

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ivona Krošl, Ivana Peran i Gabrijela Radić

Odabir uvjeta redukcije grafenova oksida s ciljem dobivanja grafena za
primjenu
u superkondenzatorima i poluvodičkim diodama

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Marijane Kraljić Roković i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

Popis simbola i kratica

Simboli:

δ_{SC} - debljina sloja prostornog naboja, nm

Δm - promjena mase, g

A - površina elektrode, m²

C - kapacitet kondenzatora, F

c - koncentracije, mol dm⁻³

C_{dl} - kapacitet dvosloja, F

C_s - specifični kapacitet, F g⁻¹

C_{SC} - kapacitet sloja prostornog naboja, F

d - udaljenosti između elektroda, nm

E – energija, J

e – naboj elektrona, 1,602x10⁻¹⁹ C

E - potencijal, V

E_{fb} - potencijal ravnih vrpci, V

E_g – energija zabranjene zone, J

E_{kon} - konačni potencijal, V

$E_{poč}$ - početni potencijal, V

F - Faradayeva konstanta, 9,649*10⁴ C mol⁻¹

I - jakost struje, A

k – Boltzmanova konstanta, 1,38x10⁻²³ J K⁻¹

m - masa, g

M - molarna masa, g mol⁻¹

P – snaga, W

Q - naboj, C

R – otpor, Ω

T - temperatura, $^{\circ}\text{C}$

t – vrijeme, s

U - napon kondenzatora, V

W – energija pohranjena u superkondenzatoru, J

z - broj elektrona

Z – impedancija, Ω

Δm - promjena mase, g

ϵ_0 - permitivnosti vakuuma, F m^{-1}

ϵ_r - permitivnosti dielektrika

κ - vodljivost, S m^{-1}

μ – pokretljivost nosioca naboja, s^{-1}

v - brzina promjene potencijala, V s^{-1}

ρ - otpornost, $\Omega \text{ cm}$

φ – fazni kut, $^{\circ}$

Kratice:

CV – ciklička voltometrija

CVD – Chemical vapour deposition

DFT - teorija funkcionalne gustoće

EDLC - elektrokemijski dvoslojni kondenzator

EIS – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

GO – grafenov oksid

HRTEM - transmisijski mikroskop visoke rezolucije

NMP – N-metil pirilidon

Pt – platina

rGO – *reducirani grafenov oksid*

SEM - skenirajuća elektronska mikroskopija

XPS - rendgenska fotoelektronska spektroskopija

ZKE – zasićena kalomel elektroda

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Grafen i grafenov oksid	2
2.1.1. Grafen	2
2.1.2. Grafenov oksid.....	2
2.1.3. Dobivanje grafena iz grafita kemijskom sintezom	3
2.2. METODE REDUKCIJE GRAFENOVA OKSIDA	4
2.2.1. Termalna redukcija	4
2.2.1.1. Temperiranje	4
2.2.1.2. Mikrovalna i foto redukcija.....	4
2.2.2. Kemijska redukcija	5
2.2.2.1. Hidrazin.....	5
2.2.2.2. Natrij bor tetrahidrid	5
2.2.2.3. Askorbinska kiselina.....	5
2.2.2.4. Jodovodična kiselina.....	6
2.3. REDUKCIJSKI MEHANIZAM.....	7
2.3.1. Termalna deoksigenacija	7
2.3.2. Kemijska deoksigenacija	9
2.4. PRIMJENA GRAFENA.....	9
2.4.1. Primjena grafena kod superkondenzatora	9
2.4.2. Upotreba grafena kod poluvodičkih dioda	11
2.5. ELEKTRIČNA VODLJIVOST	11
2.5.1. Poluvodiči	12
2.5.1.1. Energetski nivoi u poluvodičima	12
2.5.1.2. <i>n i p</i> – tip poluvodiča.....	13

