonikom funkcionalizovanih grafena putem agregacije hemisorbovanih kiseoničnih grupa, i ovaj materijal može da se posmatra kao hidrofobna površina sa kiseonikom bogatim, hidrofilnim područjima, tj. kao materijal koji se sastoji od grafenske i grafen-oksidne faze. O 1s XPS spektar grafenskih nanopločica otkriva dominaciju OH-grupa koje su vezane na ivične ugljenikove atome.



**Slika 3.5.** Dekonvoluisani visokorezolucioni O 1s XPS spektri za GO, IG i GNP [126].

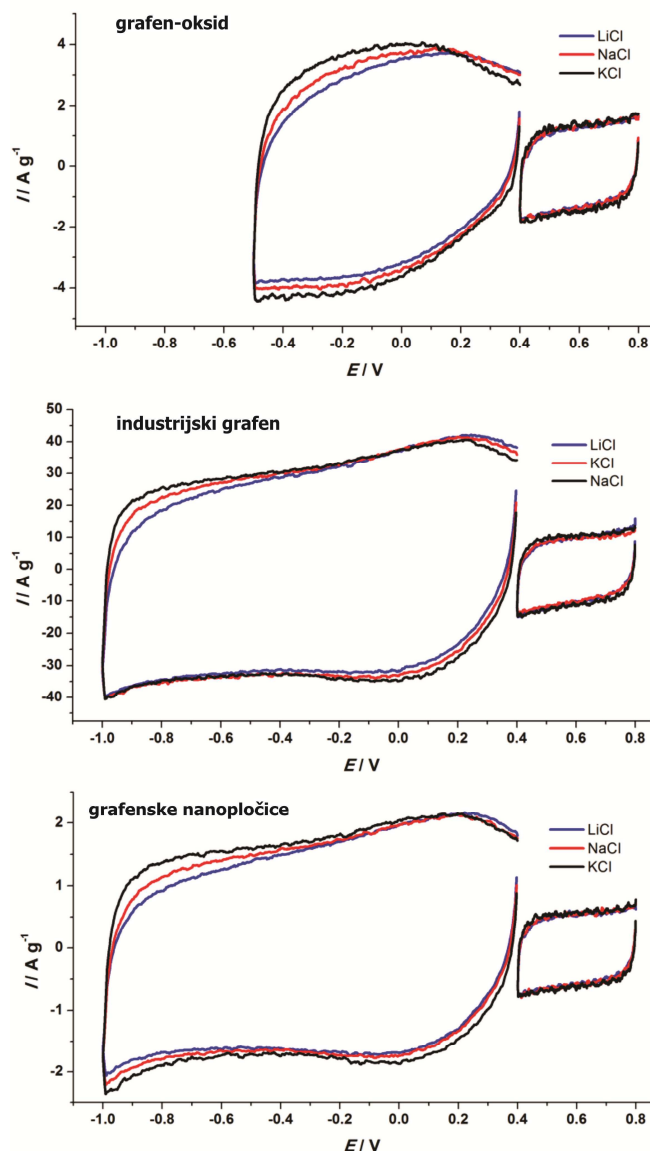
### 3.3.2. Elektrohemijska svojstva i korelacije sa fizičko-hemijskim osobinama

Sa ciljem povezivanja fizičko-hemijskih svojstava ovih materijala sa kapacitivnim osobinama u vodenom elektrolitu, i uvida u uticaj katjona na iste, elektrohemijski odziv sva tri materijala je ispitan metodom ciklične voltometrije u 1 mol dm<sup>-3</sup> vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl. Jedna od prvih činjenica koje mogu da se primete je da prozor potencijala u kojem postoje samo kapacitivne struje zavisi od vrste materijala (slika 3.6). U slučaju industrijskog grafena i grafenskih nanopločica kapacitivno ponašanje je mereno između -1,0 i 0,8 V prema Ag/AgCl elektrodi, dok je za grafen-oksidi katodni limit potencijala bio -0,5 V. Razlog za znatno užu prozor potencijala za GO leži u činjenici da na potencijalima negativnijim od -0,5 V prema Ag/AgCl dolazi do pojave dobro definisanog strujnog talasa koji potiče od ireverzibilne redukcije ovog materijala. Opširnija diskusija ove pojave, kao i prateći efekti na kapacitet i strukturne promene dati su u poglavlju 4 ovog rada. S druge strane, ciklični voltamogrami sva tri materijala pokazuju neke zajedničke karakteristike: (i) niže kapacitivne struje pri potencijalima iznad 0,4 V; (ii) porast katodne struje pri 0,4 V i pojavu širokog pseudokapacitivnog talasa između 0,4 i 0,1 V; (iii) veće kapacitivne struje na potencijalima ispod 0,1 V. Pri negativnijim potencijalima primetan je porast kapacitivnih struja za sva tri materijala, kada se katjon elektrolita menja u nizu Li<sup>+</sup> → Na<sup>+</sup> → K<sup>+</sup>, pri čemu je ovaj trend izraženiji za anodne struje (slika 3.6). Voltamogrami industrijskog grafena i grafenskih nanopločica ne pokazuju značajno odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja, za razliku od grafen oksida kod kojeg je evidentno značajno odstupanje pri negativnim potencijalima. Za sva tri materijala pravougaoni oblik voltamograma je najbolje očuvan kada je elektrolit KCl. Trend porasta kapacitivnosti sa promenom katjona je izraženiji pri većim brzinama polarizacije. Na osnovu prikazanih voltametrijskih odziva rasponi potencijala u kojima je evidentno samo kapacitivno ponašanje mogu da se razdvoje u dva područja: područje dominantne kapacitivnosti dvojnog električnog sloja i područje u kojem preovladava pseudokapacitivnost.



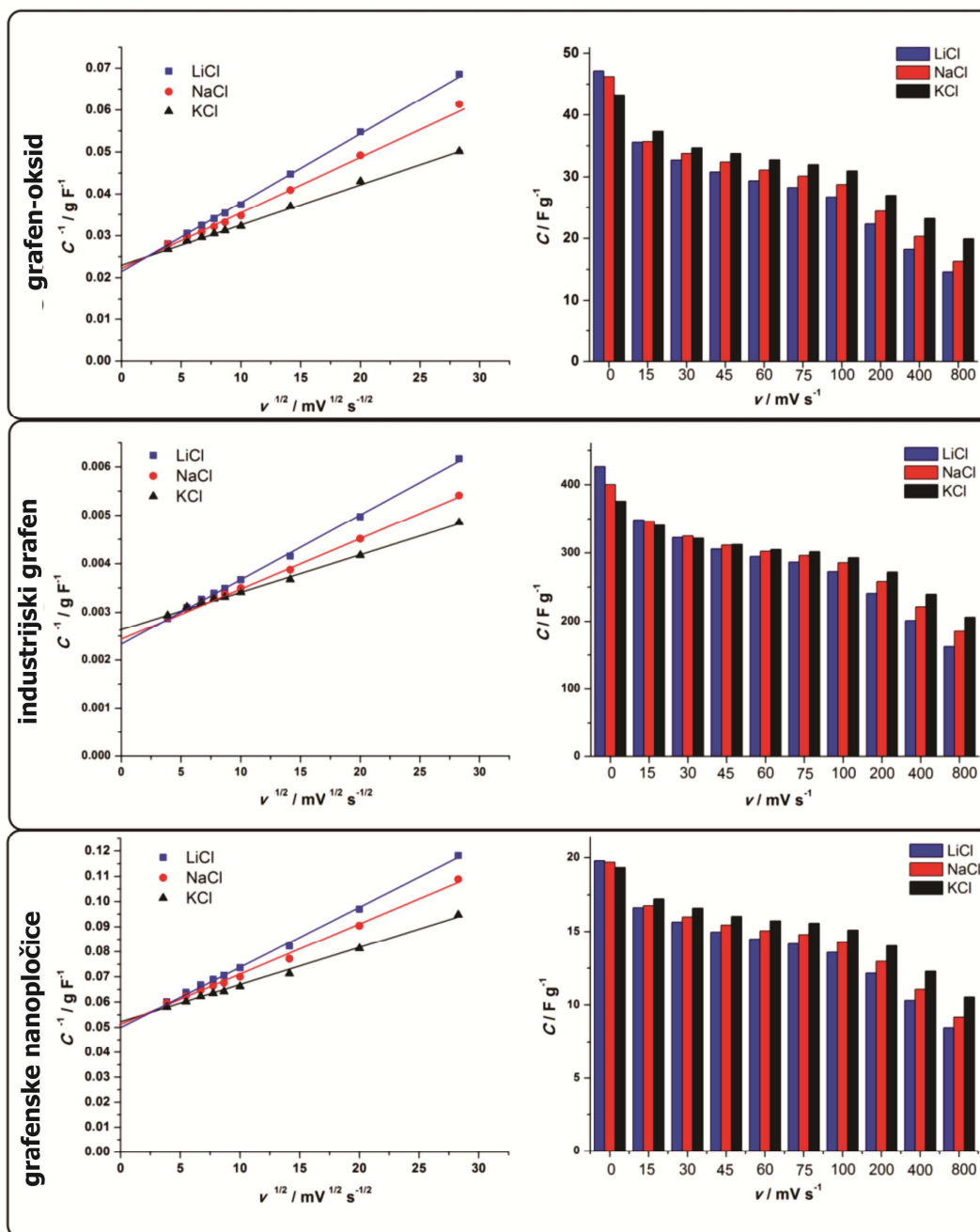
**Slika 3.6** Ciklični voltamogrami grafen-oksida (levo) i industrijskog grafena (desno) snimljeni pri  $100 \text{ mV s}^{-1}$  u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl. Negativna granica prozora potencijala kod grafen-oksida je ograničena usled pojave ireverzibilne redukcije materijala [126].

Sa ciljem detaljnijeg ispitivanja opaženih trendova ciklovoltametrijska merenja sva tri materijala, u tri različita elektrolita, provedena su u dva odvojena područja potencijala: (i) između 0,4 i 0,8 V, označenog kao DL (od eng. *double layer*) područje; (ii) između katodne granice ( $-1,0 \text{ V}$  za IG i GNP,  $-0,5 \text{ V}$  za GO) i 0,4 V, označenog kao pseudokapacitivno područje. Merenja su vršena pri brzinama polarizacije između 15 i  $800 \text{ mV s}^{-1}$ . Dobro definisan trend porasta kapacitivnih struja sa promenom katjona od  $\text{Li}^+$  do  $\text{K}^+$  izražen je u pseudokapacitivnom području za sva tri materijala, dok je isti trend prisutan ali znatno manje izražen u DL području (slika 3.7). Pored toga, očuvanje pravougaonog oblika voltamograma u pseudokapacitivnom području je takođe poboljšano kada se katjon menja od  $\text{Li}^+$  do  $\text{K}^+$ , što daje indikaciju poboljšanja kapacitivnih svojstava, odnosno bržeg odvijanja procesa pražnjenja i punjenja. Kako su opaženi trendovi dobro izraženi samo u pseudokapacitivnom području, a jedan od ciljeva ovog rada je da se proceni efekat vrste katjona na kapacitivno ponašanje, dalja diskusija je fokusirna na merenja izvedena u tom području.



**Slika 3.7.** Ciklični voltamogrami ispitivanih materijala snimljeni pri  $100 \text{ mV s}^{-1}$  u dva različita prozora potencijala, u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl [126]

Za razliku od klasičnih kondenzatora, čija kapacitivnost ne zavisi od brzine punjenja ili pražnjenja, kapacitivnost elektrohemijskih kondenzatora opada sa povećanjem brzine polarizacije, odnosno sa povećanjem struje pri galvanostatskim merenjima. Razlog za ovo leži u činjenici da ukupnoj kapacitivnosti elektrohemijskih kondenzatora značajno doprinose spori procesi koji uključuju faradejske reakcije i adsorpciju u mikroporama, a koji ne mogu da se kompletiraju pri velikim brzinama polarizacije, odnosno visokim strujama punjenja/pražnjenja. Ovakav tip ponašanja je utvrđen za sva tri materijala, što se vidi na slici 3.8 desno.



**Slika 3.8.** Levo:  $1/C$  u funkciji korena brzine polarizacije; desno: izmerene vrednosti gravimetrijske kapacitivnosti ( $\text{u F g}^{-1}$ ) u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl pri brzinama polarizacije od 15 do  $800 \text{ mV s}^{-1}$  [126].

Detaljnija analiza dobijenih zavisnosti je izvršena na osnovu metode date u ref. [39], gdje je pokazano da postoji linearna zavisnost između recipročne vrednosti kapacitivnosti,  $1/C$  (ili naelektrisanja,  $1/q$ ) i korena brzine,  $v^{1/2}$  za široki raspon brzina polarizacije. Ekstrapolacijom ove funkcije na  $v^{1/2} = 0$  (time i  $v = 0 \text{ mV s}^{-1}$ )

dobijaju se granične vrednosti kapacitivnosti koje bi bile izmerene pri beskonačno maloj brzini polarizacije, pri kojoj bi svi procesi koji doprinose kapacitivnosti mogli da budu kompletirani. Sva tri ispitivana materijala pokazuju linearnu zavisnost u rasponu brzina polarizacije od 15 do 800  $\text{mV s}^{-1}$ , zahvaljujući čemu je moguće izvesti preciznu ekstrapolaciju prema  $v = 0 \text{ mV s}^{-1}$  (slika 3.8 levo).

Sagledavanjem generalnih efekata koje promena vrste katjona ima prema vrednostima kapacitivnost, moguće je raspoznati dva suprotna trenda, zavisna od brzine polarizacije: (i) smanjenje gravimetrijske kapacitivnosti promenom elektrolita od LiCl do KCl pri niskim brzinama polarizacije ( $v \rightarrow 0 \text{ mV s}^{-1}$ ) i (ii) povećanje iste veličine sa promenom elektrolita od LiCl do KCl pri višim brzinama polarizacije (slika 3.8 desno). Evidentno je da su ekstrapolacijom dobivene vrednosti kapacitivnosti (pri  $v = 0 \text{ mV s}^{-1}$ ) za sva tri materijala najveće u rastvoru LiCl (slika 3.8, tabela 3.3), dok je pri realnim, merenim vrednostima brzine taj trend suprotan. Naime, za brzine veće od 45  $\text{mV s}^{-1}$  izmerene vrednosti kapacitivnosti rastu pri promeni katjona od  $\text{Li}^+$ , preko  $\text{Na}^+$  do  $\text{K}^+$ . Ovakav trend se kod GO i GNP opaža za sve primenjene brzine polarizacije, dok se kod industrijskog grafena pri 15  $\text{mV s}^{-1}$  primećuje isti trend kao i kod ekstrapolisanih vrednosti, a koji se povećanjem brzine postepeno menja i pri 45  $\text{mV s}^{-1}$  postaje isti kao kod druga dva materijala. Sa porastom brzine polarizacije porast kapaciteta od LiCl do KCl postaje sve izraženiji, što je karakteristično za sva tri materijala (slika 3.8 desno).

Bez obzira na slične opšte trendove, vrednosti specifičnih kapacitivnosti ispitivanih materijala se međusobno znatno razlikuju. Vrednosti dobijene pri 15 i 800  $\text{mV s}^{-1}$ , kao i one dobijene ekstrapolacijom prema  $v = 0 \text{ mV s}^{-1}$  (tabela 3.3) su najniže za GNP, nešto veće za GO, dok industrijski grafen pokazuje najveće vrednosti, čak i preko 400  $\text{F g}^{-1}$  pri beskonačno malim brzinama polarizacije. Vrednosti izmerene za GO i GNP odgovaraju vrednostima karakterističnim za grafitne elektrode [132]. Vrednosti za IG su slične vrednostima za neke druge ugljenične materijale [133-135] ali ipak prilično visoke. U svakom slučaju, veza između izmerenih vrednosti kapacitivnosti i specifične površine ispitivanih

materijala je u skladu sa opažanjem da je visoka specifična površina osnovni preduslov za postizanje visokih gravimetrijskih kapacitivnosti.

**Tabela 3.3.** Izmerene kapacitivnosti pri niskim ( $15 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $C_{15}$ ) i visokim ( $800 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $C_{800}$ ) brzinama polarizacije za ispitivane materijale u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl. Date su i vrednosti dobijene ekstrapolacijom prema  $0 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_0$ ). Retencija kapacitivnosti je izračunata poredeći vrednosti merene pri  $800 \text{ mV s}^{-1}$  sa vrednostima dobijenim ekstrapolacijom na  $0 \text{ mV s}^{-1}$  [126].

	$C_{v \rightarrow 0}$ / $\text{F g}^{-1}$			$C_{15}$ / $\text{F g}^{-1}$			$C_{800}$ / $\text{F g}^{-1}$			Retencija kapacitivnosti / %		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
<b>GO</b>	47,2	46,2	43,3	35,6	35,7	37,3	14,6	16,3	19,9	30,93	35,28	45,96
<b>IG</b>	426,5	400,3	376,0	348,5	346,3	340,6	162,0	184,7	205,9	37,98	46,14	54,76
<b>GNP</b>	19,8	19,7	19,3	16,6	16,8	17,2	8,46	9,19	10,54	42,73	46,67	54,50

Sa ciljem detaljnijeg uvida u vezu između fizčko-hemijskih svojstava ovih materijala i izmerenih kapacitivnosti, prosečna vrednost kapacitivnosti dobivenih ekstrapolacijom izražena je po jedinici realne specifične površine (tabela 3.1) za svaki materijal, pri čemu je za GO dobijena vrednost od neverovatnih  $455 \mu\text{F cm}^{-2}$ , za IG  $67 \mu\text{F cm}^{-2}$  a za GNP  $49 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Ove vrednosti značajno odstupaju od  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ , što je tipična kapacitivnost dvostrukog sloja za ugljenične površine[136]. Ovaj podatak, međutim, daje indikaciju ekstremno visokog doprinosa pseudokapacitivnosti za sve materijale pri čemu se, što je jako značajno, taj doprinos smanjuje kako se smanjuje sadržaj kiseoničnih grupa i strukturnih defekata u uzorcima. Ova korelacija daje osnovu za tvrdnju da je za visoke vrednosti kapacitivnosti po jedinici realne površine neophodno prisustvo funkcionalnih grupa koje mogu prolaziti kroz reverzibilne redoks transformacije. Uzimajući u obzir činjenicu da su površinski redoks procesi znatno sporiji od procesa adsorpcije u dvojnog električnom sloju može se očekivati da će retencija kapacitivnosti biti veća kada je doprinos pseudokapacitivnih procesa manji, što je u ovim eksperimentima i dobijeno (tabela 3.3). Veza između udela pseudokapaciteta, retencije kapaciteta i vrste katjona diskutovana je u nastavku.



Tokom katodne polarizacije grafitnih materijala u kiselom elektrolitu mogu da se razlikuju tri opšta procesa [137]:

(i) fizička, nespecifična adsorpcija usled elektrostatičkog privlačenja između površine ugljenika i protona:



(ii) specifična jon-dipol interakcija između protona i hinonskih ili karboksilnih grupa:



(iii) reverzibilno nastajanje jake veze praćeno prenosom naelektrisanja, tj. faradejska reakcija odgovorna za pseudokapacitivnost:



Iako je gornja shema data za kiseli elektrolit, navedeni procesi mogu da se posmatraju i u neutralnom elektrolitu, s razlikom da se prikazani kompleksi formiraju sa metalnim jonom,  $M^+$  (u ovom slučaju jonima litijuma, natrijuma ili kalijuma). Kako redukcija jona alkalnih metala nije moguća u vodenim rastvorima, reakcija (3.R3) u neutralnoj sredini može voditi do stvaranja jonskog kompleksa,  $>C_xO \cdot M^+$ . Ovakav scenario je, međutim, moguć samo ukoliko se kiseonična grupa prilikom redukcije može stabilizovati u anjonskom obliku. Proces (3.R1) i (3.R2) se mogu očekivati u celom rasponu potencijala, dok je reakcija (3.R3) moguća samo pri dovoljno negativnim katodnim potencijalima, što je u skladu sa prethodno diskutovanim pojavom pseudokapacitivnog talasa na ciklovoltamogramima (slika 3.7).

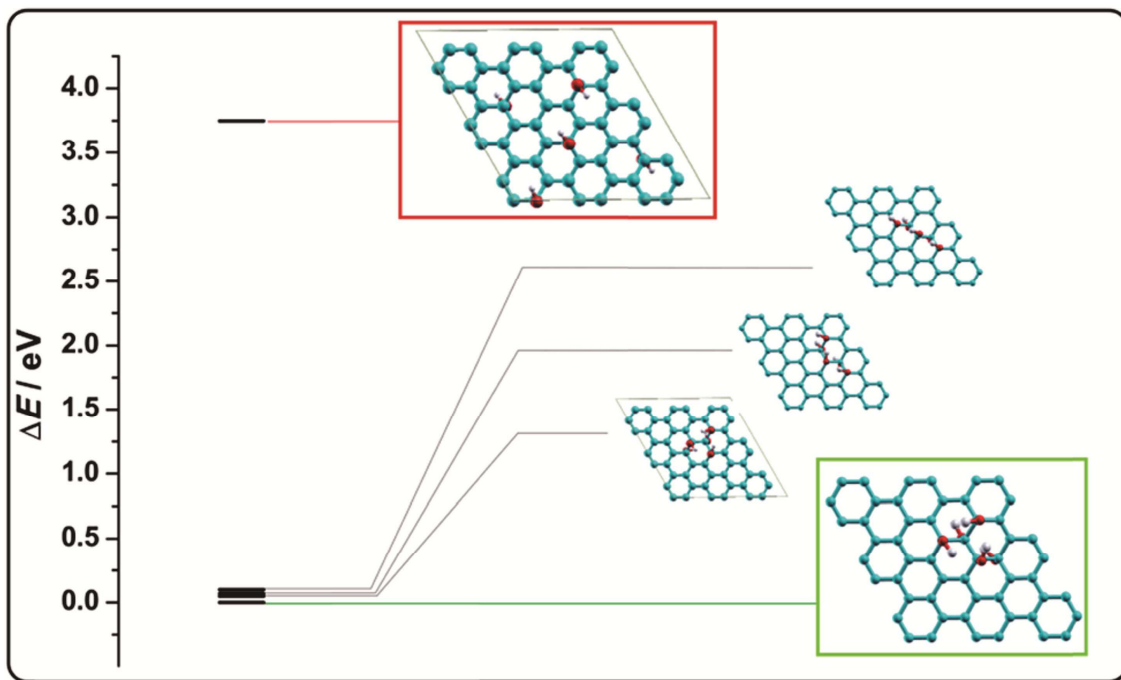
Pored navedene sheme, još nekoliko fenomena je potrebno uzeti u razmatranje pri diskusiji kapacitivnog ponašanja [12]. Iako u literaturnim vrednostima postoje određene razlike, generalno je prihvaćeno da dimenzije ukupnih hidratacionih sfera, kao i energije interakcije između katjona alkalnih metala i molekula vode, značajno opadaju idući od  $Li^+$  do  $K^+$  [106,107]. Usled visoke gustine naelektrisanja, ukupni hidratacioni broj (uključujući i čvrsto vezanu

drugu hidratacionu sferu) litijumovog jona je znatno veći od hidratacionog broja natrijumovog jona [18,107], dok se hidrataciona sfera kalijumovog jona sastoji samo iz jednog sloja molekula vode, koje su u direktnoj interakciji sa jonom (videti tabelu 2.1 u delu 2.2.2). Kako je nespecifična adsorpcija, opisana reakcijom (3.R1), zasnovana na slabim disperzionim interakcijama i uz činjenicu da je grafitna površina bez kiseoničnih grupa hidrofobna, sama energija adsorpcije nije dovoljna da kompenzuje energiju dehidratacije litijumovih jona ili da indukuje značajne promene solvatnog okruženja. U skladu sa tim, hidratizane litijumove vrste adsorbovane na ovaj način su najveće, što implicira da će kapacitet dvostrukog sloja biti najmanji u vodenom rastvoru litijumove soli. Slični zaključci mogu da se izvedu i za adsorpciju opisanu reakcijom (3.R2), iako se između pozitivnog naelektrisanja katjona i parcijalno negativnog naelektrisanja na kiseoniku mogu očekivati znatno veće energije adsorpcije [81,131,138].

U odnosu na procese adsorpcije opisane reakcijama (3.R1) i (3.R2), interakcije predstavljene reakcijom (3.R3) će, u opštem slučaju, biti znatno jače, pri čemu tip i raspored kiseoničnih grupa, kao i prisustvo defekata na grafenskom sloju imaju presudnu ulogu. U nedavno objavljenoj DFT studiji [81] kao i u DFT računima rađenim u sklopu ovog rada izučavani su efekti kiseoničnih funkcionalnih grupa (epoksidnih i hidroksilnih) na sposobnost grafena da reverzibilno skladišti jone alkalnih metala. Prema dobijenim rezultatima, atomi alkalnih metala potpuno prenose svoje naelektrisanje na kiseonikom-funkcionalizovani grafen, zbog čega se njihova interakcija može smatrati interakcijom jonskog tipa. Ovde je zgodno napomenuti da posmatrano naelektrisanje, tj. elektron, koje prelazi sa atoma na kiseoničnu grupu na grafenu u realnim elektrohemijskim sistemima na grafen dolazi iz spoljašnjeg strujnog kola, pa je konačan bilans, odnosno raspodela naelektrisanja ista u oba slučaja. Interakcija grafena i atoma (odnosno jona) alkalnih metala, međutim, zavisi od tipa i rasporeda kiseoničnih grupa. Generalno, pojedinačne epoksidne grupe hemisorbovane na bazalnoj ravni grafena mogu da prihvate elektron koji otpusti atom alkalnog metala, čime se omogućava formiranje stabilnog kompleksa, što nije slučaj kada su na bazalnoj ravni prisutne izolovane hidroksilne grupe [81,138]. Kako je, međutim, reverzibilna interakcija OH

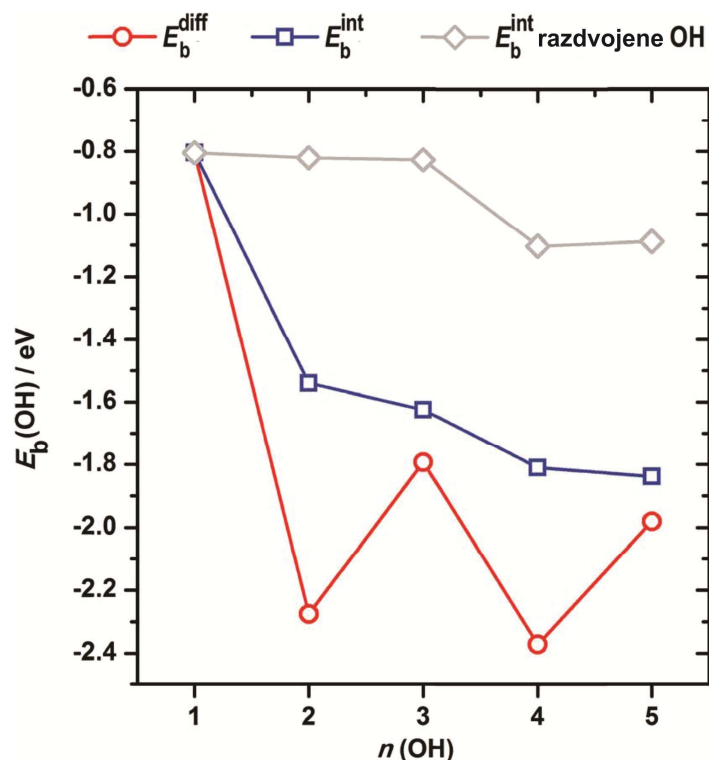
funkcionalizovanog grafena sa  $\text{Li}^+$  jonima eksperimentalno dokazana [99], uzrok za prividno neslaganje može da se traži u distribuciji OH grupa na grafenskoj ravni. Naime, eksperimentalno je pokazano da pri blagom termičkom tretmanu dolazi do agregacije kiseoničnih grupa, pri čemu se na materijalu izdvajaju zasebne grafen-oksidna i grafenska faza [95], a stabilnost takvih struktura sa hidroksilnim i epoksidnim grupama, kao i defektima je potkrepljena i DFT računom [96]. Kako je već navedeno u diskusiji rezultata karakterizacije, utvrđeno je da industrijski grafen dominantno sadrži hidroksilne grupe, kao i nešto manji udeo epoksidnih grupa pri čemu i dalje ima relativno visoku provodljivost. Na osnovu toga, industrijski grafen bi mogao da se posmatra kao materijal koji se sastoji od zasebnih faza: (i) dobro provodne hidrofobne grafenske i (ii) OH-grupama bogate hidrofilne grafen-oksidne faze. U skladu sa tim, DFT proračun je primenjen na modele na kojima je na grafenskoj površini agregirano više OH grupa, a njihova stabilnost i energije interakcije sa atomima Li, Na i K su upoređene sa modelom OH-funkcionalizovanog grafena kod kojeg ne postoji agregacija, tj. koji ima unifroman raspored funkcionalnih grupa. Čisti grafen (*p*-grafen) je modeliran u  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{R } 30^\circ$  ćeliji koja sadrži 54 ugljenikova atoma. Uvođenje jedne OH grupe (formiranje  $\text{C}_{54}\text{OH}$ ) izaziva  $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$  konverziju na atomu koji učestvuje u C-O vezi, kao i na tri susedna C atoma, zbog čega oni postaju spremni za formiranje nove veze. Energija hemisorpcije jedne OH grupe na čisti grafen iznosi  $-0,80$  eV i u dobrom je slaganju sa rezultatima drugih autora [139-141]. Obzirom na tetraedarsku usmerenost  $\text{sp}^3$  hibridnih orbitala, vezanje druge OH grupe će se desiti na bilo kojem od tri susedna atoma, u *orto* položaju, na suprotnoj strani grafenskog sloja, čime se zasićuje njegova nezasićena veza (eng. dangling bond) koja potiče od pomenute rehibridizacije. Uvođenjem druge OH, međutim, kreira dva nova C atoma spremna za formiranje veza, pri čemu se treća OH grupa veže na istoj strani ravni kao i prva. Najstabilnija  $\text{C}_{54}(\text{OH})_4$  struktura je ona sa cik-cak konfiguracijom, dok su energetske razlike između mogućih konfiguracija za  $\text{C}_{54}(\text{OH})_5$  oko  $0,09$  eV, što je prikazano na slici 3.9. Međutim, najvažniji rezultat predstavlja činjenica da je  $\text{C}_{54}(\text{OH})_5$  struktura sa agregiranim OH grupama za  $3,75$  eV stabilnija od strukture u kojoj su OH grupe uniformno raspoređene (slika 3.9). Formiranje vodoničnih veza između O i H atoma susednih grupa dodatno doprinosi

stabilizaciji, pri čemu su u najstabilnijoj konfiguraciji grupe raspoređene tako da je narušavanje  $\pi$  oblaka minimalno, a broj vodoničnih veza maksimalan. Najstabilnija struktura  $C_{54}(OH)$  sistema (donja struktura na slici 3.9) gradi četiri vodonične veze, dok ostale strukture grade po tri.



**Slika 3.9.** Relativna energetska razlika između struktura sa pet OH grupa uniformno raspoređenih i agregiranih na grafenskoj ravni [131].

Integralna energija vezivanja, definisana jednačinom (3.3.) opada sa svakim novim uvođenjem OH grupe, što je posledica povećanja reaktivnosti usled deformacije bazalne ravni i formiranja površinskih nezasićenih veza. Jasna indikacija težnje OH grupa prema agregaciji se može opaziti na osnovu integralnih energija najstabilnijih struktura sa OH agregatima, koje su do 0,8 eV negativnije u odnosu na strukture sa istim brojem uniformno raspoređenih funkcionalnih grupa na bazalnoj ravni (slika 3.10).



**Slika 3.10.** Diferencijalna (krugovi) i integralna (kvadrati) energija vezanja OH grupa na grafen za najstabilnije  $\text{C}_{54}(\text{OH})_n$  strukture i integralna energija vezivanja OH grupa na grafen za strukture sa razdvojenim OH grupama (dijamanti) [131].

S druge strane, diferencijalna energija vezivanja (jednačina (3.2.)) značajno varira u zavisnosti od  $n(\text{OH})$ : za strukture za koje je  $n$  neparan broj diferencijalna energija je znatno veća u odnosu na strukture sa parnim  $n$  (slika 3.10). Pored toga, dodatak svake OH grupe izaziva deformaciju grafenske ravni pri čemu je energija deformacije, koja za  $n(\text{OH}) = 5$  dostiže 6 eV, kompenzovana energetske efektom agregacije funkcionalnih grupa. Analizom ukupne gustine stanja (DOS, od eng. Density of States, nije prikazano) ustanovljeno je da uvođenjem OH grupa ne dolazi do otvaranja energetskog procepa, što je od velike važnosti sa aspekta primene u sistemima za pohranu energije jer navodi na zaključak da provodljivost ovako funkcionalizovanog grafena nije kompromitovana.

Interakcija čistog grafena i alkalnih metala je prilično slaba i uglavnom zasnovana na disperzionim interakcijama [81,138,142], čije energije ne mogu da kompenzuju kohezione energije atoma metala (1,63 eV atom<sup>-1</sup> za Li, 1,113 eV atom<sup>-1</sup> za Na i 0,934 eV atom<sup>-1</sup> za K [143]) i time spreče izdvajanje metalne faze.

Uvođenje OH grupa na bazalnu ravan znatno pojačava njihove interakcije sa grafenom, pri čemu njihova reverzibilnost potpuno zavisi od stabilnosti grafen-oksidge faze, određene rasporedom OH grupa. U tabeli 3.4 prikazane su izračunate adsorpcione energije na  $C_{54}(OH)_n$  jedinicama, pri čemu su naznačeni slučajevi u kojima dolazi do ireverzibilnog otkidanja OH grupe (što u realnom sistemu predstavlja ireverzibilnu redukciju materijala), kao i vrste koje na taj način nastaju. Jedna od interesantnih činjenica koje mogu da se primete je da je interakcija između metala i  $C_{54}(OH)_n$  jača za konfiguracije sa neparnim  $n$ , koje generalno pokazuju manju stabilnost (slika 3.10).

**Tabela 3.4.** Energije adsorpcije atoma alkalnih metala na  $C_{54}(OH)_n$  strukturama (date u eV). Za  $C_{54}(OH)_n$  koje podležu redukciji vrednosti u zagradama označavaju energiju adsorpcije za  $M-C_{54}(OH)_n$  strukturu kod koje redukcija nije opažena (mogući ali energetski manje favorizovan put u odnosu na redukciju) [131].

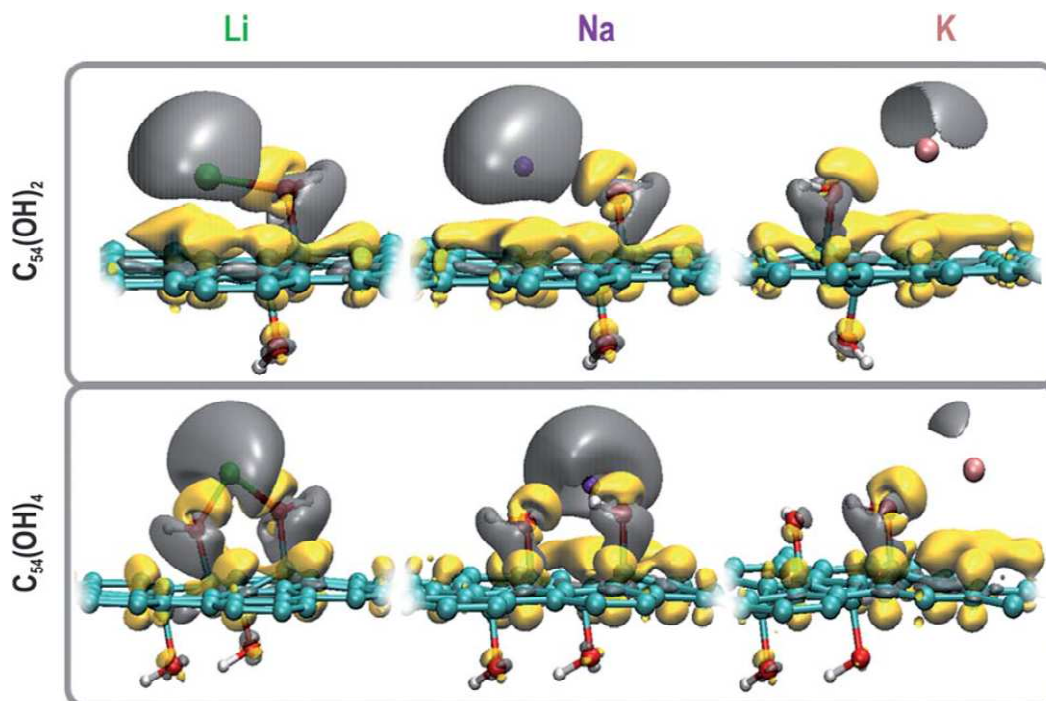
<b>M</b>	<b><math>C_{54}OH</math></b>	<b><math>C_{54}(OH)_2</math></b>	<b><math>C_{54}(OH)_3</math></b>	<b><math>C_{54}(OH)_4</math></b>	<b><math>C_{54}(OH)_5</math></b>
<b>Li</b>	n.s. <sup>a</sup>	-1,23	n.s. <sup>b</sup> (-1,63)	-1,61	n.s. <sup>a</sup> (-1,68)
<b>Na</b>	n.s. <sup>a</sup>	-1,34	n.s. <sup>b</sup> (-1,78)	-1,58	-1,84
<b>K</b>	n.s. <sup>a</sup>	-1,73	-2,21	-1,96	-2,22

<sup>a</sup>Nije stabilan, nastaje MOH; <sup>b</sup>Nije stabilan, nastaje H<sub>2</sub>O.

Na osnovu prikazanih rezultata moguće je tvrditi da će stabilnost kompleksa  $C_{54}(OH)_n$  sa metalnim atomom biti određena stabilnošću supstrata, koja je veća za agregate sa parnim  $n(OH)$ . U praktičnom smislu to znači da će materijali kod kojih postoje odvojene grafenske i grafen-oksidge faze stabilizovati interakciju sa metalima, čineći je reverzibilnom, što je u skladu sa ranijim eksperimentalnim opažanjima [108].

Baderova analiza je urađena za stabilne  $C_{54}(OH)_2$  i  $C_{54}(OH)_4$  agregate, kod kojih ne dolazi do izdvajanja vode ili hidroksida, pri čemu je ustanovljeno da metalni atom na  $C_{54}(OH)_n$  prebacuje više od 0,99e na funkcionalizovani grafen, što ovu interakciju čini potpuno jonskom. Konstruisanjem 3-D dijagrama raspodele naelektrisanja (slika 3.11) ustanovljeno je da osiromašena područja uključuju

alkalni metal, O-H, C-OH i C-C veze, dok je povećanje naelektrisanja opaženo na kiseoniku iz OH grupe, koji učestvuje u interakciji sa atomom, i na bazalnoj ravni grafena.



**Slika 3.11.** Dijagrami raspodele naelektrisanja pri adsorpciji alkalnog metala na OH-dimer i OH-tetramer na grafenu. Žute površine predstavljaju područja porasta naelektrisanja dok siva označavaju područja osiromašena naelektrisanjem (u odnosu na neinteragujući metal i  $nOH$ -grafen). Grafički prikaz napravljen pomoću VMD koda [131].

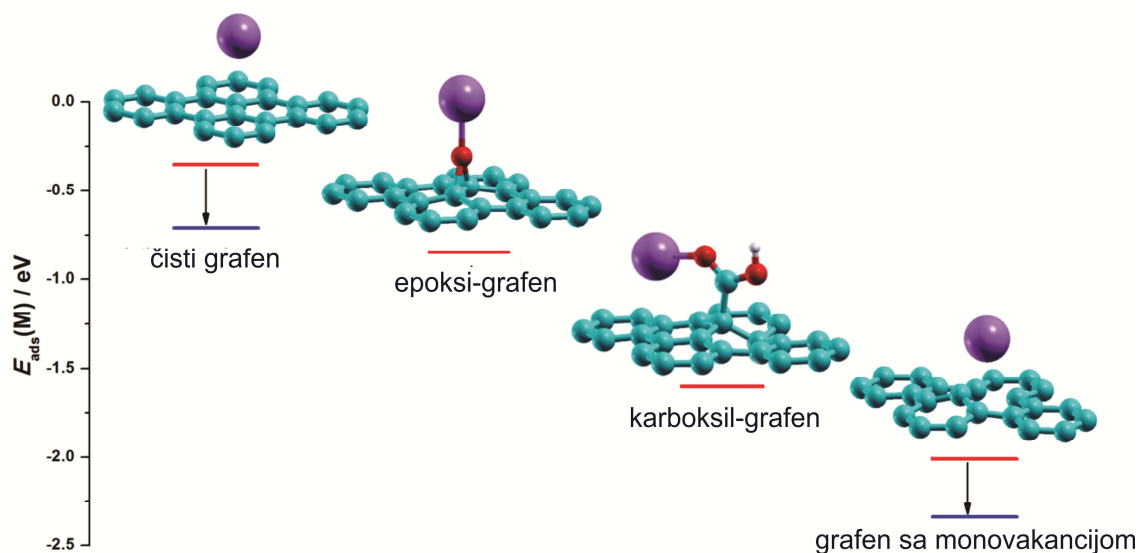
Sa aspekta realnog kondenzatorskog sistema, ovo znači da se elektron iz spoljnog strujnog kola pseudofaradejskim procesom raspoređuje u područje sa agregiranim OH grupama i u manje domene bazalne ravni. U elektrohemijским kondenzatorima, u kojima kiseonične funkcionalne grupe omogućavaju pojavu pseudokapacitivnosti kroz pseudofaradejske reakcije, specifične interakcije ovih grupa sa jonima elektrolita obezbeđuju dodatni način za povećanje kapacitivnosti materijala. Takve interakcije su različite od interakcija na nespecifičnim mestima, do kojih dolazi usled disperzionih sila, a koje su odgovorne za kapacitivnost dvostrukog električnog sloja.

Porast energija interakcije alkalnih metala sa agregatima hemisorbovanih OH grupa na grafenu je u skladu sa eksperimentalno opaženim trendovima promene kapaciteta za industrijski grafen, koji se može smatrati materijalom koji najbliže odgovara modelima korištenim u računu. Za navedeni materijal je, kao što je pomenuto, XPS-om utvrđeno da na bazalnoj ravni dominiraju OH grupe, pri čemu materijal poseduje očuvanu grafensku fazu.

Kako je isti elektrohemijski efekat prisutan i kod druga dva ispitivana materijala, a uzevši u obzir i činjenicu da je na industrijskom grafenu, osim hidroksilnih, potvrđeno i postojanje manjeg udela karbonilnih grupa, DFT proračunima su analizirane interakcije atoma alkalnih metala i sa drugim tipovima kiseoničnih funkcionalnih grupa. Kao i u slučaju opisane interakcije metalnog atoma sa agregiranim OH funkcionalnim grupama, interakcije sa epoksidom grupom su dosta egzotermnije u odnosu na interakcije sa čistim grafenom i za ispitivane metale imaju sledeće vrednosti:  $-1,79$  eV za litijum;  $-0,82$  eV za natrijum i  $-1,05$  eV za kalijum. Poredeći ove vrednosti, kao i trend njihove promene sa vrednostima i trendovima za  $C_{54}(OH)_4$  (tabela 3.4) očigledan je značajan uticaj prirode kiseonične grupe jačinu specifične interakcije. Sa ciljem dodatnog razjašnjenja efekta kiseoničnih grupa, analizirane su interakcije natrijuma sa različitim vrstama grafenske površine, i to sa čistim grafenom, epoksi-grafenom, karboksil-grafenom i grafenom sa monovakancijom. Zadnja navedena grafenska površina odabrana je kao predstavnik grafena sa strukturnim defektom. Energije adsorpcije natrijuma na navedenim površinama variraju od  $-0,35$  do ispod  $-2$  eV, što je prikazano na slici 3.12. Disperzione interakcije doprinose adsorpciji sa  $0,3$  do  $0,4$  eV. Baderova analiza je pokazala da je u svim slučajevima valentni s elektron natrijuma skoro potpuno prenesen na kiseoničnu funkcionalnu grupu, odnosno defekt, na grafenskoj površini, što ide u prilog tvrdnji o formiranju stabilnog jonskog kompleksa,  $>C_xO-M^+$ . Dodatno treba naglasiti da u slučaju grafenskih nanopločica, a obzirom da se radi o višeslojnom materijalu koji je po karakteristikama na samoj granici između grafena i grafita [113], jake interakcije koje daju značajan doprinos izmerenoj kapacitivnosti mogu da se očekuju na njegovim ivicama [57,58]. Iako prilikom DFT računa u obzir nisu uzete energije



solvatacije, realno je očekivati da jača solvatacija više zasenjuje interakciju katjona sa kiseoničnom funkcionalnom grupom, pri čemu je taj efekat najviše izražen za  $\text{Li}^+$  a najmanje za  $\text{K}^+$ , što je u skladu uočenim trendovima pada kapacitivnosti pri promeni katjona od  $\text{K}^+$  do  $\text{Li}^+$ .