2.5.1.3. Stvaranje <i>pn</i> spoja	14
2.6. ELEKTRIČNA PROVODNOST GRAFENA	16
2.7. DOPIRANJE GRAFENA.....	16
2.7.1. Općenito o defektima i nečistoćama	16
2.7.2. Općenito o dopiranju	17
2.7.3. Sinteza N-dopiranog grafena	20
2.7.4. Svojstva N-dopiranog grafena	22
2.8. METODE KARAKTERIZACIJE	23
2.8.1. Ciklička voltometrija.....	23
2.8.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	27
2.8.3. Mjerenje vodljivosti metodom četiri točke	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	32
3.1. Kemikalije	32
3.2. Kemijska priprava grafena.....	32
3.3. Aparatura za provođenje elektrokemijskih ispitivanja	35
3.4. Priprema elektroda.....	37
3.5. Ispitivanje elektrokemijske provodnosti uzoraka grafena	37
3.6. Ispitivanje svojstava grafena termogravimetrijskom analizom	38
3.7. Ispitivanje svojstava grafena Ramanovog spektroskopijom.....	39
3.8. Ispitivanje svojstava grafena rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS metoda)	39
4. REZULTATI.....	40
4.1. Ciklička voltometrija	40
4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	46

4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija kod 0 V	46
4.2.2.Mott Schotky analiza	48
4.3. Ramanova spektroskopija.....	49
4.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS metoda).....	51
4.5. Termogravimetrijska analiza	53
4.6. Električna provodnost.....	54
5. RASPRAVA.....	56
6. ZAKLJUČAK	62
7. ZAHVALE	63
8. POPIS LITERATURE	64
9. SAŽETAK.....	67
10. SUMMARY	68
11. ŽIVOTOPIS	69

1. UVOD

Grafen je najjednostavniji oblik grafitne strukture, odnosno to je monosloj ugljika koji pripada novoj generaciji ugljikovih materijala, sastavljenih isključivo od konjugiranih sp^2 ugljikovih atoma raspoređenih u strukturi saća. Bitne karakteristike grafena su dobra električna vodljivost, visoka mehanička čvrstoća, visoka toplinska vodljivost, velika specifična površina, te izrazita optička transparentnost. Navedena svojstva osiguravaju mu primjenu u raznim područjima poput senzora, u izvorima energije, kod vodljivih zaslona te kod kompozitnih filmova. Međutim, sve ove karakteristike za navedeni materijal mogu se koristiti u praksi isključivo ukoliko je dosegnuta široka proizvodnja grafena visoke kvalitete. Stoga se kontinuirano provode istraživanja u kojima se pokušava unaprijediti postupak dobivanja grafena.

Prilikom dobivanja grafena kemijskim ili elektrokemijskim putem prvi korak je oksidacija i raslojavanje grafita pri čemu nastaje grafenov oksid (GO). Produkt dobiven na ovaj način je tanak film grafenske strukture koji sadrži razne kisikove funkcionalne skupine kovalentno vezane na svoju bazu i rubove. Za razliku od grafena, GO zbog prisutnosti defekata unutar strukture materijala ima smanjenu električnu vodljivost, ali se odlikuje dobrom topivošću u vodenom mediju. Procesom redukcije GO je moguće prevesti u grafen. Ova metoda uključuje više koraka pri čemu se iz grafita dobiva (GO) koji se naknadno reducira u grafen (rGO). Postupak redukcije je najzahtjevniji dio procesa, a najčešće korišteni reducensi su natrij borhidrid ili hidrazin hidrat.

Svrha ovog rada je bila prirediti grafen (rGO) redukcijom grafenova oksida (GO) te ispitati njegova elektrokemijska i strukturna svojstva. Određivanje kapacitivnih svojstava može ukazati na kvalitetu dobivenog rGO što je bitno za njegovu primjenu u superkondenzatorima. Svrha ovog rada je također bila utvrditi je li u procesu redukcije došlo do stvaranja defekata u strukturi grafena i dopiranja grafena atomima dušika čime se otvara zabranjena energetska zona i mogućnost korištenja ovih materijala u poluvodičkim diodama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAFEN I GRAFENOV OKSID