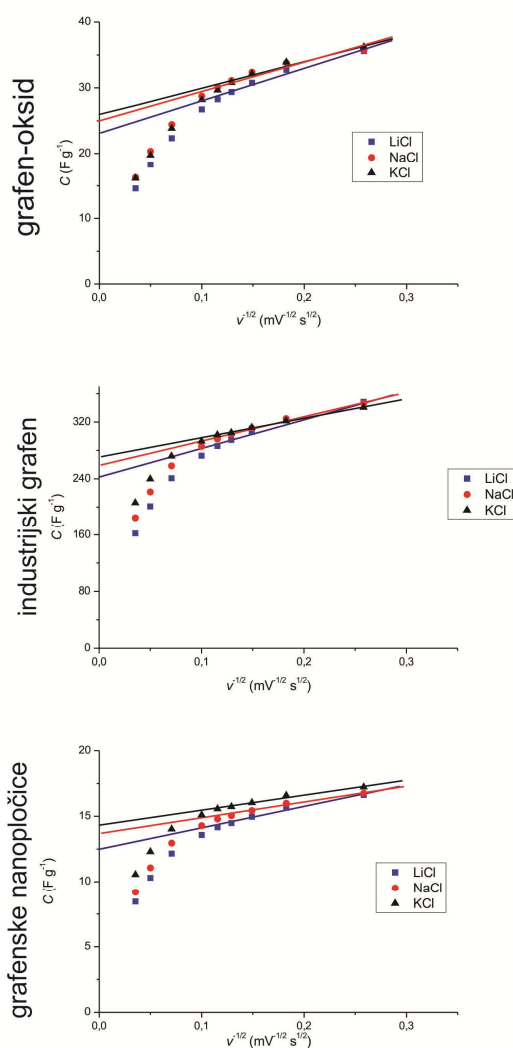


**Slika 3.12.** Izračunate energije adsorpcije natrijuma na čistom grafenu, epoksi-grafenu, karboksil-grafenu i grafenu sa monovakancijom. Uspravne strelice prikazuju doprinos disperzionih interakcija u  $E_{\text{ads}}(\text{Na})$  [126].

Iako i teorijski i eksperimentalni rezultati ukazuju da su jake interakcije između metalnog jona i redukovano oblika kiseonične funkcionalne grupe na grafičkoj površini zavisne kako od prirode katjona, tako i od vrste kiseonične grupe (ili drugih defekata koji mogu učestvovati u ovom procesu), za generalizovanje eksperimentalnih opažanja sva tri materijala potrebno je razmotriti i neke dodatne pojave.

Kako je pokazano u ranijoj diskusiji, odsečak linearne funkcije  $C^{-1} = f(v^{1/2})$  daje vrednost kapacitivnosti pri beskonačno maloj brzini polarizacije, koja bi se mogla tumačiti kao maksimalna ukupna kapacitivnost nastala odigravanjem i brzih i sporih procesa tokom potenciodinamičke polarizacije [39]. Prema istim autorima, ova zavisnost se može iskoristiti za računanje tačnog doprinosa pojedinih tipova kapacitivnosti u ukupnoj kapacitivnosti. Naime, preuređenjem zavisnosti u oblik  $C = f(v^{-1/2})$  i ekstrapolacijom njenog linearnog dela prema  $v \rightarrow \infty$  (tj.  $v^{-1/2} = 0$ , slika 3.13) trebalo bi da se dobije samo vrednost kapacitivnosti dvojnog električnog

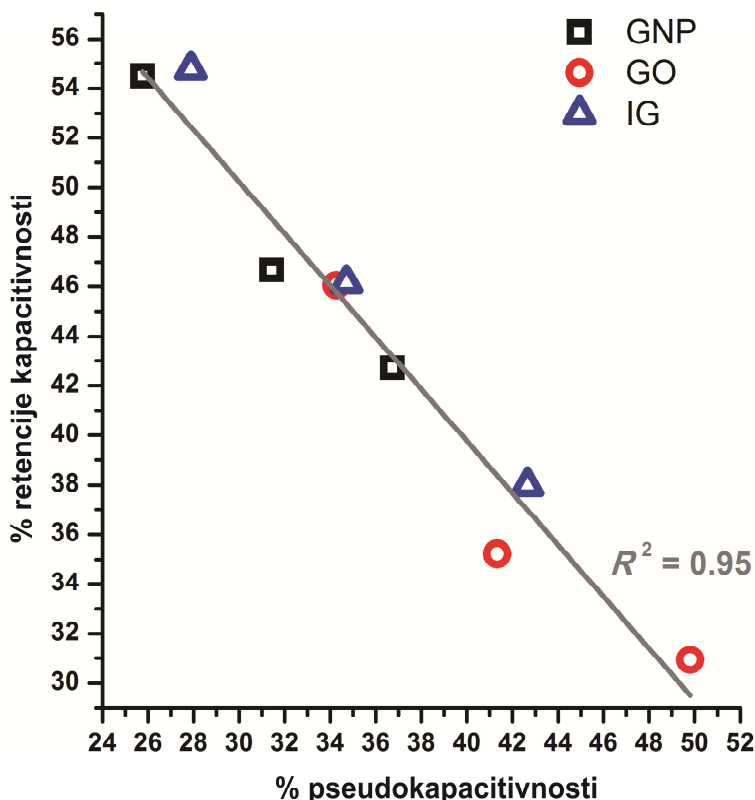
sloja, obzirom da ona potiče od brzih procesa koji bi mogli da se kompletiraju pri  $v \rightarrow \infty$ . Podaci dobijeni za ispitivane materijale su obrađeni prema ovoj metodi, pri čemu su dobijene prilično visoke vrednosti za ono što se prema referenci [39] smatra za udeo pseudokapacitivnosti. Naime, za sva tri materijala vrednosti su bile između 25 i 50 % i opadale su pri promeni elektrolita od LiCl do KCl. Najveći procenat kapacitivnosti je određen za grafen-oksid, koji ima i najveći sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa, dok je najmanji sadržaj određen za grafenske nanopločice (Slika 3.13).



**Slika 3.13.** Kapacitivnost u funkciji  $v^{-1/2}$

Iako vrednosti kapacitivnosti preračunate na jediničnu realnu površinu (koje se smanjuju sa smanjenjem koncentracije kiseoničnih grupa) upućuju na visok

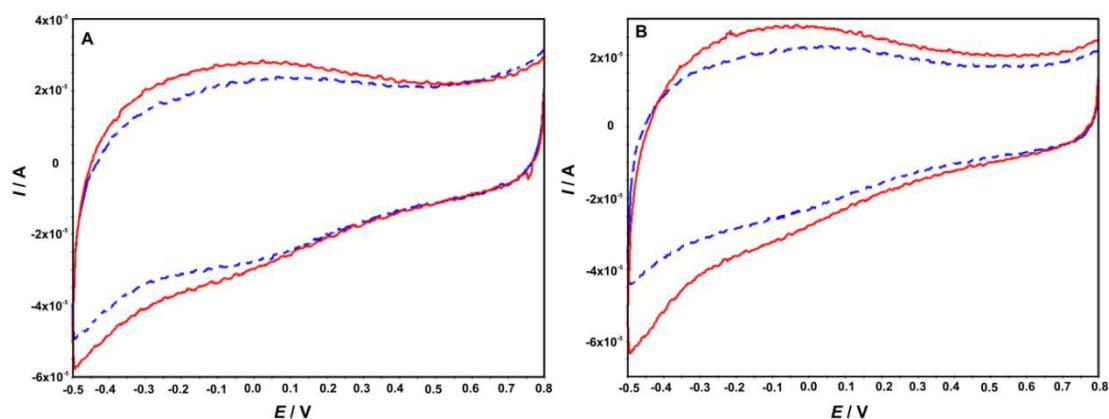
doprinos pseudokapacitivnosti, razumevanje porekla prilično visokih udela pseudokapaciteta (do 50 %) bi moglo da se dobije ako se uzme u obzir da pored faradejskih i neki drugi spori procesi doprinose kapacitivnosti merenoj pri niskim brzinama polarizacije [144]. Jedan od takvih procesa je verovatno difuzija katjona, pri čemu se  $K^+$  zbog manje hidratacione sfere kreće dosta brže u odnosu na  $Li^+$ . Ovakav scenario bi objasnio i smanjenje udela pseudokapaciteta u smeru od LiCl do KCl. Pored toga, za sve ispitivane materijale registrovana je linearna zavisnost između retencije kapacitivnosti pri velikim brzinama polarizacije (tabela 3.3) i procenta pseudokapacitivnosti (slika 3.14). Na osnovu činjenice da sve tačke na grafiku leže na istom pravcu, može se dati generalni zaključak da će gubitak kapacitivnosti pri velikim brzinama punjenja/praznjenja, odnosno pri velikim strujnim opterećenjima biti manji što je manji doprinos pseudokapacitivnosti u ukupnoj kapacitivnosti. Takođe, ova činjenica isključuje uticaj specifične površine na retenciju kapacitivnosti.



**Slika 3.14.** Retencija kapacitivnosti pri  $800 \text{ mV s}^{-1}$  u funkciji procenta pseudokapacitivnosti ispitivanih materijala [126].

Kako je već navedeno, ciklovoltometrijska ispitivanja grafen-oksida su vršena u znatno užem prozoru potencijala u odnosu na druga dva materijala. Razlog za to je nagli porast katodne struje pri katodnoj polarizaciji ispod  $-0,5$  V prema Ag/AgCl, koja potiče od ireverzibilne redukcije. Druga dva materijala ne pokazuju ovaj talas, a katodna granica prozora potencijala im je ogranična redukcijom vode. Detaljnija diskusija ove pojave za grafen-oxid je data u 4. poglavlju.

Još jedan fenomen karakterističan za grafen-oxid, a koji će ovde biti pomenut, je postepeno povećanje kapacitivnosti tokom višestrukog cikliranja u vodenom elektrolitu. Primećeno je da ovaj porast kapacitivnosti zavisi od prirode katjona prisutnog u elektrolitu i da je najmanje izražen u slučaju  $\text{Li}^+$  a najviše za  $\text{K}^+$ . Voltamogrami prikazani na slici 3.15 su snimljeni za GO film (bez dodatka Vulcan XC-72R) u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenom rastvoru LiCl pre (isprekidana linija) i posle (puna linija) 50 potenciodinamičkih ciklusa u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl (A) i  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl (B). Kada je višestruko cikliranje vršeno u LiCl kapacitivnost je porasla za 12,8 % dok je nakon istog broja ciklusa u KCl primećen porast od 23,8 %.



**Slika 3.15.** Ciklovoltamogrami grafen-oksida snimljeni u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenom rastvoru LiCl pre (isprekidana linija) i posle (puna linija) 50 potenciodinamičkih ciklusa u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  LiCl (A) i  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl (B) [126].

U slučaju višestrukog cikliranja u LiCl (slika 3.15 (A)) registrovani fenomen je izražen samo u pseudokapacitivnom području, dok je nakon cikliranja u KCl došlo do porasta struje u celom prozoru potencijala. Ovaj fenomen nije podrobnije ispitan tokom izrade ovog rada ali se na osnovu efekta koji je uočen može smatrati elektrohemijom aktivacijom grafen-oksida, pri čemu je moguće intuitivno

kandidovati nekoliko mogućih uzroka. Pre svega, fenomen elektrohemijske aktivacije grafen-oksida je prijavljen i od strane drugih autora, pri čemu je registrovan nagli porast kapaciteta nakon anodne polarizacije tokom koje je, na dovoljno pozitivnom potencijalu, registrovan ireverzibilni oksidacioni talas [145]. Rendgenskom analizom je potvrđeno da u aktiviranom materijalu postoji uniformni razmak od 13 Å između grafenskih slojeva, na osnovu čega su autori zaključili da je došlo do tzv. pilarenja, tj. stabilizacije dva grafenska sloja na tačno određenom, uniformnom razmaku [76]. U naknadnoj studiji [146] isti autori su ispitivali aktivaciju pri katodnoj polarizaciji grafen oksida, pri čemu su očigledni redukcijski talas, nakon kojeg je na povratnom polarizacijskom skenu zabeležena drastična razlika u kapacitivnosti, pripisali aktivaciji. Kao što je diskutovanu u 4. poglavlju ovog rada, nagli porast kapaciteta nakon pojave redukcijskog talasa verovatnije potiče od povećanja provodljivosti usled obnove  $\pi$  elektronskog sistema na grafenu. U istom radu [146] autori su predložili i mehanizam anodnog pilarenja, prema kojem karbkatjon jednog sloja reaguje sa epoksidnom vrstom na drugom sloju, što dovodi do konačnog formiranja ispilarenog grafena. Za razliku od navedenih radova, povećanje kapacitivnosti grafen-oksida (slika 3.15) je postepeno i zavisno od vrste katjona. Obzirom da polarizacija nije vršena prema jako pozitivnim potencijalima, niti je došlo do ireverzibilne redukcije materijala, na voltamogramima ne postoji „aktivacijski talas“. Međutim, činjenica da ovde registrovana aktivacija zavisi od vrste katjona, kao i da se radi o materijalu sa visokim udelom raznovrsnih kiseoničnih grupa, upućuje na to da odgovore treba tražiti u specifičnim interakcijama diskutovanim u prethodnom delu ovog teksta.

Pored toga, obzirom na eksperimentalno utvrđenu [95] i teoretski podržanu [94] mogućnost stabilizacije grafen oksida transformacijom i dislokacijom kiseoničnih grupa već pri blagim uslovima, postepeno povećanje kapacitivnosti bi moglo biti posledica upravo tih procesa, pri čemu bi vodeni elektrolit imao ulogu neke vrste katalizatora [147].

## 4. ELEKTROHEMIJSKA REDUKCIJA GRAFEN-OKSIDA

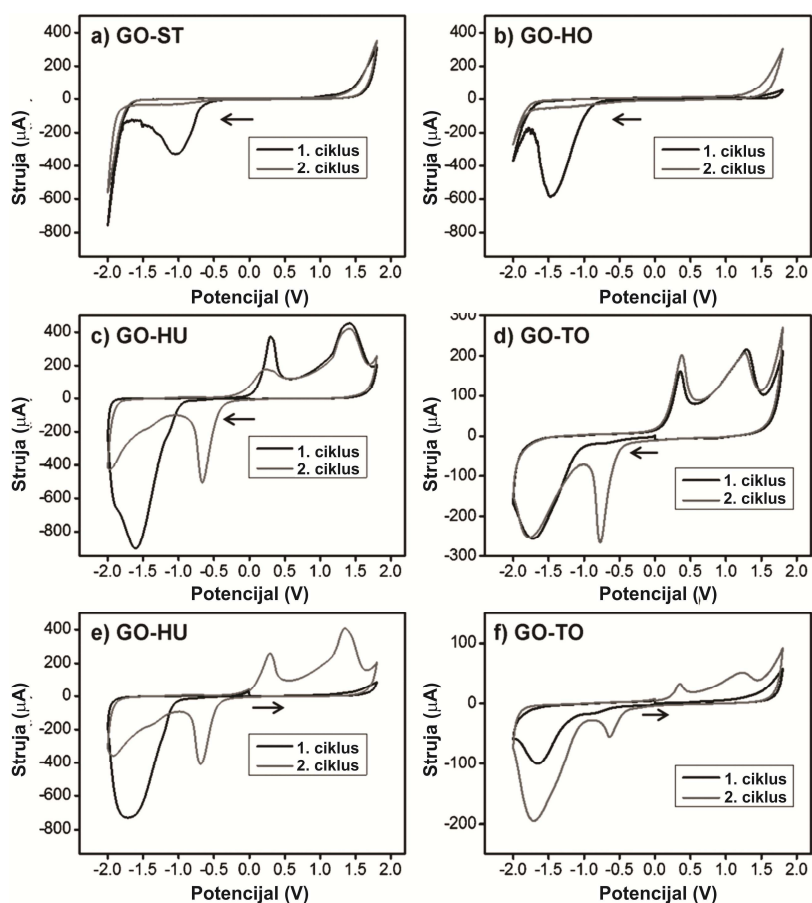
### 4.1. PREGLED LITERATURE

U poređenju sa hemijskim i termičkim metodama redukcije grafen-oksida, prvi izveštaj elektrohemijske redukcije sa predloženim reakcionim putem se pojavio dosta kasnije [148], pri čemu je značaj ovog načina modifikacije grafena odmah prepoznat [149], dok je kao glavni nedostatak navedena nemogućnost skaliranja procesa s ciljem redukcije značajnijih količina. Neke od pozitivnih osobina elektrohemijske redukcije, koje su naglašene i u prvim radovima na ovu temu, su visoka efikasnost uklanjanja kiseoničnih grupa, blagi uslovi i izbegavanje upotrebe opasnih redukcionih sredstava kao što je hidrazin. Osim toga, elektrohemijska redukcija pruža mogućnost precizne kontrole potencijala i vremena redukcije, a time i dobre ponovljivosti procesa. Ovde je, međutim, korisno izdvojiti rezultate koje su dobili Fan i saradnici [150] pri ispitivanju uticaja vremena hemijske redukcije grafen oksida na njegov površinski sastav i kapacitivna svojstva. U navedenom radu autori su redukciju vršili hidrazinom, varirajući vreme trajanja procesa od 30 minuta do 36 sati, pri čemu je najveću kapacitivnost, merenu u 6 M vodenom rastvoru KOH pokazao najkraće redukovani materijal. Metode kontrolisane redukcije su se pokazale korisnim za precizno modifikovanje grafen-oksida, ne samo za primenu u kondenzatorima već i u drugim sistemima [151-153].

Uprkos oskudnom broju radova koji razmatraju ovu tematiku, moguće je razlikovati nekoliko pristupa elektrohemijskoj redukciji grafen-oksida: (i) redukcija GO prethodno nanesenog na odabrani provodni supstrat [148,154-157], (ii) redukcija GO iz vodenih suspenzija [158,159] i (iii) redukcija modifikovanog GO iz organskih suspenzija [159,160]. Prilikom redukcije iz suspenzija, bolja reproducibilnost postupka i kvalitetniji filmovi su dobijeni upotrebom suspenzija u organskim rastvaračima [159] dok je provodljivost suspenzije označena kao kritični parametar za formiranje kvalitetnih filmova [158]. Osnovna razlika potenciodinamičke redukcije iz suspenzija i redukcije grafen-oksidnog filma je u činjenici da se u prvom slučaju cikliranje mora vršiti čak i do 100 puta [159], dok je

za redukciju filma obično dovoljan jedan potenciodinamički ciklus [157]. Osim toga, redukcija iz suspenzija nije moguća pri visokim vrednostima pH [161].

Obzirom da različite metode pripreme grafen-oksida daju raznovrsne kombinacije kiseoničnih grupa, zavisnost ciklovoltamograma od metode pripreme grafen-oksida nije iznenađujuća [162]. Na slici 4.1 prikazani su ciklovoltamogrami koje su dobili Pumera i saradnici za grafen-oksidge pripremljene različitim metodama [162], na kojima se jasno vidi diverzitet ovih materijala i njihovih svojstava.



**Slika 4.1.** Ciklovoltamogrami grafen oksida u fosfatnom puferu pripremljenih po: a) Staudenmaieru; b) Hoffmanu; c) Hummersu; d) Touru; e) Hummersu; f) Touru (a, b, c i d skenirani prema negativnim potencijalima; e i f skenirani prema pozitivnim potencijalima (preuzeto i adaptirano iz [162] uz odobrenje John Wiley and Sons).

Osim prikazanog uticaja metode pripreme, interesantno je izdvojiti i još neke faktore koji imaju uticaj na ciklovoltometrijski odziv grafen-oksida u vodenoj sredini. Uticaj pH takođe ne iznenađuje, a ogleda se u postepenom smanjenju

površine strujnog talasa i pomeranju potencijala prema negativnijim vrednostima sa porastom pH [148]. Pored toga, prolongiranom sonikacijom suspenzije grafen oksida dolazi do postepenog smanjenja struje na redukcionom talasu, pri čemu se vrednost potencijala redukcije ne menja [163]. Ova pojava pripisana je postepenom uklanjanju visokooksidovanih domena prisutnih na grafenu pomoću ultrazvučnog polja [163]. U UV-VIS spektroelektrohemijskoj studiji redukcije grafen oksidnog filma u vodenom rastvoru zaključeno je da se ireverzibilna redukcija grafen-oksida zavisi i od lateralnih dimenzija strukture, kao i da se grafen sa dominantnim udelom OH grupe elektrohemijski redukuje lakše u odnosu na grafen sa visokim sadržajem epoksidnih grupa na bazalnoj ravni [164].

## **4.2. EKSPERIMENTALNI DEO**

### **4.2.1. Elektrohemijska redukcija i merenje kapacitivnosti**

Elektrohemijska redukcija grafen-oksidnih filmova vršena je u troelektrodnoj ćeliji, uz Ag/AgCl elektrodu (zasićeni KCl,  $-0,197$  prema standardnoj vodoničnoj elektrodi na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kao referentnu i platinsku foliju ( $1\text{ cm}^2$ ) kao pomoćnu elektrodu. Redukcija je vršena u potenciostatičkom režimu, pri čemu je kontrola potencijala ostvarena pomoću potenciostata/galvanostata PAR 263A uz softver PowerSTEP. Disk od staklastog ugljenika, spojen kao radna elektroda, korišćen je kao podloga za nanošenje grafen-oksida sa ciljem ispitivanja uticaja potencijala redukcije na kapacitivna svojstva. Bakarni disk je korišten kao supstrat za redukciju grafen oksida na kojem su snimani ramanski spektri. Materijal je nanošen nakapavanjem suspenzije i sušenjem pod vakuumom. Suspenzija je pripremljena u smeši etanol/voda ( $40\text{ }\%$  v/v), uz dodatak Nafiona ( $0,05\text{ }\%$  w/w) sa ciljem poboljšanja adhezije materijala. Vulcan XC-72R nije dodavan u ovim eksperimentima.

Pre svake redukcije i merenja kapacitivnosti elektrohemijska ćelija je temeljno ispirana argonom, sa ciljem što efikasnijeg uklanjanja rastvorenog kiseonika. Argon je kroz ćeliju propušan i tokom merenja. Redukcija je vršena u  $1\text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pri različitim potencijalima, pri čemu je trajanje svake redukcije



bilo 10 sekundi. Potencijali redukcije su odabrani na osnovu ireverzibilnog redukcijskog talasa na cikličnom voltamogramu snimljenom pri potencijalima negativnijim od  $-0,5$  V (katodna granica potencijala za merenje kapacitivnost).

Ciklovoltametrijska merenja kapacitivnosti su vršena nakon svake redukcije, u istom rastvoru, s tim da je pre svakog merenja materijal cikliran 10 puta između  $-0,5$  do  $0,8$  V.

#### **4.2.2. Karakterizacija redukovanih grafena**

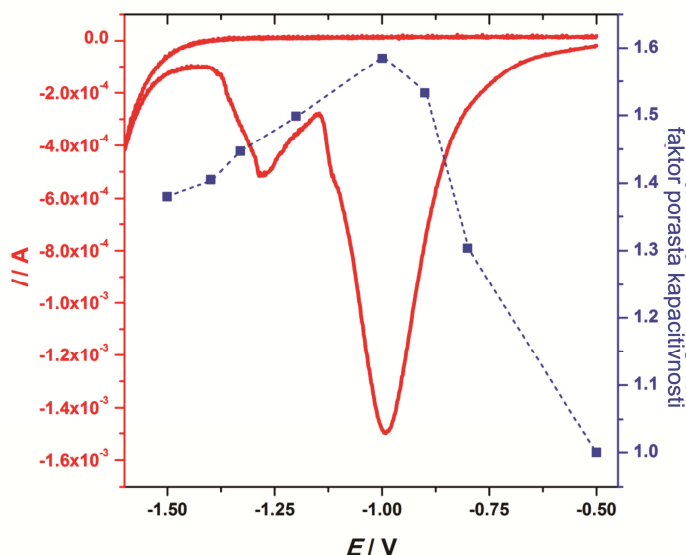
Ramanski spektri, pobuđeni HeNe gasnim laserom (ekscitaciona talasna dužina  $532$  nm), su snimljeni na DXR Ramanskom mikroskopu (Thermo Scientific, USA) opremljenim optičkim mikroskopom Olympus i CCD detektorom. Laserski zrak je fokusiran na uzorak pomoću objektiva sa uvećanjem od  $10\times$ . Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od  $900$  linija  $\text{mm}^{-1}$ . Snaga lasera na uzorku je održavana na  $2$  mW.

Snimanje apsorpcionih spektara u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom području je izvršeno pomoću spektrofotometra Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer. Suspenzija grafen-oksida je nakapavana na indijum-kalaj-oksido (ITO) staklo, sušena pod sniženim pritiskom i podvrgnuta redukciji na prethodno opisan način. Staklo sa GO odnosno rGO slojem postavljeno je u spektrofotometar i mereno prema čistom ITO staklu kao slepoj probi.

#### **4.3. REZULTATI I DISKUSIJA**

Ciklični voltamogram snimljen za polarizaciju grafen oksida u  $1$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , u području negativnijem od  $-0,5$  V je prikazan na slici 4.2. Redukcija materijala je okarakterisana dobro definisanim ireverzibilnim strujnim talasom, što je već dobro poznata karakteristika grafen-oksida [162]. Ireverzibilne promene uzrokovane redukcijom grafen-oksida, međutim, imaju vrlo interesantan uticaj na kapacitivnost merenu u istom prozoru potencijala kao i u slučaju neredukovanog grafen oksida. Naime, pri blagoj redukciji grafen oksida ( $-0,8$  V prema Ag/AgCl) dolazi do naglog porasta

kapacitivnosti, a takav trend se nastavlja sve do redukcionog potencijala od  $-1,0$  V prema Ag/AgCl, pri kojem je zabeležen porast kapacitivnosti od 60 % u odnosu na početni materijal. Međutim, daljim sniženjem potencijala redukcije dolazi do postepenog smanjenja kapacitivnosti, pri čemu nakon redukcije na  $-1,5$  V relativno povećanje kapacitivnosti u odnosu na neredukovani grafen-oksidi iznosi 40 %. Relativna povećanja kapacitivnosti u odnosu na reverzibilnu kapacitivnost grafen-oksida data su na slici 4.2, zajedno sa cikličnim voltamogramom. Još jedna interesantna karakteristika je lako uočljiva na slici 4.2: vrednost potencijala redukcije za koji je dobijen materijal sa najvećom kapacitivnošću tačno odgovara vrednosti potencijala strujnog maksimuma redukcionog talasa.



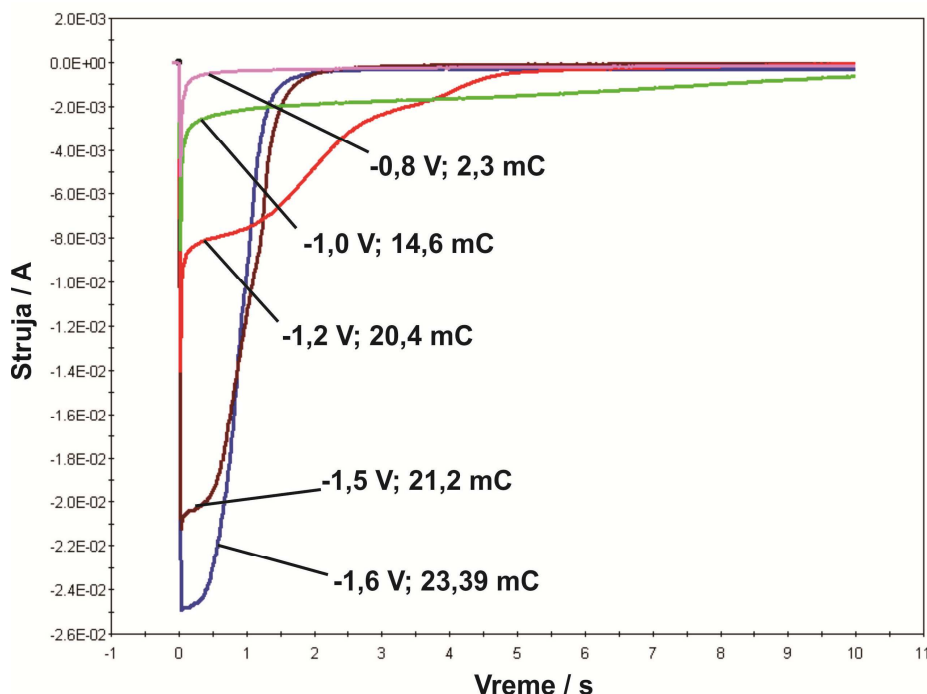
**Slika 4.2.** Crvena linija: ciklični voltamogram snimljen prilikom redukcije grafen-oksida katodnom polarizacijom do  $-1,6$  V prema Ag/AgCl elektrodi. Kvadratići: faktor povećanja kapacitivnosti usled potenciostatske redukcije grafen-oksida u zavisnosti od potencijala redukcije. Kapacitivnost je merena u potenciodinamičkom režimu između  $-0,5$  i  $0,8$  V prema Ag/AgCl, kao i za neredukovani GO [126].

Iako definitivno objašnjenje ovakvog ponašanja zahteva detaljniju analizu, kao najverovatniji uzrok uočenog ponašanja mogu se pretpostaviti dva povezana procesa: (i) uklanjanje kiseoničnih funkcionalnih grupa usled redukcije [151] i (ii) povećanje provoljivosti usled obnove delokalizovanog  $\pi$  elektronskog sistema [165]. Iako prema ref. [151] pri jako negativnim potencijalima dolazi do

kontinualnog uklanjanja kiseoničnih grupa sa grafen-oksida, pri čemu dolazi do posledičnog povećanja provodnosti, određeni broj njih, prvenstveno epoksidnih i hidroksilnih, opstaje na grafenu čak i do  $-1,5$  V [166]. Štaviše, isti autori su u detaljnoj studiji redukcije grafen-oksida, temeljno ispraćenju XPS analizom, utvrdili da između  $-1,2$  i  $-1,5$  V dolazi do neznatnog pada udela kiseonika, dok je istovremeno primetan osetan porast OH funkcionalnih grupa, i to na račun smanjenja udela epoksidnih, karbonilnih i karboksilnih grupa [4]. Ovakva evolucija materijala bi vrlo verovatno mogla da bude i u korenu ponašanja prikazanog na slici 4.2, obzirom na već spomenutu korelaciju potencijala redukcije pri kojem je postignuta maksimalna kapacitivnost i potencijala strujnog maksimuma na redukcionom talasu, kao i nedvosmisleno ustanovljen doprinos kiseoničnih grupa (pre svega hidroksilnih) na ukupnu kapacitivnost, ustanovljen DFT proračunima diskutovanim u poglavlju 3.

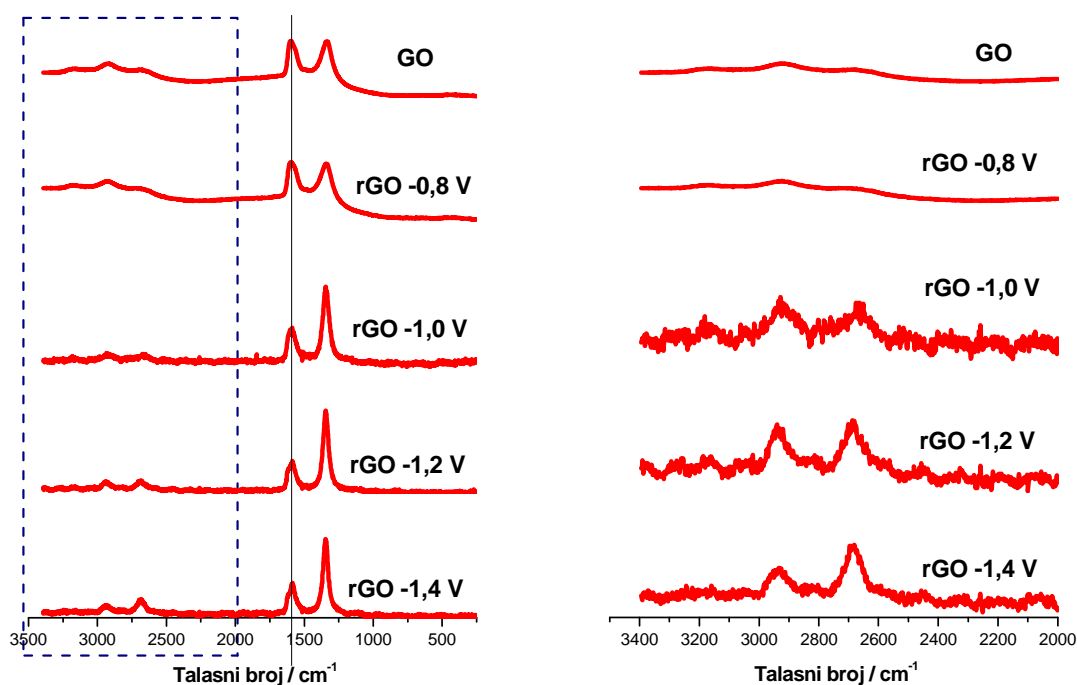
Na slici 4.3 su prikazani hronoamperometrijske krive snimljene tokom redukcije grafen-oksida (pojedine su izostavljene radi preglednosti) pri različitim potencijalima, uz naznačene vrednosti naelektrisanja utrošenog tokom procesa. I u navedenom slučaju može da se opazi nekoliko interesantnih pojava. Pre svega, sa povećanjem katodne polarizacije dolazi i do konstantnog povećanja utrošenog naelektrisanja, što je u skladu sa utvrđenom pojavom kontinualnog smanjenja kiseoničnih funkcionalnih grupa [151]. Nadalje, svi hronoamperogrami već nakon pet sekundi postižu stacionarnu vrednost struje, osim hronoamperograma zabeleženog pri redukciji na  $-1,0$  V. Štaviše, vreme potrebno za postizanje stacionarne vrednosti struje naglo opada sa povećanjem katodne polarizacije (za potencijale od  $-1,0$  V i niže) iako se pri tome povećava i količina naelektrisanja, a time i količina transformisanih kiseoničnih grupa, što implicira izraženu osetljivost brzine procesa na primenjeni potencijal. Hronoamperometrijska kriva za redukciju na  $-0,8$  V stacionarnu vrednost struje postiže vrlo brzo, uz utrošak male količine naelektrisanja. Obzirom da je utrošak naelektrisanja u tom slučaju tačno deset puta manji od utroška za redukciju pri  $-1,5$  V (slika 4.3), kao i da se stacionarna vrednost struje postiže jako brzo, može se pretpostaviti da je pri  $-0,8$  V vrlo mali broj kiseoničnih grupa zapravo redukovan. Ova pojava je još interesantnija ako se

uzme u obzir da prilikom te redukcije dolazi do drastičnog povećanja kapacitivnosti (slika 4.2), što je u skladu s tvrdnjom da obnova  $\pi$  elektronskog sistema ima značajan uticaj u opaženom efektu. Neobičnost ove pojave je činjenica da se značajno povećanje provodljivosti, ukoliko je registrovani porast kapaciteta zaista posledica restoracije  $\pi$  elektronskog sistema, postiže pri uklanjanju jako malog broja kiseoničnih grupa. Ovo neslaganje se vrlo lako otklanja ako se u obzir uzme da je pri navedenoj redukciji moglo doći do delimične obnove  $\pi$  elektronskog sistema, pa ipak sasvim dovoljne da omogući porast kapaciteta kroz specifične interakcije jona elektrolita sa preostalim kiseoničnim grupama, čija je koncentracija značajna. U prilog ovoj tvrdnji ide i činjenica da je razlika utrošenog naelektrisanja upravo najveća između redukcija na  $-0,8$  i  $-1,0$  V ( $12,3$  mC za promenu redukcionog potencijala od samo  $-0,2$  V), što je područje redukcionih potencijala u kojem je i dalje prisutan izrazit porast kapacitivnosti (slika 4.2). Na osnovu razlike u utrošenim naelektrisanjima može se tvrditi da upravo u ovom intervalu potencijala dolazi do značajnije obnove  $\pi$  elektronskog sistema i posledičnog daljeg porasta kapacitivnosti.



**Slika 4.3.** Hronoamperogrami snimljeni tokom potenciostatske redukcije grafen-oksida. Naznačene su vrednosti potencijala prema Ag/AgCl elektrodi i vrednosti utrošenog naelektrisanja dobijene integracijom hronoamperograma.

Na slici 4.4 su prikazani ramanski spektri snimljeni pre (GO) i nakon redukcije na odabranim potencijalima. Do značajne promene izgleda spektra dolazi između  $-0,8$  i  $-1,0$  V, dok se izgled spektra snimljenog nakon redukcije pri  $-0,8$  V praktično ne razlikuje od spektra čistog GO, što se uklapa u zaključke izvedene na osnovu hronoamperometrijskih krivih. Međutim, nakon redukcije na  $-1,0$  V (isto je primetno i za spektar nakon redukcije na  $-0,9$  V, izostavljen iz ovog prikaza) dolazi do porasta intenziteta D trake u odnosu na G traku (tabela 4.1), što je pojava koja uvek prati hemijsku [167] i elektrohemijsku redukciju grafen-oksida [150,156,166].

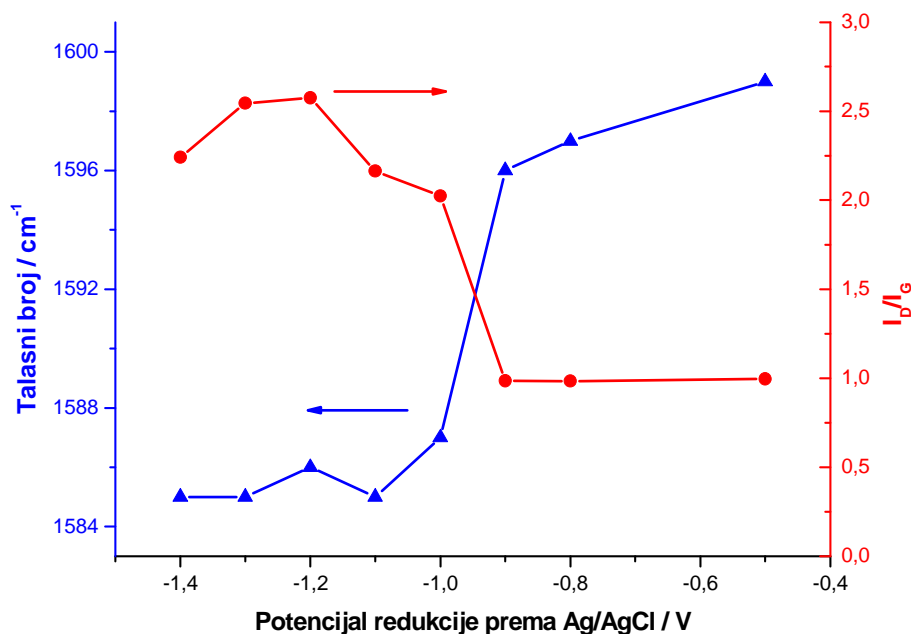


**Slika 4.4.** Evolucija ramanskih spektara tokom postepenog snižavanja potencijala redukcije grafen-oksida (GO): ceo raspon frekvencija sa označenim visokofrekventnim delom (levo); visokofrekventni deo (desno); brojevi označavaju potencijal na kojem je grafen-oxid redukovan.

**Tabela 4.1.** Talasni brojevi G-trake ( $\bar{\nu}_G$ ) i odnosi intenziteta D i G-trake u zavisnosti od potencijala redukcije GO.

Uzorak	$\bar{\nu}_G / \text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
GO	1599	0,9968
rGO -0,8 V	1597	0,9837
rGO -0,9 V	1596	0,9853
rGO -1,0 V	1587	2,0249
rGO -1,1 V	1585	2,1644
rGO -1,2 V	1586	2,5745
rGO -1,3 V	1585	2,5451
rGO -1,4 V	1585	2,2417

Detaljniji pregled ramanskih spektara otkriva nekoliko pojava koje prate elektrohemijsku redukciju grafen-oksida. U tabeli 4.1 prikazane su vrednosti talasnog broja G-trake i odnosa intenziteta D i G-trake za grafen-oxid i sve redukovane oblike. Pri blagoj redukciji ne dolazi do značajne promene odnosa intenziteta ovih linija, dok je primetan postepeni pomak G-trake prema nižim vrednostima talasnog broja. Međutim, u području potencijala između -0,9 i -1,0 V dolazi do nagle promene ovih parametara, što je prikazano na slici 4.5. Pomeranje G-trake prema nižim talasnim brojevima je očekivano pri redukciji grafen oksida i u skladu je sa činjenicom da se ova traka kod grafen-oksida javlja na višim energijama u odnosu na čisti grafen ili grafit [4]. Kako G-traka potiče od vibracije veze između dva  $sp^2$  hibridizovana ugljenika [2,3], činjenica da prilikom hemijske i elektrohemijske redukcije uvek dolazi do porasta odnosa intenziteta D i G-trake može izgledati neočekivano, obzirom da redukcijom dolazi do  $sp^2$  rehibridizacije. Iako ova pojava još uvek čeka na potpuno objašnjenje, prema nekim autorima razlog leži u formiranju velikog broja relativno malih  $sp^2$  domena koje se nalaze u kontaktu sa ivicama i drugim strukturnim defektima unutar grafenske površine [156].

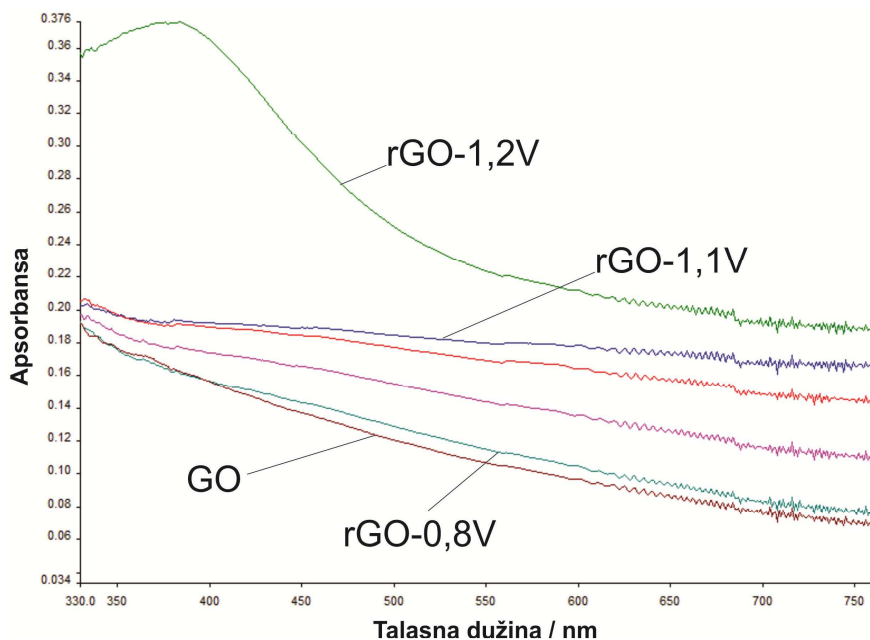


**Slika 4.5.** Pomeranje G-trake i promena odnosa inteziteta D i G-trake u funkciji potencijala redukcije.

Pored prethodno diskutovanih trendova koji su u skladu sa rezultatima drugih autora, na prikazanim ramanskim spektrima je uočljiva pojava traka na  $2680\text{ cm}^{-1}$  (2D ili G' traka) i  $2933\text{ cm}^{-1}$  (D+D' traka) [2,3]. Za razliku od D-trake, za aktivaciju 2D-trake nije potrebno prisustvo defekata i ona se uvek može registrovati u ramanskom spektru grafena. Na slici 4.4 (desno) je uočljivo da se ova traka pojavljuje pri redukciji grafen oksida, kao i da pri negativnijim potencijalima dobija dobro definisan i simetričan oblik. Simetrična 2D traka i njen visok intenzitet ukazuju na postojanje monoslojnog grafena [3,168], pri čemu širina trake na polovini visine mora biti oko  $30\text{ cm}^{-1}$  [168]. Međutim, širina trake u slučaju redukcije pri  $-1,4\text{ V}$  iznosi  $73\text{ cm}^{-1}$  što značajno odstupa od vrednosti za monosloj. Ipak, primetno je da povećanjem katodne polarizacije dolazi do postepenog suženja ove trake (slika 4.4) što upućuje na mogućnost da se pri niskim naponima, usled brze redukcije (slika 4.3), onemogućava značajno slaganje slojeva grafena. Sumarno, na osnovu visokog intenziteta D-trake, odnosno odnosa  $I_D/I_G$ , može se tvrditi da pri elektrohemijskoj redukciji nastaju redukovani grafen oksidi sa visokim udelom defekata, dok sve izraženija 2D traka ukazuje da pri negativnijim

potencijalima, a time i većem domenu i brzini redukcije, rGO zadržava raslojenost u većoj meri u odnosu na materijale dobivene pri pozitivnijim potencijalima. Pored evidentiranih strukturnih promena, ne treba isključiti i njihov značaj u određivanju kapacitivnosti materijala, pa se može smatrati da visok stepen defektnosti strukture doprinosi uočenom povećanju kapacitivnosti rGO do određene mere.

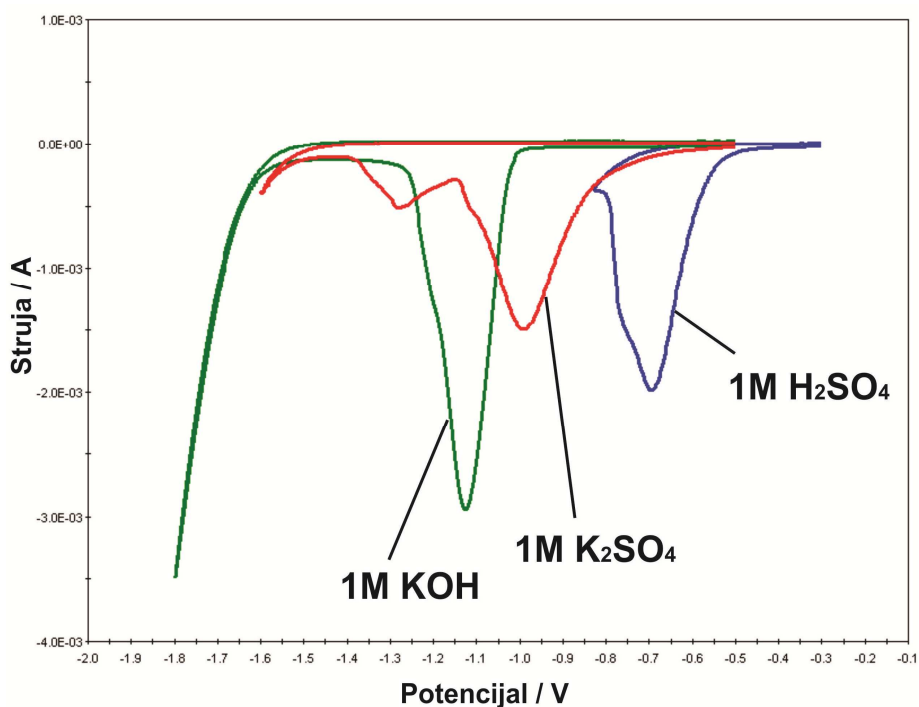
Obzirom da prilikom redukcije grafen-oksida dolazi do primetne promene boje, što je takođe posledica obnove  $\pi$  elektronskog sistema, elektrohemijska redukcija je izvršena i na elektrodi od ITO stakla, pri čemu je nakon svake redukcije snimljen apsorpcioni spektar u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti. Evolucija navedenog spektra sa promenom potencijala prikazana je na slici 4.6, odakle je vidljivo da do značajnog porasta apsorpcije u bliskom ultraljubičastom području dolazi tek pri redukciji od  $-1,2$  V. Ovaj podatak ukazuje da se izražena obnova delokalizovanog elektronskog  $\pi$  sistema dešava tek pri negativnijim potencijalima, što zasigurno ide u prilog prethodno diskutovanim razlozima povećanja kapacitivnosti pri blagim uslovima redukcije.