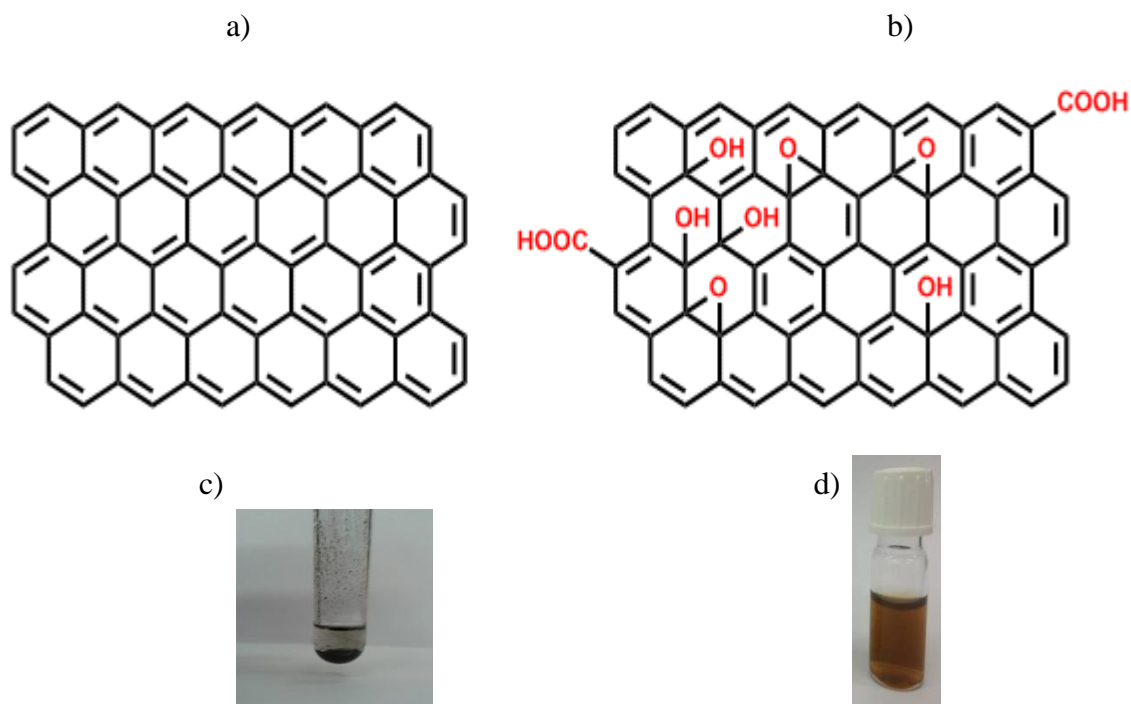
2.1.1. GRAFEN

Grafen je monosloj grafita kojeg sačinjava mreža ugljikovih atoma povezana u strukturu pčelinjeg saća, koji odlično provodi toplinu i elektricitet u dvije dimenzije. Unutar grafita postoje slabe interakcije među grafenskim slojevima koje omogućuju klizanje monoslojeva jednog preko drugog, no unatoč tome, veoma je teško iz grafita izolirati zasebne slojeve. Razvijeni niz metoda koje to omogućavaju i trenutno se intenzivno provode istraživanja sa svrhom unapređenja postupaka koji su razvijeni u dosadašnjem istraživanju. Jedan od problema koji se javlja kod kemijskog postupka dobivanja grafena iz grafita je tendenciju stvaranja aglomerata ili čak težnja ponovnom slaganju u grafitnu strukturu kroz van der Waalsove interakcije. Sprječavanje aglomeracije ima veliki značaj za masovnu proizvodnju i svojstva grafena, koja najbolje dolaze do izražaja tek kod individualnih listova grafena. Agregacija se može spriječiti dodatkom druge molekule ili polimera na listove, no prisustvo nepoznatog stabilizatora je većinom nepoželjno. [1,5,6]

Iznimna svojstva grafena, kao što su njegova vodljivost, gustoća ili čvrstoća pronalaze mu put u raznim primjenama i sadržajima kao što su elektronika, baterije, senzori, visokofrekventni tranzistori, fotonaponske ćelije, te superkondenzatori. [1,3,4,5,6]

2.1.2. GRAFENOV OKSID

Glavni intermedijar između grafita i grafena je grafenov oksid (GO) nastao izlaganjem grafit oksida ultrazvuku u vodenom mediju. GO je tanak film grafenske strukture koji sadrži razne kisikove funkcionalne skupine kovalentno vezane na svoju bazu i rubove poput epoksidne (C-O-C), hidroksidne (C-OH), karbonilne (C=O), karboksilne (COOH), i laktonske, čija prisutnost omogućava topivost GO u vodi i organskim otapalima. Zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina sp^3 hibridizirane strukture grafen oksid smatra izolatorom. [2, 3,6]



Slika 2.1. a) Struktura grafena i b) struktura grafenova oksida c) uzorak grafena dobiven nakon redukcije GO i d) otopina GO

2.1.3. DOBIVANJE GRAFENA IZ GRAFITA KEMIJSKOM SINTEZOM

Grafenske je moguće prirediti različitim metodama od kojih su najznačajnije mehaničko cjepanje grafita, epitaksijalni rast, organska sinteza iz nižih ugljikovodika, kemijsko raslojavanje grafita i elektrokemijske metode sinteze. [5]