**Slika 4.6.** UV/VIS apsorpcioni spektar GO, odnosno rGO filma na ITO staklu za različite potencijale redukcije GO.



Obzirom da već postoje opažanja o uticaju pH vrednosti na redukciju grafen-oksida, ovde je samo prikazan rezultat dobijen za redukciju grafen-oksida u elektrolitima različitog pH (slika 4.7). Ostavlja se otvoreno pitanje uticaja potencijala redukcije u elektrolitima različitog pH na kapacitivnost, kao i mogućnost postojanja istih korelacija opaženih u neutralnom elektrolitu.



**Slika 4.7.** Ciklovoltamogrami redukcije grafen-oksida 1 mol dm<sup>-3</sup> KOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

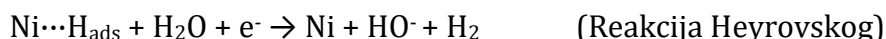
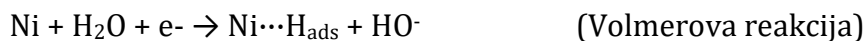
Na kraju je još potrebno primetiti da je potencijal na kome počinje izdvajanje vodonika u kiselom elektrolitu značajno pomeren prema pozitivnijim vrednostima, dok je razlika između istog za kalijum sulfat i kalijum hidroksid jako mala. Takođe, početak evolucije vodonika onemogućava redukciju grafen oksida pri dosta negativnim nadnaponima u kiseloj sredini (slika 4.7).

## 5. PROMOTORSKI EFEKTI REDUKOVANOG GRAFEN-OKSIDA NA ELEKTROKATALITIČKU AKTIVNOST NIKLA

### 5.1. PREGLED LITERATURE

Smanjenje nadnapona izdvajanja vodonika, a time i smanjenje utroška energije potrebne za elektrolizu vode, predstavlja glavni izazov u razvoju procesa zasnovanih na reakciji izdvajanja vodonika, što se pre svega odnosi na razvoj novih katalizatora [44,45]. Da bi se neki materijal smatrao dobrim katalizatorom za katodno izdvajanje vodonika moraju da budu ispunjeni strogi uslovi, kao što su (i) nizak nadnapon izdvajanja vodonika pri industrijskim gustinama struje, (ii) stabilan potencijal izdvajanja, (iii) dobra hemijska i elektrohemijska stabilnost, (iv) dobra adhezija na podlogu, (v) niska osetljivost prema nečistoćama, (vi) niska osetljivost prema kratkom spoju, (vii) ekološka prihvatljivost procesa proizvodnje i (viii) jednostavna i jeftina proizvodnja [44]. Iako je dobro poznato da metali platinske grupe zadovoljavaju većinu navedenih zahteva njihova visoka cena i nedostupnost značajno ograničavaju njihovu praktičnu primenu [169,170]. Sa ciljem nalaska adekvatne zamene za platinske metale, istraživanje je fokusirano na jeftinije materijale, pri čemu su se metali grupe gvožđa (Ni, Co, Fe), kao i njihove legure, pokazali kao potencijalni kandidati za tu svrhu [44].

Mehanizam izdvajanja vodonika na niklu u neutralnoj i alkalnoj sredini se odvija u tri koraka [171]:



Tafelov nagib pri izdvajanju vodonika na niklu pri visokim nadnaponima obično iznosi  $-120$  mV, što indicira da je pri datim uslovima reakcija Heyrovskog spori stupanj [171]. Jedan od osnovnih nedostataka nikla predstavlja pad elektrokatalitičke aktivnosti nakon prolongirane elektrolize, što je posledica

redukcije oksidnih i hidroksidnih vrsta pristunih na površini, pri čemu dolazi do formiranja nestehiometrijskih hidrida [171]. S druge strane, eksperimentalno je pokazano da grafenski i ugljenični nanomaterijali pokazuju dobru elektrokatalitičku aktivnost prema reakcijama redukcije i evolucije kiseonika [166,172-175], dok takav efekat nije registrovan za reakciju evolucije vodonika. Štaviše, obzirom da najčešća metoda za pripremu grafena koji se ispituju u ove svrhe uključuje oksidaciju grafita kalijum permanganatom, katalitička svojstva pripisana grafenima zapravo mogu biti posledica prisustva zaostalih različitih vrsta mangana [172].

Međutim, iako grafen nije katalitički aktivan prema reakciji evolucije vodonika, nekoliko teoretskih studija [61,62,63] ukazuje da grafenski materijali mogli imati značajnu ulogu u poboljšanju katalitičkih svojstava metala, zahvaljujući pojavi efekta preliivanja vodonika (eng. *spillover effect*) [64,65], koji omogućava smanjenje aktivacione barijere za rekombinaciju razelektrisanih H atoma u molekul H<sub>2</sub>. Značaj teoretskih pristupa u proučavanju i unapređivanju katalitički aktivnih materijala [176] je detaljnije obrađen u delu 2.5 ovog rada.

Iako je *spillover* vodonika potvrđen kao odgovorni mehanizam u nekim katalitički aktivnim materijalima, u pojedinim studijama se poboljšanje katalitičke aktivnosti prema reakciji izdvajanja vodonika ne pripisuje tom efektu [177,178]. S druge strane, kombinovana DFT i eksperimentalna studija uticaja redukovano grafen-oksida na katalitička svojstva nikla [179] poboljšanje katalitičke aktivnosti prema reakciji izdvajanja vodonika pripisala je upravo navedenom efektu.

## **5.2. EKSPERIMENTALNI DEO**

### **5.2.1. Priprema rGO/Ni kompozita**

Priprema rGO/Ni kompozita je izvršena u potenciostatskom režimu, u troelektrodnoj ćeliji sa Ag/AgCl elektrodom (zasićeni KCl, -0,197 prema standardnoj vodoničnoj elektrodi na 25 °C) kao referentnom i platinskom folijom (1 cm<sup>2</sup>) kao pomoćnom elektrodom, spojenom na potenciostat/galvanostat PAR 263A uz softver PowerSTEP. Grafen-oksidi je nanosen nakapavanjem suspenzije

pripremljene u smeši etanol/voda (40 % v/v), koja je sadržavala i 0,05 % w/w Nafiona, na prethodno pripremljene bakarne supstrate, pri čemu je u za sve uzorke procenjena masa grafen-oksida na supstratu bila 50 µg. Vulcan XC-72R nije dodavan u ovom eksperimentu. Priprema bakarnog supstrata (tanki lim od elektrolitičkog bakra) je podrazumevala čišćenje od oksida tretmanom u koncentrovanoj HCl i odmašćivanje u acetonu.

Nakon sušenja pod sniženim pritiskom, bakarni supstrati sa grafen oksidom su montirani u držač elektroda, spojeni kao radna elektroda i elektrolizirani u rastvorima za niklovanje čiji sastavi su prikazani u tabeli 5.1.

**Tabela 5.1.** Sastavi rastvora za niklovanje

	<b>Masena koncentracija / g dm<sup>-3</sup></b>		
	<b>NiSO<sub>4</sub>×6H<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>
<b>Rastvor 1</b>	25,5	45,9	12
<b>Rastvor 2</b>	42,4	29	12
<b>Rastvor 3</b>	59,4	12	12
<b>Rastvor 4</b>	76,4	0	12

Obzirom da je utvrđeno da sastav rastvora za niklovanje ne utiče na efekat koji je ispitivan ovim eksperimentom, dalja ispitivanja su vršena sa kompozitima dobivenim iz rastvora 4, u kojem je masena koncentracija Ni<sup>2+</sup> bila 17 g dm<sup>-3</sup>. Tokom elektrolize, potencijal radne elektrode je održavan na -1,2 V prema Ag/AgCl a elektroliza je vršena tokom 10, 30, 60, 100 i 150 sekundi.

Sa ciljem pripreme referentnih površina, depozicija nikla je izvršena i na čistom bakru pri istim uslovima. Pored toga, nekoliko uzoraka grafen-oksida na bakru je tretirano potenciodinamički u rastvoru natrijum-sulfata, bez prisustva nikla.

### 5.2.2. Karakterizacija

Ramanski spektri, pobuđeni HeNe gasnim laserom (ekscitaciona talasna dužina 532 nm), su snimljeni na DXR Ramanskom mikroskopu (Thermo Scientific, USA) opremljenim optičkim mikroskopom Olympus i CCD detektorom. Laserski zrak je fokusiran na uzorak pomoću objektiva sa uvećanjem od 10×. Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od 900 linija  $\text{mm}^{-1}$ . Snaga lasera na uzorku je održavana na 2 mW.

Morfologija površine određena je skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM 6460 LV. Uzorci su snimani bez dodatne pripreme, obzirom da su Ni/rGO površine bile dovoljno provodne. Na lokacijama snimanja je zabeležen i elementarni sastav metodom energetski disperzivne spektroskopije X-zraka (EDX).

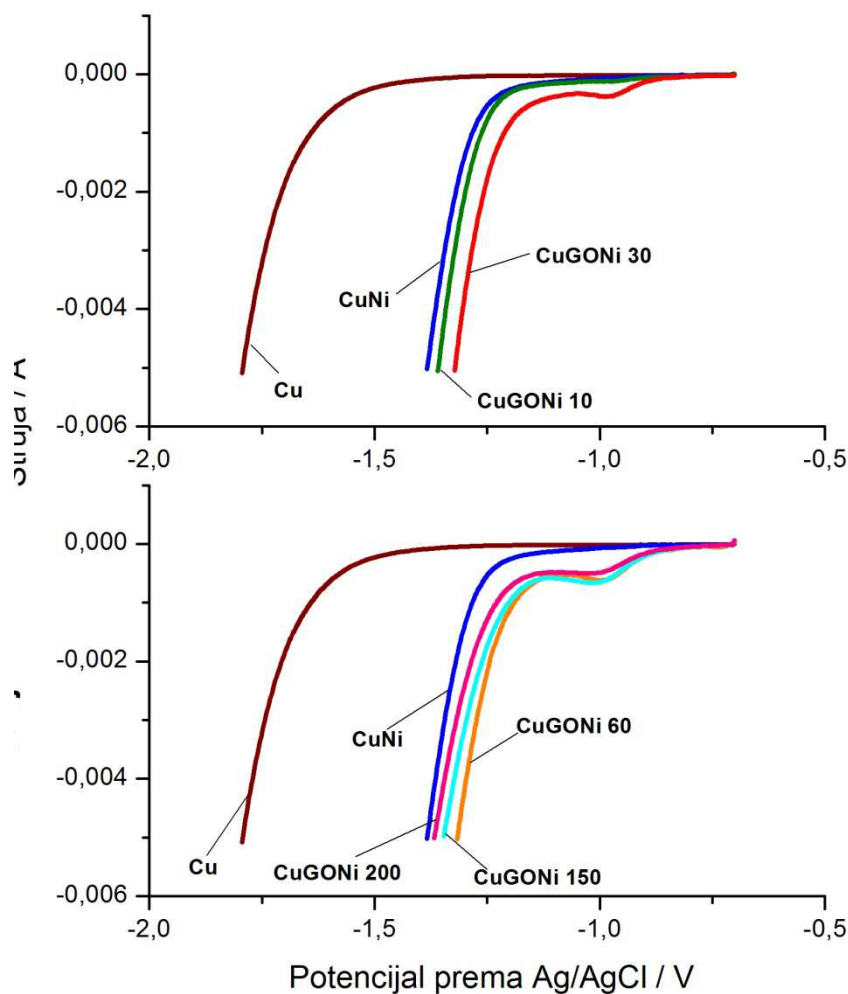
### 5.2.3. Ispitivanje katalitičke aktivnosti

Voltamogrami reakcije izdvajanja vodonika su snimljeni u 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  vodenom rastvoru KOH pri brzini polarizacije od 10  $\text{mV s}^{-1}$ . Merenja su izvršena na svim pripremljenim uzorcima, kao i na čistom bakru korišćenom kao substrat. Troelektrodna elektrohemijaska ćelija je imala istu konfiguraciju kao i za pripremu uzoraka, uz potenciostat/galvanostat PAR 263A kontrolisan softverom PowerCV. Pre kao i tokom svakog merenja, ćelija je ispirana argonom.

Impedansni spektri su snimljeni u istoj elektrohemijaskoj ćeliji preko EG&G 5210 Lock-In pojačala spojenog na potenciostat/galvanostat PAR 263A, kontrolisanog softverom PowerSINE. Merenja su vršena pri gustini struje od 1 A  $\text{dm}^{-2}$ .

### 5.3. REZULTATI I DISKUSIJA

Voltamogrami za uzorke dobijene elektrolizom na konstantnom potencijalu radne elektrode od  $-1,2$  V prema Ag/AgCl za različita vremena elektrolize prikazani su na slici 5.1.



**Slika 5.1.** Pseudostacionarni voltamogrami bakra (Cu), niklovanog bakra (CuNi) i različitih rGO/Ni kompozita na bakru (CuGONi). Brojevi označavaju vreme trajanja elektrolize u rastvoru za niklovanje.

Pored očekivane razlike u potencijalima na kojima počinje izdvajanje vodonika na čistom i niklovanom bakru, kao i izostanka katalitičke aktivnosti za čisti rGO (nije prikazano na slici), evidentna je i razlika u potencijalima izdvajanja vodonika za uzorke sa niklom deponovanim na grafen-oksidadom modifikovanoj bakarnoj

površini (CuGONi). Obzirom da je potencijal na kojem je vršeno niklovanje ( $-1,2$  V prema Ag/AgCl) dovoljan za ireverzibilnu redukciju grafen oksida (poglavlje 4), kao i da je njegova masa na supstratu pre niklovanja svaki put bila  $50 \mu\text{g}$ , povećanjem vremena elektrolize povećavana je masa nikla na elektrodi, a time i odnos Ni/rGO. Za tako pripremljene uzorke, nadnapon izdvajanja vodonika se smanjivao sa povećanjem vremena niklovanja, odnosno sa povećanjem odnosa Ni/rGO, pri čemu je najveća katalitička aktivnost registrovana za uzorke koji su niklovan 60 i 100 sekundi (CuGONi 60 i CuGONi 100 – izostavljen sa slike 5.1 radi preglednosti; videti sliku 5.3). Pri daljem povećanju vremena niklovanja dolazi do postepenog pada katalitičke aktivnosti, što je vidljivo na voltamogramima snimljenim za uzorke niklovane 150 (CuGONi 150) i 200 sekundi (CuGONi 200) i približavanja aktivnosti za HER niklovanom bakru (CuNi). Međutim, posmatrajući gustine struje izmene dobijene za ove materijale (tabela 5.2), vidi se da uzorak niklovan 150 sekundi pokazuje najveću vrednost. Takođe, ovaj uzorak pokazuje i najveću apsolutnu vrednost Tafelovog nagiba (tabela 5.2). Ova promena trenda se može očekivati i sasvim intuitivno, obzirom da dužim elektroliziranjem dolazi do potpunog prekrivanja grafenskog materijala niklom, što je potvrđenom SEM i EDX analizom (slike 5.5 – 5.10). Još jedna interesantna karakteristika voltamogramima snimljenog za HER na Ni/rGO kompozitima je pojava redukcionog talasa pre početka evolucije vodonika, koji najverovatnije potiče od redukcije hidroksidnih vrsta nikla. Ovde je, međutim, potrebno primetiti da do pojave navedenog talasa ne dolazi na čistoj niklenoj površini, kao ni na uzorku Ni/rGO sa najmanjom količinom nikla (CuGONi 10).

**Tabela 5.2.** Gustine struje izmene i katodne Tafelove konstante za izdvajanje vodonika na ispitivanim površinama

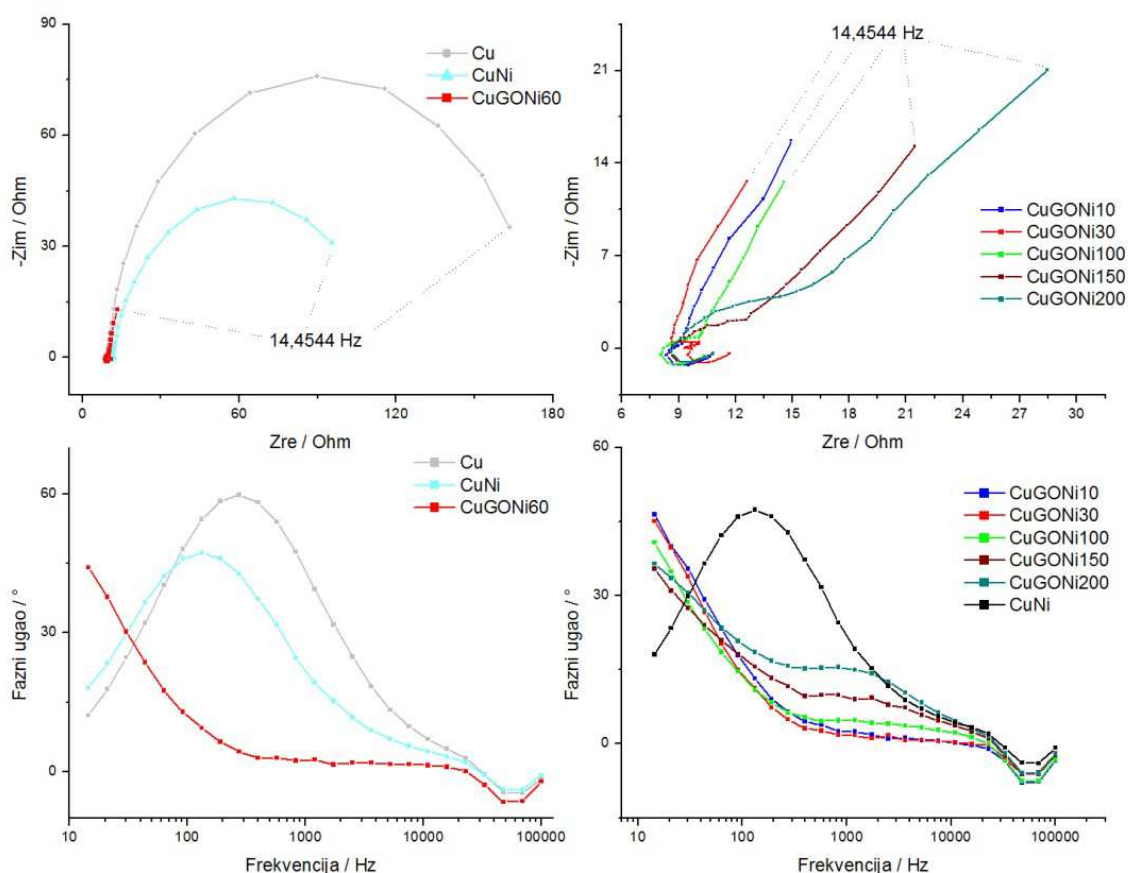
Uzorak	$b_k / \text{mV dek}^{-1}$	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$
CuGONi 10	-131,4	$3,35 \times 10^{-9}$
CuGONi 30	-161,8	$1,68 \times 10^{-7}$
CuGONi 60	-186,6	$1,00 \times 10^{-6}$
CuGONi 100	-199,4	$3,09 \times 10^{-6}$
CuGONi 150	-207,4	$4,07 \times 10^{-6}$
CuGONi 200	-200,7	$3,56 \times 10^{-6}$
CuNi	-140,0	$7,74 \times 10^{-9}$

Iz vrednosti gustine struje izmene, prikazanih u tabeli 5.2, evidentno je da redukovani grafen-oksidi značajno poboljšavaju katalitička svojstva nikla. Pored toga, visoke vrednosti Tafelovog nagiba isključuju Tafelov stupanj kao ograničavajući korak u ukupnoj brzini reakcije, iako je neophodno napomenuti da određene vrednosti Tafelovih nagiba izlaze iz teorijskih okvira za HER ( $-30$  do  $-120$  mV dec<sup>-1</sup>).

Isti trendovi opaženi su i na impedansnim spektrima snimljenim pri gustini struje od  $1 \text{ A dm}^{-2}$ , prikazanim na slici 5.2, pri čemu za uzorke sa redukovanim grafen-oksidi dolazi do značajne promene izgleda Nyquistovog dijagrama iz dobro definisanog polukruga za reakciju na Cu i Ni, do oblika koji se može opisati slabo definisanim visokofrekventnim polukrugom i pojavom Warburgove impedanse pri nižim frekvencijama za uzorke koji sadrže redukovani grafen-oksidi. Uočeno ponašanje upućuje na mogućnost da difuzija postaje ograničavajući korak u ukupnoj brzini procesa. Taj zaključak, međutim, treba uzeti sa oprezom s obzirom da se u alkalnim rastvorima na katodi redukuje H<sub>2</sub>O, čime se otvara pitanje vrste koja svojom difuzijom ograničava brzinu, ali i gde bi mogla da se odigrava difuzija koja je spori stupanj procesa (elektrolit ili porozna struktura elektrode). Za razliku od voltometrije i vrednosti gustina struje izmene, najniže vrednosti impedanse za najmanju merenu frekvenciju ( $14,4544 \text{ Hz}$ ) su dobijene za uzorak CuGONi 30.

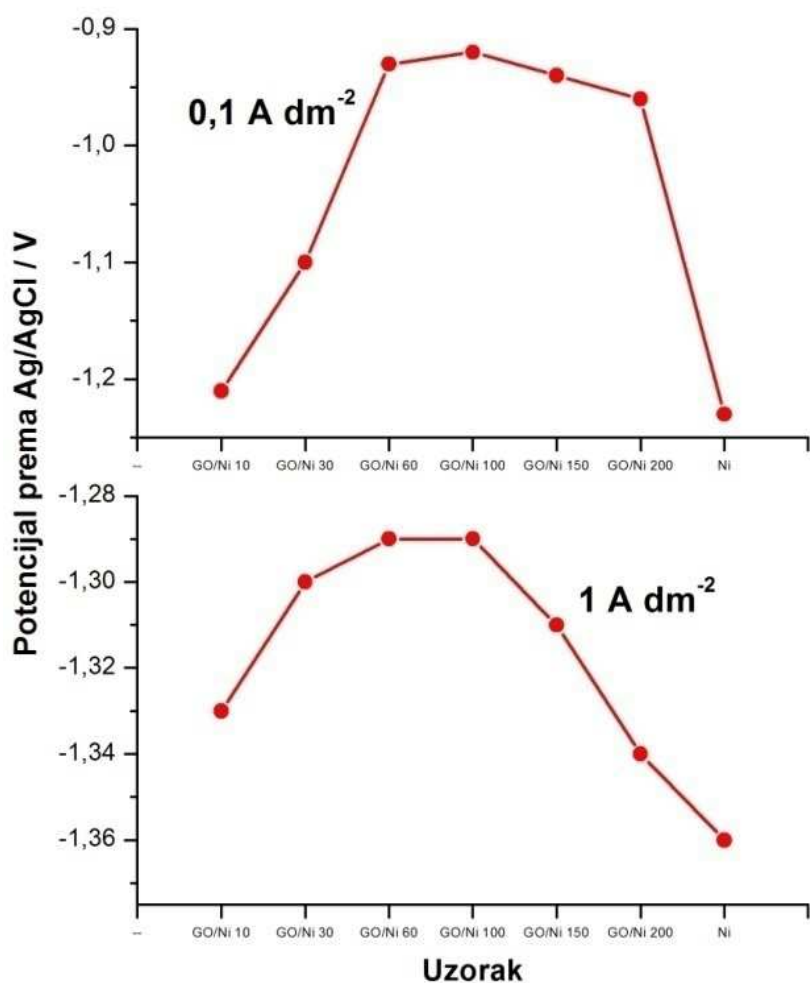
Slika 5.3 prikazuje potencijal elektrode pri dve različite gustine struje izdvajanja vodonika ( $1$  i  $0,1 \text{ A dm}^{-2}$ ), dobijene iz voltamograma prikazanih na slici 5.1. Da bi se održala zadana gustina struje, uzorcima sa grafen oksidom niklovanim 60 i 100 sekundi potreban je najmanji nadnapon. Verovatan uzrok niže aktivnosti uzoraka elektroliziranih 10 i 30 sekundi je nedovoljna raspoloživa površina nikla, dok se pad aktivnosti za uzorke CuGONi 150 i CuGONi 200 može pripisati debljini niklene prevlake, čime je otežan kontakt redukovanog grafen-oksida i adsorbovanih atoma vodonika.





**Slika 5.2.** Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za evoluciju vodonika u  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$  pri gustini struje od  $1 \text{ A dm}^{-2}$  za čisti bakar (Cu), niklovani bakar (CuNi) i Ni/rGO kompozite na bakarnom supstratu (CuGONi) sa različitim vremenima depozicije Ni (izraženim u sekundama).

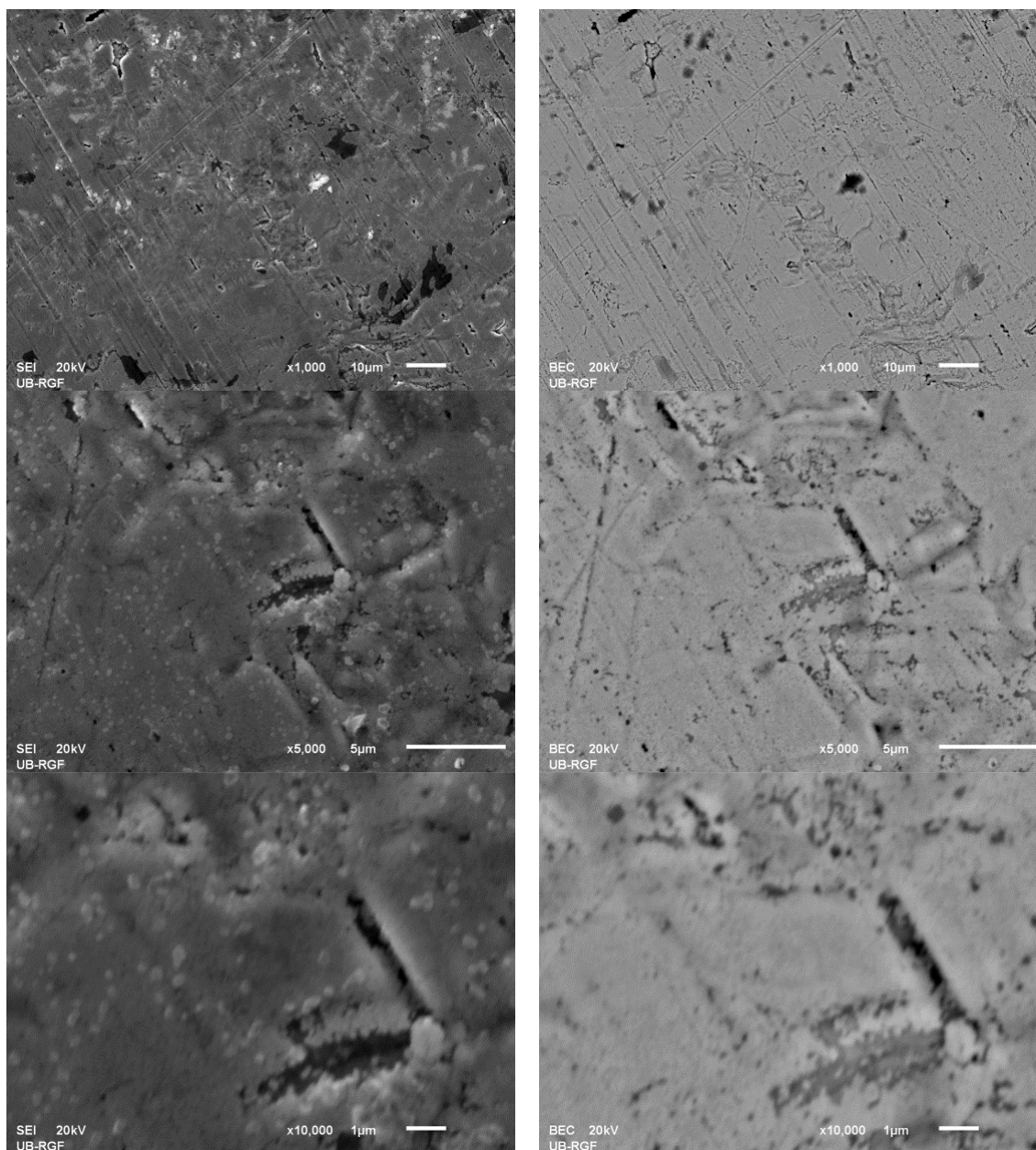
Sve na navedene metode ukazuju da u početku postoji trend porasta katalitičke aktivnosti sa porastom vremena niklovanja, nako čega sledi pad aktivnosti za duža vremena niklovanja. Međutim, posmatrajući vrednosti nadnapona pri konačnim strujama, vrednosti gustina struje izmene i Tafelovih nagiba, kao i impedansne spektre ne može se jednosmisleno reći koji je uzorak najaktivniji. Ipak sa sigurnošću se može tvrditi da postoji optimalno vreme niklovanja koje daje maksimalnu katalitičku aktivnost Ni/rGO kompozita.



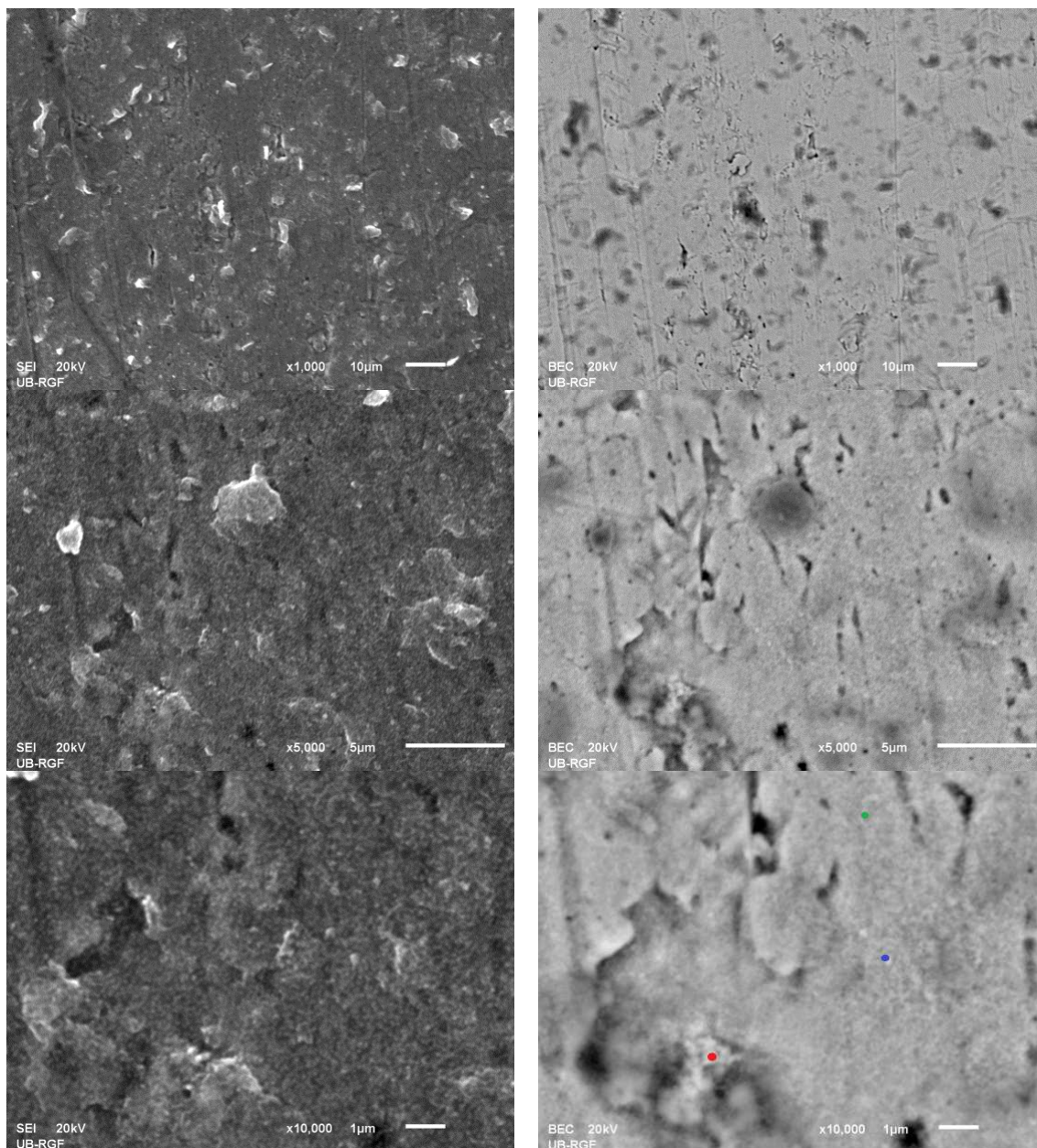
**Slika 5.3.** Zavisnost potencijala izdvajanja vodonika pri 0,1 i 1 A dm<sup>-2</sup> od vremena niklovanja.

SEM mikrografije svih ispitivanih površina, snimljeni u modu sekundarnih i povratno rasejanih elektrona su prikazani na slikama 5.4-5.10. Na slikama dobijenim kotrarasejanim elektronima obeležene su pozicije na kojima je vršena EDX analiza, a ispod slika je prikazan elementarni sastav za pojedine lokacije. Obzirom da je kao supstrat korišćen bakar, u svim analizama je detektovano njegovo prisustvo ali je izostavljeno iz prikaza sastava. Slika 5.4. prikazuje mikrografije površine uzorka CuNi, na kojima se može uočiti uniformni sloj nikla sa malim delovima bakarne površine koja nije niklovana. Obzirom da u ovim uzorcima nema grafenskog materijala, EDX analiza, koja za njih ovde nije prikazana, je ukazala na prisustvo nikla i bakra. Na slikama 5.5-5.10 je primetno postepeno formiranje nikla na redukovanom grafen-oksidu, pri čemu dolazi do

izražaja formiranje granuliranih niklenih agregata. EDX analize jasno ukazuju na postepeno prekrivanje redukovanog grafen-oksida niklom, pri čemu se generalno veći udeo nikla opaža na granulama, dok je udeo ugljenika veći na ravnim površinama. Neuniformna raspodela niklene prevlake je posledica neuniformne raspodele grafen-oksida pre redukcije, kao i brze depozicije nikla.



**Slika 5.4.** SEM mikrografije niklene prevlake na bakarnom supstratu dobijene elektrolizom tokom 30 sekundi pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona. Tamna područja predstavljaju bakarnu površinu koja nije niklovana.

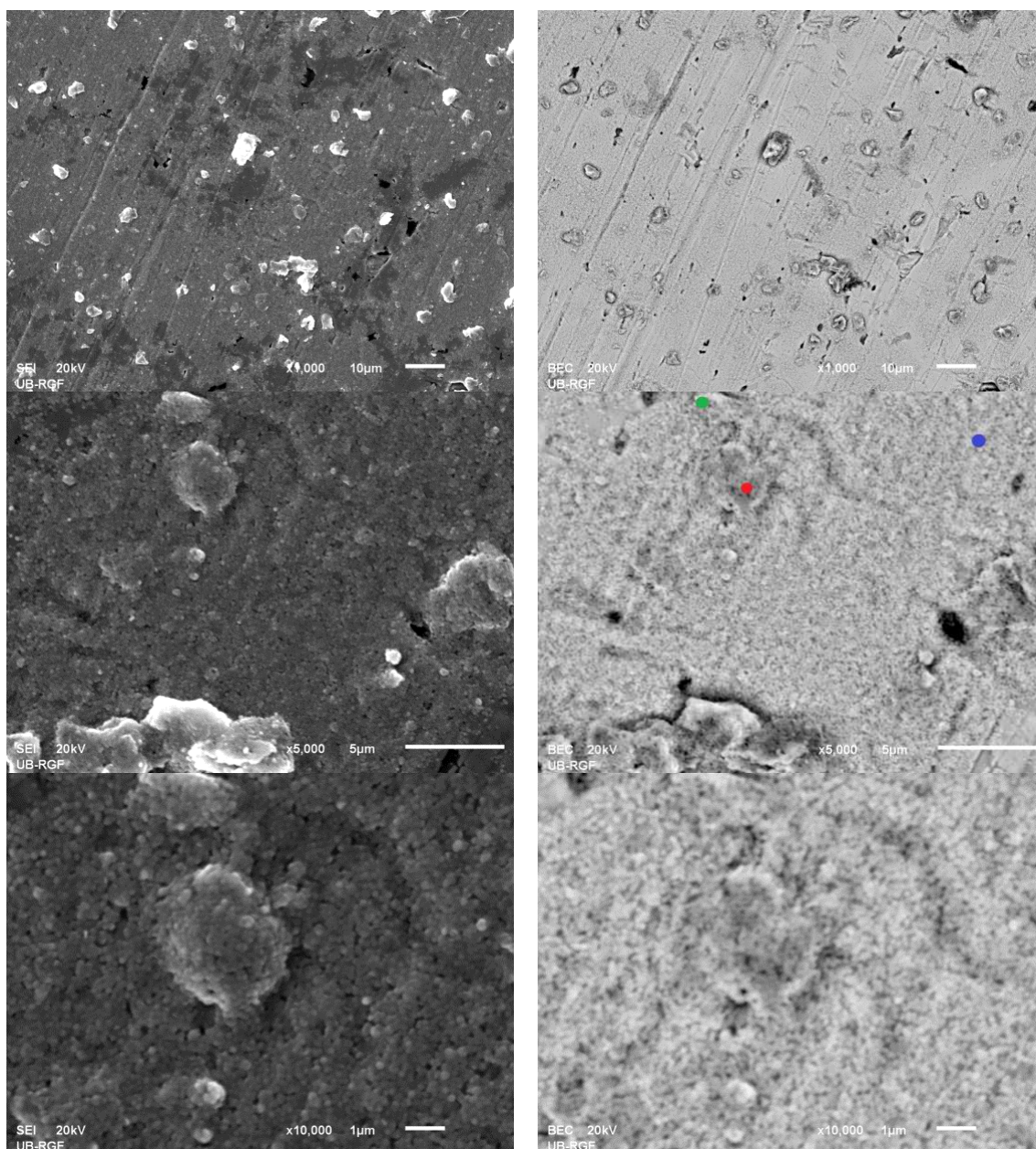


**Slika 5.5.** SEM mikrografije uzorka CuGONi 10 pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona.

Maseni sastav prema EDX spektru (oznake na mikrografiji sa uvećanjem  $\times 10000$ ):

- 30,89 % C; 16,61 % O; 52,50 % Ni
- 32,63 % C; 17,49 % O; 49,88 % Ni
- 32,34 % C; 20,40 % O; 47,27 % Ni

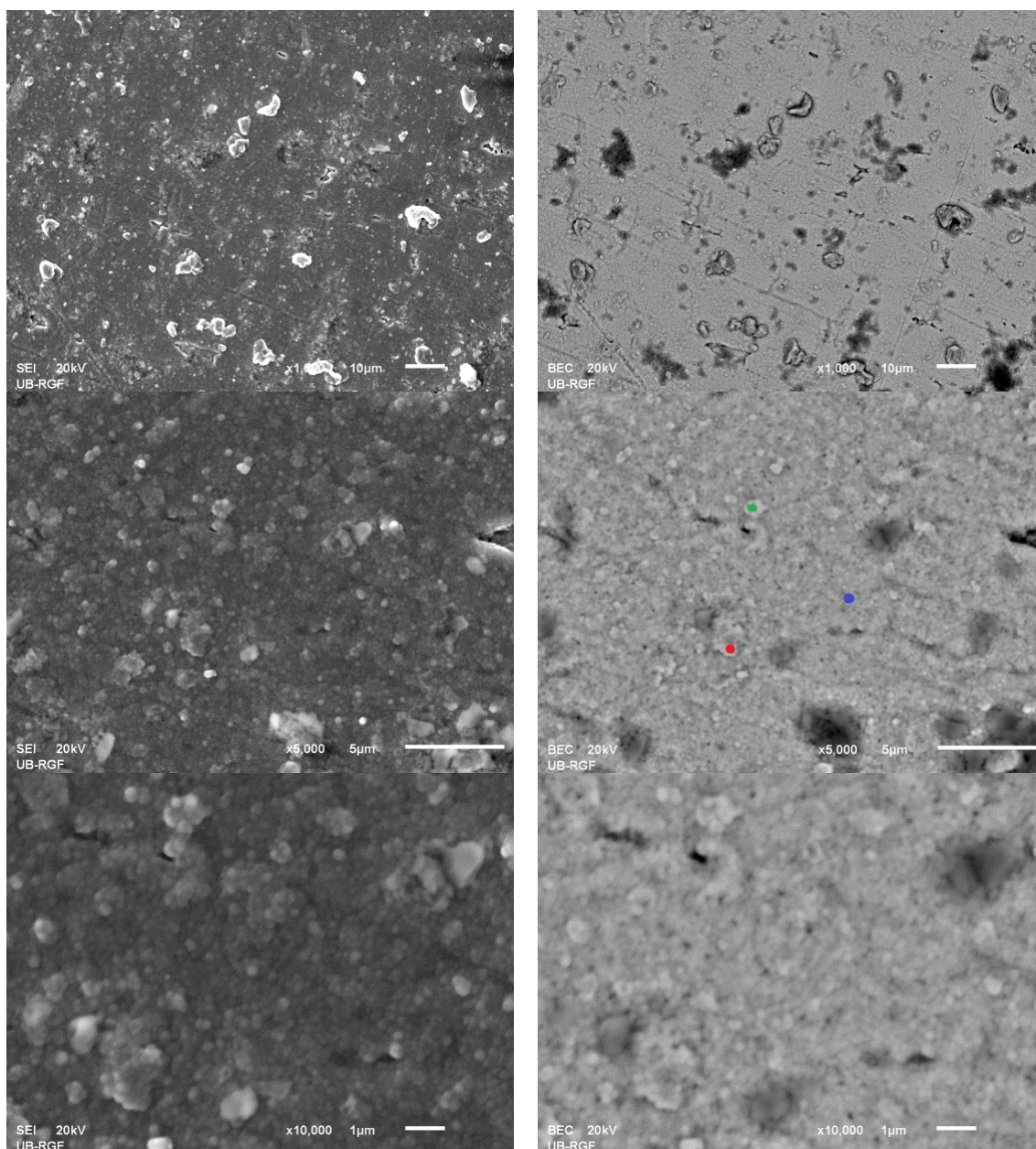




**Slika 5.6.** SEM mikrografije uzorka CuGONi 30 pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona.

Maseni sastav prema EDX spektru (oznake na mikrografiji sa uvećanjem  $\times 5000$ ):

- 8,75 % C; 7,27 % O; 83,98 % Ni
- 12,75 % C; 6,64 % O; 80,61 % Ni
- 10,04 % C; 6,57 % O; 83,38 % Ni

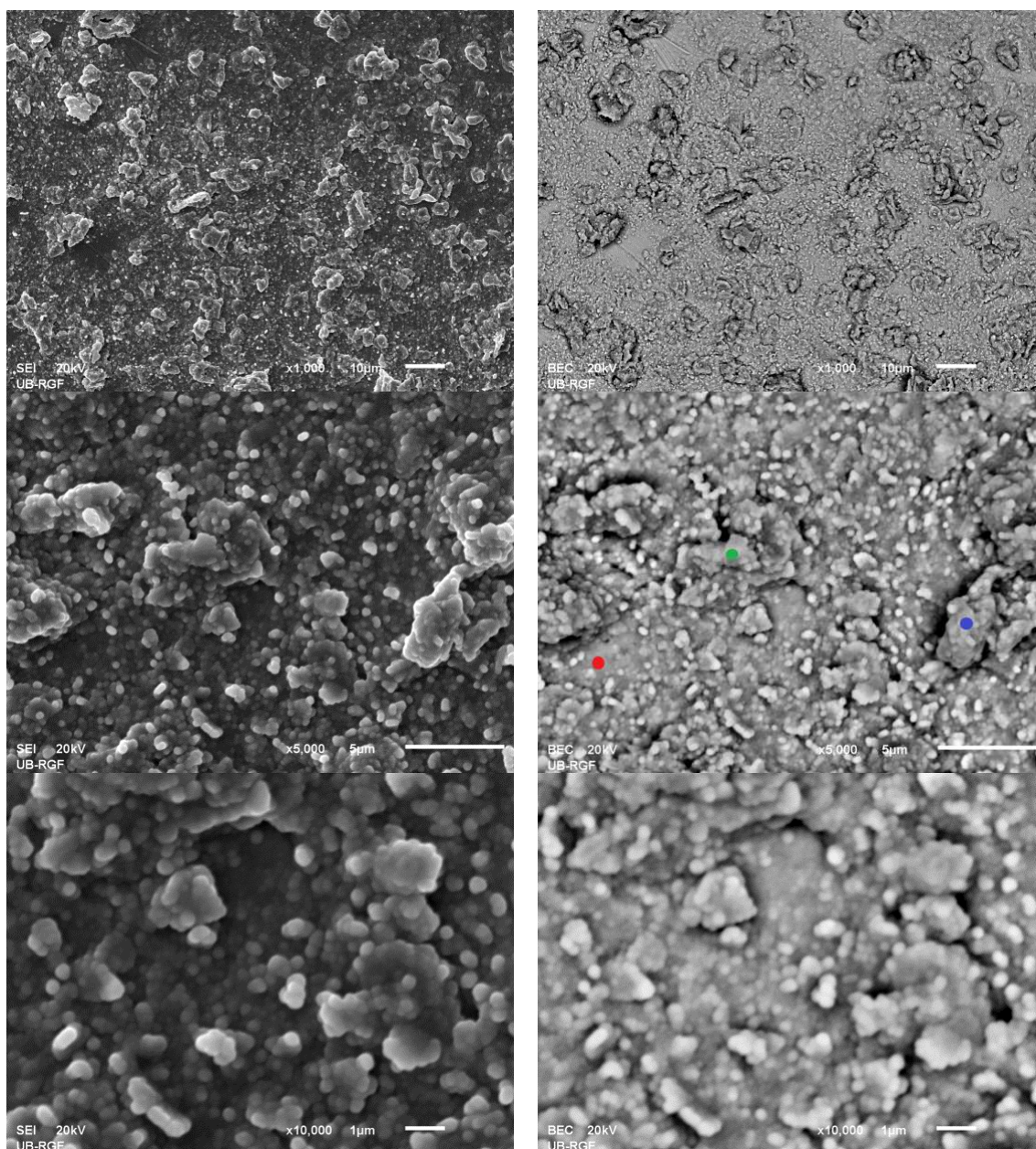


**Slika 5.7.** SEM mikrografije uzorka CuGONi 60 pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona.

Maseni sastav prema EDX spektru (oznake na mikrografiji sa uvećanjem  $\times 5000$ ):