Kemijska pretvorba grafita u GO postaje važan način proizvodnje velikih količina pojedinačnih listova baziranih na grafenu. Grafitni oksid je uglavnom sintetiziran oksidacijom grafita što uključuje koncentriranu sumpornu kiselinu, dušičnu kiselinu i kalijeva permanganata temeljeno na Hummers metodi. Važno je napomenuti da iako grafitni oksid i GO dijele slična kemijska svojstva (tj. površinu funkcionalne skupine), njihove strukture su različite. GO je jednoslojni materijal proizveden raslojavanjem grafit oksida. [7]

2.2. METODE REDUKCIJE GRAFENOVOG OKSIDA

2.2.1. TERMALNA REDUKCIJA

2.2.1.1. TEMPERIRANJE

Grafenov oksid (GO) se može reducirati pri visokim temperaturama (> 2000 °C/min) u vakumu, inertnoj ili reducirajućoj atmosferi. U samim počecima istraživanja grafena, naglo zagrijavanje je korišteno za raslojavanje grafitnog oksida u grafen. Porast temperature dovodi do toga da se funkcionalne skupine koje sadrže kisik vezane za ravninu ugljika razlažu pri čemu nastaju plinoviti produkti koji dovode do povećanja tlaka između slojeva grafitovog oksida. Mehanizam zaslužan za raslojavanje je nagla ekspanzija CO ili CO₂ plinova koji se razvijaju u prostoru između listova grafena tijekom zagrijavanja grafitovog oksida.

U samom procesu nije dobiven grafenov oksid (GO) već grafen, što znači da tijekom naglog zagrijavanja osim raslojavanja grafitovog oksida dolazi i do redukcije listova GO. Iako je navedeni proces redukcije izrazito učinkovit njegov nedostatak su male dimenzije dobivenog grafena i naborani listovi, te odvijanje procesa kod visoke temperature što nije ekonomski uvijek isplativo.

U procesu temperiranja se osim kisika uklanja i ugljik što dovodi do strukturnih defekata u grafenu. Kao posljedica toga dobiveni grafen pokazuje električnu provodnost od $10\text{-}23$ S cm⁻¹ što je znatno niže u odnosu na vrijednost koju pokazuje savršena grafenska struktura. [8]

2.2.1.2. MIKROVALNA I FOTO REDUKCIJA

Kao alternativa temperiranju pojavile su se još dvije metode redukcije, a to su mikrovalna i foto redukcija. Prednost mikrovalne redukcije je ravnomjerno i brzo zagrijavanje uzorka unutar 1 minute pri čemu se pri atmosferskim uvjetima može dobiti reducirani oblik grafenovog oksida (rGo). Foto redukcija slojeva grafen oksida može se izvesti jednim bljeskom ksenon lampe. Foto energija emitirana bljeskom izbliza (< 2 mm) osigurava devet puta više energije nego zagrijavanje GO kod 100 °C što je dovoljno za iniciranje deoksigenacije i postizanje visokog stupnja redukcije GO. Kod ovih postupaka dobiva se grafen električne provodnosti od $10\text{-}250$ S cm⁻¹. [8]

2.2.2. KEMIJSKA REDUKCIJA

Proces redukcije je moguće provesti korištenjem kemijskih reagensa koji reagiraju s GO. U većini slučajeva redukcija se provodi kod sobne ili blago povišene temperature. Iz tog razloga nije neophodna posebna aparatura i atmosfera poput one kod termalne redukcije. Stoga je ova metoda pogodna za postupke masovne proizvodnje grafena. [8]

2.2.2.1. HIDRAZIN

Redukcija grafitovog oksida hidrazinom koristila se i prije otkrića grafena, te je nakon otkrića brzo prihvaćen kao pogodan postupak za redukciju GO. Redukcija se postiže dodatkom tekućeg reagensa vodenoj disperziji GO. Ovaj postupak rezultira nano slojevima grafena sklonim aglomeraciji zbog povećanja hidrofobnosti uzorka. Dobiven je crni električki provodljiv prah (rGo) kojeg karakterizira električna provodnost 99,6 S/cm. Radi poboljšanja primjene, pokušalo se reducirati GO zadržavajući koloidalno stanje u vodi dodatkom sredstava za disperziju ili amonijaka radi promjene naboja rGO slojeva. [8]