- 7,13 % C; 4,41 % O; 88,45 % Ni
- 9,70 % C; 3,39 % O; 86,90 % Ni
- 11,08 % C; 3,06 % O; 85,85 % Ni

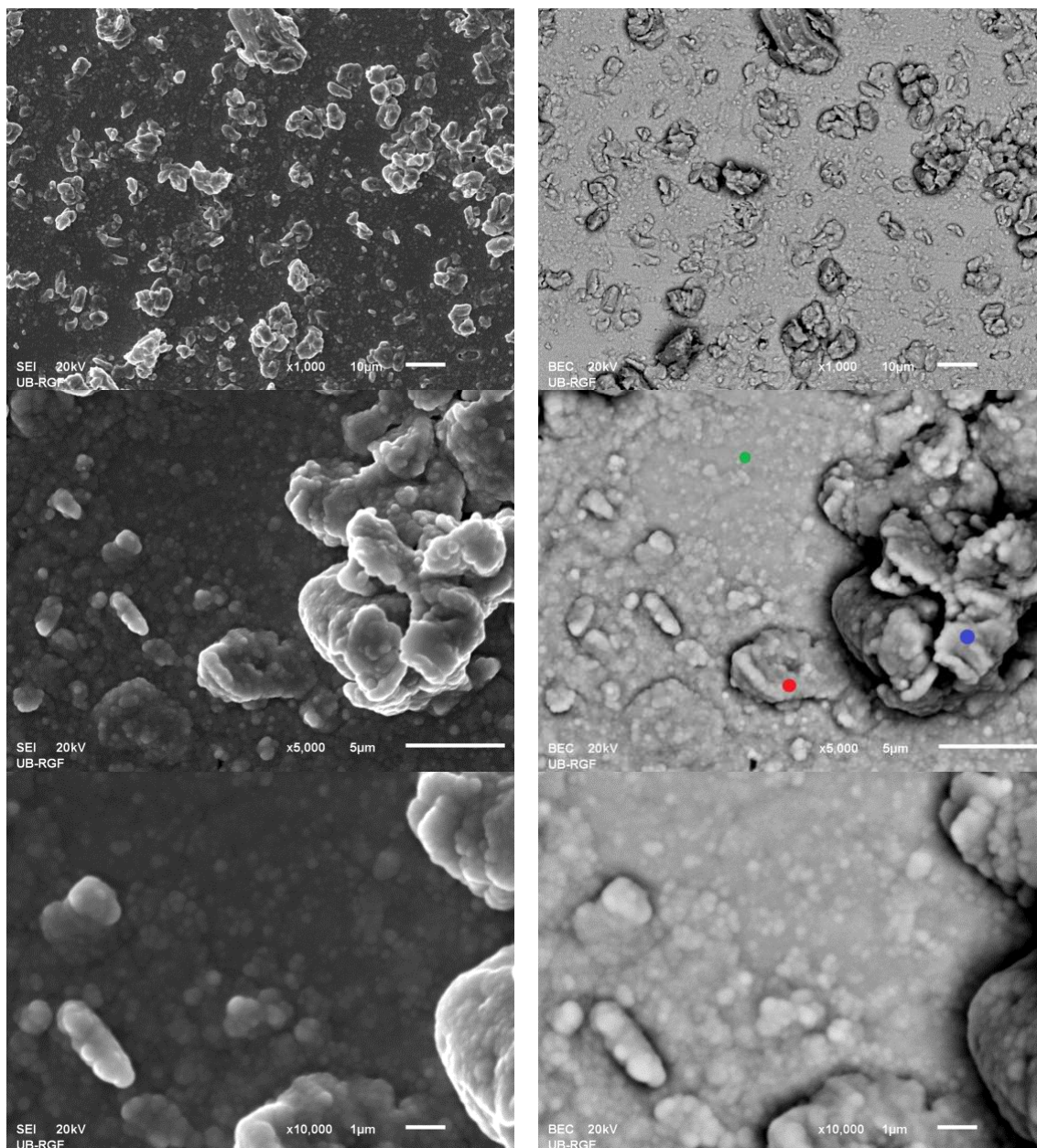




**Slika 5.8.** SEM mikrografije uzorka CuGONi 100 pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona.

Maseni sastav prema EDX spektru (oznake na mikrografiji sa uvećanjem  $\times 5000$ ):

- 8,90 % C; 2,11 % O; 88,99 % Ni
- 3,93 % C; 2,38 % O; 93,68 % Ni
- 4,42 % C; 1,68 % O; 93,90 % Ni

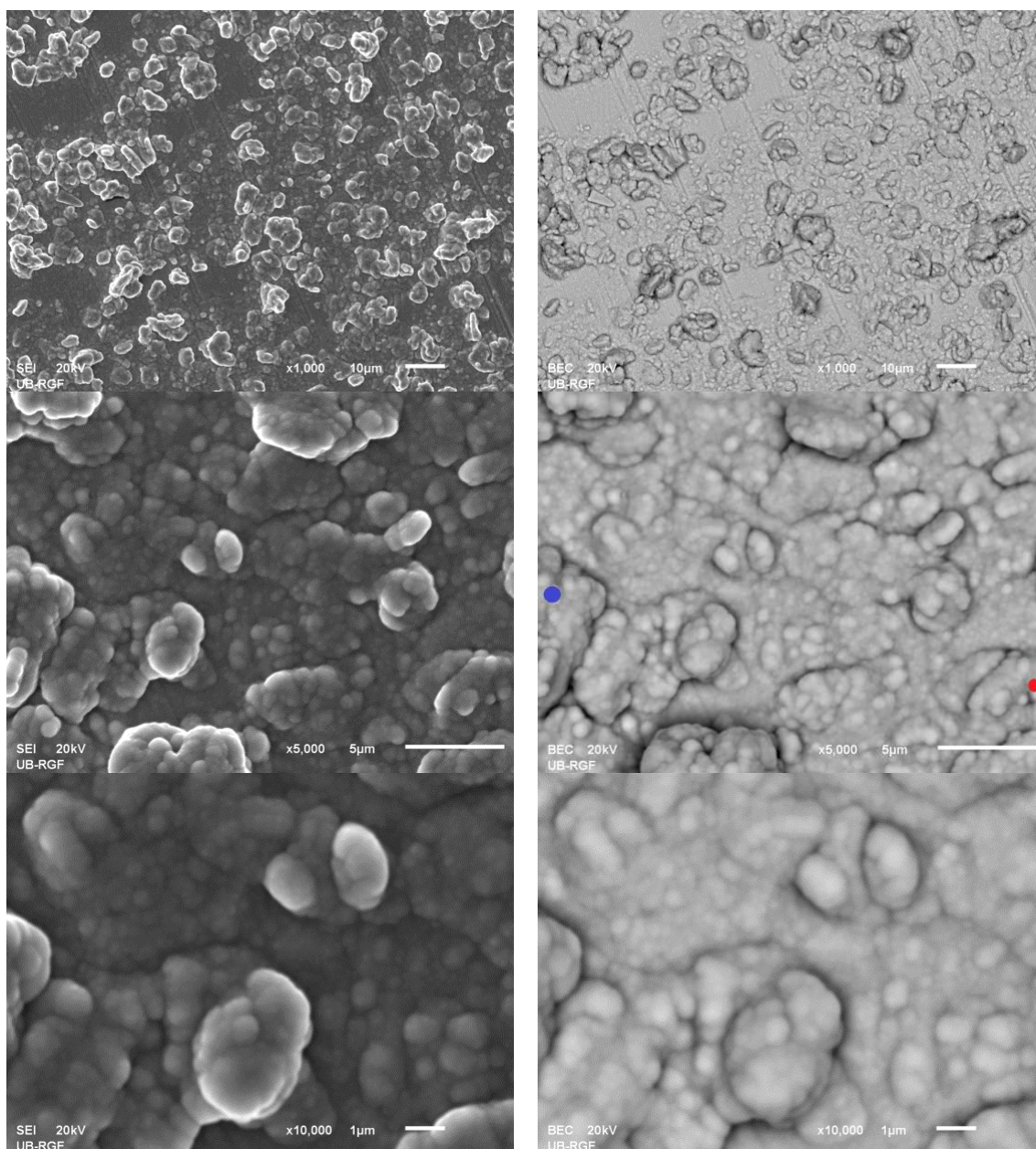


**Slika 5.9.** SEM mikrografije uzorka CuGONi 150 pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona.

Maseni sastav prema EDX spektru (oznake na mikrografiji sa uvećanjem  $\times 5000$ ):

- 3,43 % C; 1,03 % O; 95,54 % Ni
- 3,38 % C; 0,84 % O; 95,78 % Ni
- 7,46 % C; 1,95 % O; 90,59 % Ni



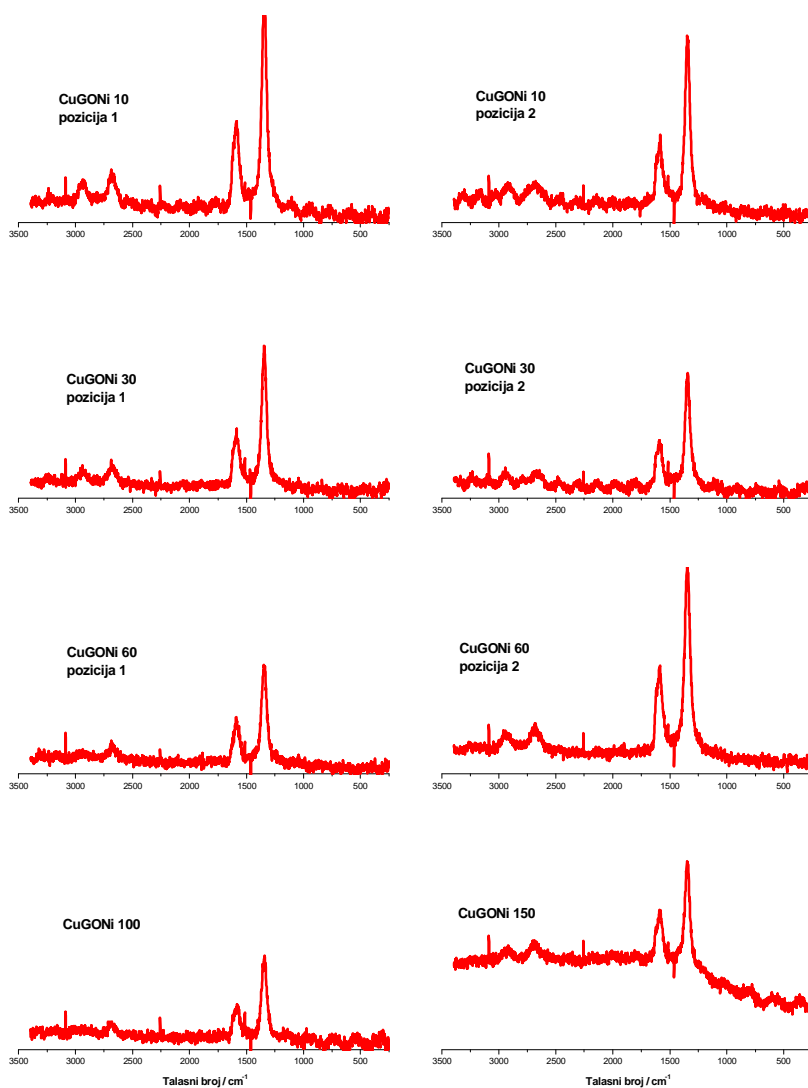


**Slika 5.10.** SEM mikrografije uzorka CuGONi 200 pri različitim uvećanjima. Levo: mikrografije u modu sekundarnih elektrona; desno: mikrografije u modu povratno rasejanih elektrona.

Maseni sastav prema EDX spektru (oznake na mikrografiji sa uvećanjem  $\times 5000$ ):

- 2,89 % C; 0,53 % O; 96,59 % Ni
- 5,87 % C; 0,60 % O; 93,53 % Ni

Na slici 5.11 prikazani su ramanski spektri ispitivanih uzoraka, pri čemu su za CuGONi 10, 30 i 60 mereni na dve odabrane lokacije na površini. Radi poređenja intenziteta traka, svi spektri su prikazani sa istom skalom osa intenziteta.



**Slika 5.11.** Ramanski spektri površina sa Ni/rGO. Za uzorke niklovane 10, 30 i 60 sekundi prikazana su po dva spektra, snimljena na dve različite lokacije na površini. Spektar za uzorak niklovani 200 sekundi nije snimljen zbog slabog intenziteta.

Iako je pad intenziteta primetan, što je očekivana posledica prekrivanja redukovano grafen-oksida, čak i pri dužim vremenima niklovanja može da se registruje njegov značajan signal. U tabeli 5.3 sumirani su parametri ramanskih spektara, na osnovu kojih se može zaključiti da prolongirano niklovanje pri konstantnom potencijalu ne utiče na položaj D i G-trake ali dovodi do pada odnosa njihovih intenziteta, što upućuje na smanjenje udela defekata u redukovanom grafenu. Ovo na prvi pogled može da bude u suprotnosti sa eksperimentalno registrovanim porastom odnosa  $I_D/I_G$  sa prolongiranom redukcijom (poglavlje 4). Kao jedno od objašnjenja ovakvog trenda može se pretpostaviti mogućnost da je u površini niklovanih uzoraka znatno manji udeo slobodnih ivičnih ravni grafenskog sloja, u odnosu na bazalne ravni, tj. da je veća mogućnost da kristalizacija započne na defektima, i time ih potpuno zakloni slojem nikla.

**Tabela 5.3.** Parametri ramanskih spektara površina rGO/Ni

Uzorak	$\bar{\nu}_D / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_G / \text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
<b>CuGONi 10, pozicija 1</b>	1346	1591	2,2593
<b>CuGONi 10, pozicija 2</b>	1349	1586	2,1334
<b>CuGONi 30, pozicija 1</b>	1345	1586	2,1892
<b>CuGONi 30, pozicija 2</b>	1341	1589	2,1608
<b>CuGONi 60, pozicija 1</b>	1348	1591	1,9202
<b>CuGONi 60, pozicija 2</b>	1348	1587	1,9645
<b>CuGONi 100</b>	1341	1581	1,8369
<b>CuGONi 150</b>	1349	1591	1,3473

Prethodna diskusija upućuje na značajno poboljšanje katalitičkih svojstava nikla u prisustvu redukovano grafen-oksida. Prema nedavno objavljenoj studiji [179], isti, eksperimentom opaženi, trend je objašnjen pojavom efekta spillovera vodonika, u kojem se vodonikov atom razelektrisan na niklenoj fazi prebacuje na redukovani grafen-oksid, na kojem se rekombinuje u molekulu. U istom radu dati su i eksperimentalni rezultati koji potvrđuju promotorski efekat redukovano grafen-oksida, pri čemu su odgovornost za tu pojavu autori pripisali modifikaciji

reaktivnosti bazalne ravni usled prisustva kiseoničnih grupa. Međutim, sistem ispitivan u [179] bio je fundamentalno drugačiji nego u ovom radu s obzirom da je rGO elektrohemijski deponovan na niklenu penu, a u ovom radu je Ni deponovan na grafen-oksidi koji se istovremeno redukuje. Ispitivani grafen u ref. [179] je imao iste vrste kiseoničnih grupa kao i industrijski grafen ispitivan u sklopu ove teze. Međutim, iako je isti efekat registrovan i za industrijski grafen, depozicija nikla preko tog materijala nije bila reproducibilna, pre svega zbog slabe adhezije i nemogućnosti uniformnog nanošenja na bakarni supstrat. Takođe, ispitani su i kompoziti nikla sa grafenskim nanopločicama, pri čemu nije bilo značajnog poboljšanja katalitičkih svojstava. Ovo navodi na zaključak da je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa na bazalnoj ravni ključno za promotorski efekat materijala na bazi grafena za reakciju izdvajanja vodonika na niklu.

## 6. ZAKLJUČAK

U sklopu ove disertacije urađeno je detaljno ispitivanje kapacitivnih svojstava tri grafenska materijala koja se značajno razlikuju po specifičnoj površini i sadržaju i vrsti kiseoničnih grupa. Elektrohemijским ispitivanjem ustanovljeni su generalni trendovi promene kapacitivnosti, promene udela kapacitivnosti i retencije kapacitivnosti u zavisnosti od količine i vrste kiseoničnih grupa kao i jona elektrolita. Za sve materijale je pokazano da kapacitivnost zavisi od katjona prisutnog u neutralnom vodenom elektrolitu i da ista raste pri promeni katjona od  $\text{Li}^+$ , preko  $\text{Na}^+$  do  $\text{K}^+$ , pri čemu je razlika izraženija pri većim brzinama polarizacije. Na osnovu linearnih veza između merene kapacitivnosti i brzine polarizacije procenjene su kapacitivnosti pri beskonačno sporom i beskonačno brzom pražnjenju kondenzatora, na osnovu čega su procenjeni doprinosi sporih i brzih procesa u ukupnoj merenoj kapacitivnosti. Navedena opažanja su korelisana sa rezultatima DFT proračuna, na osnovu kojih je zaključeno da pseudofaradejske reakcije u stabilnim grafenskim strukturama sa kiseoničnim grupama imaju značajan doprinos ukupnoj kapacitivnosti, preko specifičnih interakcija jona sa kiseoničnim grupama.

Uticao potencijala elektrohemijske redukcije grafen oksida na kapacitivne osobine je objašnjen kombinovanim efektima pseudokapaciteta i obnove  $\pi$  elektronskog sistema grafena, pri čemu je pokazana mogućnost jednostavne kontrole uslova za modifikaciju grafen-oksida. Pored toga, za grafen-oksid je registrovan efekat povećanja kapacitivnosti usled prolongiranog cikliranja u području kapacitivnih struja, pri čemu je pokazano da navedeni efekat zavisi od vrste katjona.

Registrovan je značajan promotorski efekat elektrohemijski redukovanog grafen-oksida prema katalitičkim svojstvima elektrodeponovanog nikla za reakciju izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini, koji je pripisan spillover efektu vodonika. Isti efekat nije primećen za materijal sa najmanjim sadržajem kiseonika i najmanjom površinom.

## 7. LITERATURA

1. G. Deutscher, *The Entropy Crisis*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2008.
2. A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat Nanotechnol* 8 (2013) 235
3. L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys Rep* 473 (2009) 51
4. S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chem Eng J* 251 (2014) 422
5. H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption, *Carbon* 46 (2008) 1544
6. P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat Mater* 7 (2008) 845
7. D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, third edition, McGraw-Hill 2002.
8. R. Parsons, The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments, *Chem Rev* 90 (1990) 813
9. S. Mentus, *Elektrohemija III izdanje*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008
10. C.H. Hamman, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Second, Completely Revised and Updated Edition, Wiley-VCH, 2007
11. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second edition, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
12. D.A.B. Iozzo, M. Tong, G. Wu, and E.P. Furlani, Numerical Analysis of Electric Double Layer Capacitors with Mesoporous Electrodes: Effects of Electrode and Electrolyte Properties, *J Phys Chem C* 119 (2015) 25235

13. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science* 313 (2006) 1760
14. J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory, *Angew Chem* 120 (2008) 3440
15. E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon* 44 (2006) 2498
16. J. Marañón Di Leo, J. Marañón, Hydration and diffusion of cations in nanopores, *J Mol Struct* 729 (2004) 53
17. M. Carrillo-Tripp, H. Saint-Martin, and I. Ortega-Blake, Minimalist Molecular Model for Nanopore Selectivity, *Phys Rev Lett* 93 (2004) 168104
18. G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen and D. Aurbach, Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions, *J Electrochem Soc* 147 (2000) 2486
19. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor, *J Am Chem Soc* 130 (2008) 2730
20. C. Merlet, B. Rotenberg, P.A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi & M. Salanne, On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes; *Nat Mater* 11 (2012) 306
21. C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P.A. Madden, B. Daffos, P.L. Taberna, P. Simon & M. Salanne, Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors; *Nat Commun* 4 (2013) 2701
22. K. Urita, N. Ide, K. Isobe, H. Furukawa and I. Moriguchi, Enhanced Electric Double-Layer Capacitance by Desolvation of Lithium Ions in Confined Nanospaces of Microporous Carbon, *ACS Nano* 8 (2014) 3614
23. D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G.Q. Lu and H.-M. Cheng, Mesopore-Aspect-Ratio Dependence of Ion Transport in Rodtype Ordered Mesoporous Carbon, *J Phys Chem C* 112 (2008) 9950
24. M.D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, R. Elazari, and D. Aurbach, Assessing the Solvation Numbers of Electrolytic Ions Confined in Carbon Nanopores under Dynamic Charging Conditions, *J Phys Chem Lett* 2 (2011) 120

25. C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P.-L. Taberna, P. Simon and M. Salanne, Confinement, Desolvation, And Electrosorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 12627
26. N. Jäckel, M. Rodner, A. Schreiber, J. Jeongwook, M. Zeiger, M. Aslan, D. Weingarth, V. Presser, Anomalous or regular capacitance? The influence of pore size dispersity on double-layer formation; *J Power Sources* 326 (2016) 660
27. T. Brousse, D. Bélanger, and J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J Electrochem Soc* 162 (2015) A5185
28. B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *J Power Sources* 66 (1997) 1
29. B.E. Conway, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage, *J Electrochem Soc* 138 (1991) 1539
30. L. L. Zhang, R. Zhoua and X.S. Zhao, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *J Mater Chem* 20 (2010) 5983
31. N.-L. Wu, Nanocrystalline oxide supercapacitors, *Mater Chem Phys* 75 (2002) 6
32. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, Crystalline MnO<sub>2</sub> as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors, *J Electrochem Soc* 153 (2006) A2171
33. H.Y. Lee, J. B. Goodenough, Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte, *J Solid State Chem* 144 (1999) 220
34. A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *J Power Sources* 47 (1994) 89
35. Laforgue, P. Simon, & J.-F. Fauvarque, Chemical synthesis and characterization of fluorinated polyphenylthiophenes: application to energy storage, *Synth Met* 123 (2001) 311
36. K. Naoi, S. Suematsu & A. Manago, Electrochemistry of Poly(1,5-diaminoanthraquinone) and Its Application in Electrochemical Capacitor Materials, *J Electrochem Soc* 147 (2000) 420



37. H.-L. Girard, H. Wang, A. L. d'Entremo, L. Pilon, Enhancing Faradaic Charge Storage Contribution in Hybrid Pseudocapacitors, *Electrochim Acta* 182 (2015) 639
38. L.-Z. Fan, S. Qiao, W. Song, M. Wu, X. He, X. Qu, Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors, *Electrochim Acta* 105 (2013) 299
39. Y.-H. Lee, K.-H. Chang and C.-C.g Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes *J Power Sources* 227 (2013) 300
40. M. Granovskii, I. Dincer, M.A. Rosen, Economic and environmental comparison of conventional, hybrid, electric and hydrogen fuel cell vehicles *J Power Sources* 159 (2006) 1186
41. P.V. Vergragt and D. van Noort, Sustainable technology development: The mobile hydrogen fuel cell, *Business Strategy and the Environment* 5 (1996) 168
42. R.M. Moore, K.H. Hauer, S. Ramaswamy, J.M. Cunningham, Energy utilization and efficiency analysis for hydrogen fuel cell vehicles, *J Power Sources* 159 (2006) 1214
43. Š. Miljanić, Some isotope aspects of a Hydrogen Energy Concept, *IPSI BgD Transactions* 7 (2011) 26
44. F. Safizadeha, E. Ghalia, G. Houlachib, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review, *Int J Hydrogen Energy* 40 (2015) 256
45. K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog Energ Combust* 36 (2010) 307
46. Y. Mao, J. Chen, H. Wang, P. Hu, Catalyst screening: Refinement of the origin of the volcano curve and its implication in heterogeneous catalysis, *Chinese J Catal* 36 (2015) 1596
47. E.H.L. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond *J Chem Technol Biotechnol* 82 (2007) 524
48. M.V. Putz, *Carbon Bonding and Structures - Advances in Physics and Chemistry*, Springer, 2011.

49. B. Rand, S.P. Appleyard, M.F. Yardim, Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance, Nato Science Series, 2001.
50. F. Beguin, E. Frackowiak, Carbons for Electrochemical Storage and Conversion systems, CRC Press, 2009.
51. V. Petkov, A. Timmons, J. Camardese and Y. Ren, Li insertion in ball-milled graphitic carbon studied by total x-ray diffraction, J Phys: Condens Matter 23 (2011) 435003
52. S. Goripartia, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R.P. Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, J Power Sources 257 (2014) 421
53. M. Inaba, Negative Electrodes: Graphite in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol 5 (2013) 198
54. K.R. Kganyago and P.E. Ngoepe, Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite  $\text{LiC}_6$ , Phys Rev B 68 (2003) 205111
55. G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, S. Mentus, One-dimensional nitrogen-containing carbon nanostructures, Prog Mater Sci 69 (2015) 61
56. Y. Li, M. van Zijll, S. Chiang and N. Pan, KOH modified graphene nanosheets for supercapacitor electrodes, J Power Sources 196 (2011) 6003
57. W. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, C. Li, H. Peng, J. Zhang, Z. Liu, L. Dai and G. Shi, The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet, Sci Rep 3 (2013) 2248
58. D. Krepel and O. Hod, Lithium adsorption on armchair graphene nanoribbons, Surf Sci 605 (2011) 1633
59. M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, Carbon materials for electrochemical capacitors, J Power Sources 195 (2010) 7880
60. P. Simon, Y. Gogotsi, Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems, Acc Chem Res 46 (2013) 1094
61. I. López-Corral, E. Germán, A. Juan, M.A. Volpe, and G.P. Brizuela, DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene, J Phys Chem C 115 (2011) 4315

62. E. Rangel, E. Sansores, Theoretical study of hydrogen adsorption on nitrogen doped graphene decorated with palladium clusters, *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 6558
63. I.A. Pašti, M. Leetmaa, N.V. Skorodumova, General principles for designing supported catalysts for hydrogen evolution reaction based on conceptual Kinetic Monte Carlo modeling, *Int J Hydrogen Energy* 41 (2016) 2526
64. W.C. Conner, J.L. Falconer, Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chem Rev* 95 (1995) 759
65. V.V. Rozanov and O.V. Krylov, Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis, *Russ Chem Rev* 66 (1997) 107
66. F. Rößner, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 2nd edition, 1 (2008) 1574
67. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev Mod Phys* 81 (2009) 109
68. A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects, *Science* 324 (2009) 1530
69. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater* 6 (2007) 183
70. S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat Nanotechnol* 4 (2009) 217
71. K.S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab & K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490 (2012) 192
72. A. Martín, A. Escarpa, Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry, *Trends Anal Chem* 56 (2014) 13
73. Casero, A.M. Parra-Alfambra, M.D. Petit-Domínguez, F. Pariente, E. Lorenzo, C. Alonso, Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Electrochem Commun* 20 (2012) 63
74. Bonanni, M. Pumera, High-resolution impedance spectroscopy for graphene characterization, *Electrochem Commun* 26 (2013) 52
75. F. Li, X. Jiang, J. Zhao, S. Zhang, Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications, *Nano Energy* 16 (2015) 488
76. G.K. Dimitrakakis, E. Tylianakis and G.E. Froudakis, Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage, *Nano Lett* 8 (2008) 3166

77. J. Landers, G.Yu. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 437 (2013) 3
78. G. Jeanmairet, N. Levy, M. Levesque, D. Borgis, Introduction to Classical Density Functional Theory by a Computational Experiment, *J Chem Educ* 91 (2014) 2112
79. D.W. Boukhvalov, DFT modeling of the covalent functionalization of graphene: from ideal to realistic models, *RSC Adv* 3 (2013) 7150
80. G. Shi, J. Liu, C. Wang, B. Song, Y. Tu, J. Hu & H. Fang, Ion Enrichment on the Hydrophobic Carbon-based Surface in Aqueous Salt Solutions due to Cation-p Interactions, *Sci Rep* 3 (2013) 3436
81. A.S. Dobrota, I.A. Pašti and N.V. Skorodumova, Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries – a DFT point of view, *Electrochim Acta* 176 (2015) 1092
82. I.A. Pašti, S.V. Mentus, Teorijska hemija u katalizi i elektrohemiji, *Hem ind* 63 (2009) 535
83. F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges, *Electrochim Acta* 84 (2012) 3
84. 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
85. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, and A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc Natl Acad Sci USA* 102 (2005) 10451
86. W.S. Humers Jr, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J Am Chem Soc* 80 (1958) 1339
87. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Lett* 8 (2008) 3498
88. S. Gambhir, R. Jalili, D.L. Officer and G.G. Wallace, Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication, *NPG Asia Materials* 7 (2015) e186

89. R.S. Dey, H.A. Hjuler and Q. Chi, Approaching the theoretical capacitance of graphene through copper foam integrated three-dimensional graphene networks, *J Mater Chem A* 3 (2015) 6324
90. C. Zhu, T. Liu, F. Qian, T.Y.-J. Han, E.B. Duoss, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, and Y. Li, Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores, *Nano Lett* 16 (2016) 3448
91. J. Huang, J. Wang, C. Wang, H. Zhang, C. Lu, and J. Wang, Hierarchical Porous Graphene Carbon-Based Supercapacitors, *Chem Mater* 27 (2015) 21074
92. S. Mitani, M. Sathish, D. Rangappa, A. Unemoto, T. Tomai, I. Honma, Nanographene derived from carbon nanofiber and its application to electric double-layer capacitors, *Electrochim Acta* 68 (2012) 146
93. W. Song, X. Ji, W. Deng, Q. Chen, C. Shena and C.E. Banks, Graphene ultracapacitors: structural impacts, *Phys Chem Chem Phys* 15 (2013) 4799
94. P.V. Kumar, M. Bernardi, and J.C. Grossman, The Impact of Functionalization on the Stability, Work Function, and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide, *ACS Nano* 7 (2013) 1638
95. P. V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A. M. Belcher and J. C. Grossman, Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation, *Nat Chem* 6 (2014) 151
96. A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou and J. Hamilton., First-Principle Study of Hydroxyl Functional Groups on Pristine, Defected Graphene, and Graphene Epoxide, *J Phys Chem C* 114 (2010) 21625
97. W. Lee, S. Suzuki and M. Miyayama, Electrode properties of defect-introduced graphene sheets for electrochemical capacitors using aqueous electrolyte, *Electrochim Acta* 142 (2014) 240
98. Z. Lin, Y. Liu, Y. Yao, O.J. Hildreth, Z. Li, K. Moon and C.-P. Wong, Superior Capacitance of Functionalized Graphene, *J Phys Chem C* 115 (2011) 7120
99. B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao and Y. Yang , What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, *Energy Environ Sci* 4 (2011) 2826
100. M.M. Lounasvuori, M. Rosillo-Lopez, C. G. Salzmann, D.J. Caruana, K.B. Holt, The influence of acidic edge groups on the electrochemical performance of graphene nanoflakes, *J Electroanal Chem* 753 (2015) 28

101. S. Deheryan, D.J. Cott, P.W. Mertens, M. Heyns, P.M. Vereecken, Direct correlation between the measured electrochemical capacitance, wettability and surface functional groups of CarbonNanosheets, *Electrochim Acta* 132 (2014) 574
102. W. Deng, X. Ji, M. Gómez-Mingot, F. Lu, Q. Chen and C.E. Banks, Graphene electrochemical supercapacitors: the influence of oxygen functional groups, *Chem Commun* 48 (2012) 2770
103. X. Cui, R. Lv, R.U.R. Sagar, C. Liu, Z. Zhang, Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor, *Electrochim Acta* 169 (2015) 342
104. C.-Te Hsieh, S.-M. Hsu, J.-Y. Lin and H. Teng, Electrochemical Capacitors Based on Graphene Oxide Sheets Using Different Aqueous Electrolytes, *J Phys Chem C* 115 (2011) 12367
105. L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, and D. Aurbach, Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions, *J Phys Chem B* 105 (2001) 6880
106. B. Tansel, Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects, *Separ Purif n Technol* 86 (2012) 119
107. S. Farmanesh, B.G. Alamani and J.D. Rimer, Identifying alkali metal inhibitors of crystal growth: a selection criterion based on ion pair hydration energy, *Chem Commun* 51 (2015) 13964
108. S.H. Ha, Y.S. Jeong and Y.J. Lee, Free Standing Reduced Graphene Oxide Film Cathodes for Lithium Ion Batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 12295
109. L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution, *Electrochem Commun* 12 (2010) 1275
110. <http://www.acsmaterial.com> (pristupljeno 8. avgusta 2016)
111. <http://www.acsmaterial.com/product.asp?cid=97&id=119> (pristupljeno 8. avgusta 2016)
112. <http://acsmaterial.com/product.asp?cid=26&id=1178> (pristupljeno 8. avgusta 2016)

113. <http://acsmaterial.com/product.asp?cid=28&id=90> (pristupljeno 8. avgusta 2016)
114. U. Bogdanović, I. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, M. Mitrić, S.P. Ahrenkiel and V. Vodnik, Interfacial Synthesis of Gold–Polyaniline Nanocomposite and Its Electrocatalytic Application, *ACS Appl Mater Interfaces* 7 (2015) 28393
115. Y. Li, Y. Li, E. Zhu, T. McLouth, C.-Y. Chiu, X. Huang and Y Huang, Stabilization of High-Performance Oxygen Reduction Reaction Pt Electrocatalyst Supported on Reduced Graphene Oxide/Carbon Black Composite, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 12326
116. S.-M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani and R. Saraswathi, Recent Advancements in Electrode Materials for the High-performance Electrochemical Supercapacitors: A Review, *Int J Electrochem Sci* 9 (2014) 4072
117. J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865
118. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantumsimulations of materials, *J Phys Condens Matter* 21 (2009) 395502
119. C.Q. Sun, Y. Sun, Y.G. Nie, Y. Wang, J.S. Pan, G. Ouyang, L.K. Pan and Z. Sun, Coordination-Resolved C–C Bond Length and the C 1s Binding Energy of Carbon Allotropes and the Effective Atomic Coordination of the Few-Layer Graphene, *J Phys Chem C*, 113 (2009) 16464
120. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys Rev B*, 13 (1976) 5188
121. R.F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon (1990), Oxford, UK
122. G. Henkelman, A. Arnaldsson and H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput Mater Sci* 36 (2006) 354
123. S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J Comp Chem* 27 (2006) 1787

124. C. Fu, G. Zhao, H. Zhang and S. Li, Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Int J Electrochem Sci* 8 (2013) 6269
125. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek and I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J. Electron Spectrosc Relat Phenom* 195 (2014) 145
126. S. Gutić, A.S. Dobrota, N. Gavrilov, M. Baljzović, I.A. Pašti, S.V. Mentus, Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities, *Int J Electrochem Sci*, doi: 10.20964/2016.10.47
127. G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, N. Gavrilov, A. Janošević, S. Mentus, Carbonised polyaniline and polypyrrole: towards advanced nitrogen-containing carbon materials, *Chem Pap* 67 (2013) 781
128. U. Zielke, K.J. Huttinger and W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, *Carbon* 34 (1996) 983
129. D.M. Nevskaja, A. Santianes, V. Munoz and A. Guerrero-Ruiz, Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, *Carbon* 37 (1999) 1065
130. A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, and J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, *J Phys Chem C* 115 (2011) 17009
131. A.S. Dobrota, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljzović, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova and I.A. Pašti, Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in charge storage applications, *RSC Adv* 6 (2016) 57910
132. M.S. Goh and M. Pumera, Multilayer graphene nanoribbons exhibit larger capacitance than their few-layer and single-layer graphene counterparts, *Electrochem Commun* 12 (2010) 1375
133. M. Vujković, N. Gavrilov, I. Pašti, J. Krstić, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović and S. Mentus, Superior capacitive and electrocatalytic properties of carbonized nanostructured polyaniline upon a low-temperature hydrothermal treatment, *Carbon* 64 (2013) 472



134. N. Gavrilov, I.A. Pašti, M. Vujković, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović and S.V. Mentus, High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline, *Carbon* 50 (2010) 3915
135. A. Ambrosi, C. K. Chua, N.M. Latiff, A. Huiling Loo, C.H.A. Wong, A. Yong, S. Eng, A. Bonanni and M. Pumera, Graphene and its electrochemistry – an update, *Chem Soc Rev* 45 (2016) 2458
136. F. Beck, Graphite, carbonaceous materials and organic solids as active electrodes in metal-free batteries, in R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb and C.W. Tobias (Eds), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5, Wiley-VCH Verlag GmbH (2008)
137. C.-T. Hsieh and H. Teng, Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics, *Carbon* 40 (2002) 667
138. H.S. Moon, J.H. Lee, S. Kwon, I.T. Kim and S.G. Lee, Mechanisms of Na adsorption on graphene and graphene oxide: density functional theory approach, *Carbon Lett* 16 (2015) 116
139. T.-T. Jia, B.-Z. Sun, H.-X. Lin, Y. Li and W.-K. Chen, Binding of Hydroxyl and Epoxy Groups on Graphene: Insights from Density Functional Calculations, *Chin. J Struct Chem*, 32 (2013) 1475
140. R.J.W.E. Lahaye, H.K. Jeong, C.Y. Park and Y.H. Lee, Density functional theory study of graphite oxide for different oxidation levels, *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys*, 79 (2009) 125435
141. A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S.V. Mentus and N.V. Skorodumova, A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane, *Phys Chem Chem Phys*, 18 (2016) 6580
142. K.T. Chan, J.B. Neaton and M.L. Cohen, First-principles study of metal adatom adsorption on graphene, *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys*, 77 (2008) 235430
143. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 8th edn, 2005
144. T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura and M. Inagaki, Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors, *Carbon* 44 (2006) 2360

145. M.M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, Persistent electrochemical pillaring of graphene ensembles, *Electrochem Commun* 34 (2013) 189
146. M.M. Hantel, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, In-situ XRD and dilatometry investigation of the formation of pillared graphene via electrochemical activation of partially reduced graphite oxide, *Electrochim Acta* 134 (2014) 459
147. W.Z. Teo, M. Pumera, Graphene Oxides: Transformations in Natural Waters over a Period of Three Months, *ChemPlusChem* 79 (2014) 844
148. M. Zhou, Y. Wang, Y.M. Zhai, J.F. Zhai, W. Ren, F.A. Wang, S.J. Dong, Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films, *Chem–Eur J* 15 (2009) 6116
149. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski and R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem Soc Rev*, 39 (2010) 228
150. L.-Z. Fan, J.-L. Liu, R. Ud-Din, X. Yan, X. Qu, The effect of reduction time on the surface functional groups and supercapacitive performance of graphene nanosheets, *Carbon* 50 (2012) 3724
151. A. Ambrosi, M. Pumera, Precise Tuning of Surface Composition and Electron-Transfer Properties of Graphene Oxide Films through Electroreduction, *Chem Eur J* 19 (2013) 4748
152. C.S. Lim, A. Ambrosi, M. Pumera, Electrochemical tuning of oxygen-containing groups on graphene oxides: towards control of the performance for the analysis of biomarkers, *Phys Chem Chem Phys* 16 (2014) 12178
153. M.J. Lundie, S. Tomić and Ž. Šljivančanin, Ab initio study of structural and electronic properties of partially reduced graphene oxide, *Phys Scr T162* (2014) 014019 (4pp)
154. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, and R.B. Kaner, A Chemical Route to Graphene for Device Applications, *Nano Lett* 7 (2007) 3394
155. Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang and Y. Lin, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *J Mater Chem* 20 (2010) 743
156. H.-L. Guo, X.-F. Wang, Q.-Y. Qian, F.-B. Wang and X.-H. Xia, A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets, *ACS Nano* 3 (2009) 2653

157. J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions, *Electrochim Acta* 89 (2013) 84
158. M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth and D.R. MacFarlane, Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions, *Phys Chem Chem Phys* 13 (2011) 9187
159. J.A. Bennett, I.B. Agbere, M. Moesta, Complete Coating of Underlying Pt Electrodes by Electrochemical Reduction of Graphene Oxide, *Electrochim Acta* 188 (2016) 111
160. J. Yang, J. Chen, S. Yu, X. Yan, Q. Xue, Synthesis of a graphene nanosheet film with attached amorphous carbon nanoparticles by their simultaneous electrodeposition, *Carbon* 48 (2010) 2665
161. C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen, Direct Electrodeposition of Graphene Enabling the One-Step Synthesis of Graphene–Metal Nanocomposite Films, *Small* 7 (2011) 1203
162. A.Y.S.Eng, A. Ambrosi, C.K. Chua, F. Šaněk, Z. Sofer, M. Pumera, Unusual Inherent Electrochemistry of Graphene Oxides Prepared Using Permanganate Oxidants, *Chem Eur J* 19 (2013) 12673
163. A. Bonanni, A. Ambrosi, C.K. Chua, and M. Pumera, Oxidation Debris in Graphene Oxide Is Responsible for Its Inherent Electroactivity, *ACS Nano* 8 (2014) 4197
164. C.N. Hernández, M.B.G. García, D.H. Santos, M.A. Heras, A. Colina, P. Fanjul-Bolado, Aqueous UV–VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes, *Electrochem Commun* 64 (2016) 65
165. Y.-T. Kim, T. Mitani, Competitive effect of carbon nanotubes oxidation on aqueous EDLC performance: Balancing hydrophilicity and conductivity, *J Power Sources* 158 (2006) 1517
166. E.S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium, *Electrochim Acta* 199 (2016) 194
167. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558

168. M. Wall, The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness, Thermo Fisher Scientific Application Note 52252
169. D. Strmcnik, P.P. Lopes, B. Genorio, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.017>
170. W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes, *J Electrochem Soc* 157 (2010) B1529
171. E.A. Franceschini, G.I. Lacconi, H.R. Corti, Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: new insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis, *Electrochim Acta* 159 (2015) 210
172. S.S. Su, S. Perathoner, G. Centi, Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts, *Chem Rev* 113 (2013) 5782
173. D.W. Boukhvalov, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, Y.-W. Son, A Computational Investigation of the Catalytic Properties of Graphene Oxide: Exploring Mechanisms by using DFT Methods, *ChemCatChem* 4 (2012) 1844
174. X. Fan, G. Zhang and F. Zhang, Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 3023
175. J. Albero, H. Garcia, Doped graphenes in catalysis Review Article, *J Mol Catal A: Chem* 408 (2015) 296
176. I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, Theoretical studies in catalysis and electrocatalysis: from fundamental knowledge to catalyst design, *Reac Kinet Mech Cat* 115 (2015) 5
177. X. Xie, L. Lin, R.-Y. Liu, Y.-F. Jiang, Q. Zhu and A.-W. Xu, The synergistic effect of metallic molybdenum dioxide nanoparticle decorated graphene as an active electrocatalyst for an enhanced hydrogen evolution reaction, *J Mater Chem A* 3 (2015) 8055
178. Y.-G. Huang, H.-L. Fan, Z.K. Chen, C.B. Gu, M.X. Sun, H.Q. Wang, Q.Y. Li, The effect of graphene for the hydrogen evolution reaction in alkaline medium, *Int J Hydrogen Energy* 41 (2016) 3786
179. D. Chanda, J. Hnát, A.S. Dobrota, I.A. Pašti, M. Paidara and K. Bouzek, The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction, *Phys Chem Chem Phys* 17 (2015) 26864

## BIOGRAFIJA

Sanjin Gutić je rođen 20.09.1983. u Rogatici, BiH. Diplomski i postdiplomski (predbolonjski) studij hemije je završio na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Sarajevu, gdje je i zaposlen kao viši asistent za oblast Fizička hemija na Odsjeku za hemiju. Osim toga, učestvuje u nastavi na predmetu Fizička hemija na Odsjeku za prehrambene tehnologije Poljoprivredno-prehrambenog fakulteta Univerziteta u Sarajevu. Učestvuje u realizaciji nastave na predmetima koji spadaju u oblasti hemijske termodinamike, hemijske kinetike i elektrohemije na prvom (dodiplomski) i drugom (diplomski) ciklusu studija. Od 2012. godine je student Doktorskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Istraživački interes leži u poljima pohrane i konverzije energije, elektrodne kinetike, korozije, elektrokatalize i nauke o materijalima. Učestvovao je na više domaćih projekata a trenutno aktivno učestvuje na projektu razvoja prototipa litijum-jonske baterije za električno vozilo, koji finansira kompanija Prevent BH. Autor je jednog univerzitetskog udžbenika (Praktikum fizikalne hemije – I dio) i nekoliko stručnih i naučnih radova.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани Сањин Гутић

број индекса 2012/0314

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена материјала на бази графена у

електрокатализи и складиштењу енергије

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 12. септембра 2016.



---

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сањин Гутић

Број индекса 2012/0314

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Примена материјала на бази графена у електрокатализи и  
складиштењу енергије

Ментор др Игор Пашти, ванредни професор

Потписани Сањин Гутић

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 12. септембра 2016.



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Примена материјала на бази графена у

електрокатализи и складиштењу енергије

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 следећој страници).

Потпис докторанда

У Београду, 12. септембра 2016.





1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.