2.2.2.2. NATRIJ BOR TETRAHIDRID (NaBH₄)

NaBH₄ je snažno redukcijsko sredstvo koje se također koristi za redukciju GO, no nažalost pokazuje reaktivnost s vodom, koja je u većini slučajeva otapalo za raslojavanje i disperziju GO. Iako polako hidrolizira s vodom, njegovo kinetičko djelovanje u procesu razlaganja vode je dovoljno sporo tako da svježe pripremljena otopina djelotvorno reducira GO. Najdjelotvornije reducira C=O grupe, a ima nizak učinak reduciranja epoksi grupa i karboksilnih kiselina dok alkoholne grupe zaostaju nakon redukcije. Da bi se postigao veći stupanj redukcije u kombinaciji s ovim postupkom preporuča se tretman koncentriranom sumpornom kiselinom (98%) pri 180 °C nakon redukcije sa NaBH₄. Provodnost rGO nakon redukcije je oko 16,6 S/cm. [8]

2.2.2.3. ASKORBINSKA KISELINA

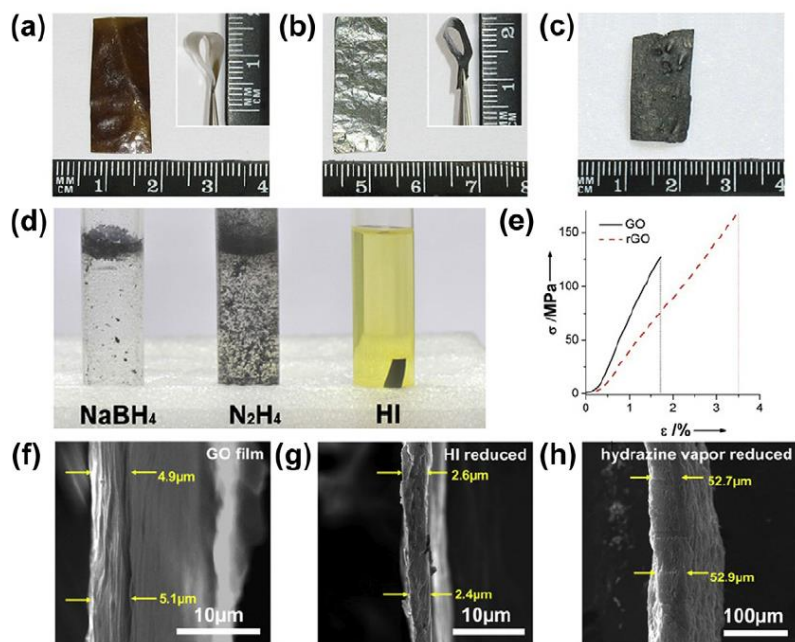
Askorbinska kiselina ili vitamin C je novi reagens za redukciju GO. Smatra se idealnom zamjenom za hidrazin. Otkriveno je da se redukcijom pomoću vitamina C može očekivati vodljivost oko 77 S/cm što je usporedivo sa vodljivošću rGO dobivenog hidrazinom. Također

vitamin C nije toksičan kao hidrazin i ima veću kemijsku stabilnost u vodi za razliku od NaBH_4 . Nadalje, redukcija u koloidnom stanju ne dovodi do agregacije rGO slojeva kao što je slučaj sa redukcijom hidrazinom. [8]

2.2.2.4. JODOVODIČNA KISELINA

Istraživanja su pokazala da se uz korištenjem jodovodične kiseline može reducirati GO pri čemu se dobiva produkt električne provodnosti 300 S cm^{-1} što je puno veća vrijednost u odnosu na ostale metode redukcije. Redukcija se provodi pri sobnoj temperaturi, a GO koji se reducira može biti otopljen ili u krutom stanju. Uz to filmovi GO koji su reducirani na ovaj način pokazuju bolju savitljivost u odnosu na filmove reducirane NaBH_4 ili hidrazin hidratom.

Ostali reducensi koji se koriste u procesu redukcije GO su hidroksilamin, urea, tiourea te vruće alkalne otopine.[8]



Slika 2.2.2. Prikaz listova grafena (a) prije i (b-d) poslije kemijske redukcije različitim reagensima, (e) dijagram naprezanja GO i rGO, SEM prikazi listova GO (f) prije i (g,h) poslije redukcije (g) s HI i (h) hidrazinom

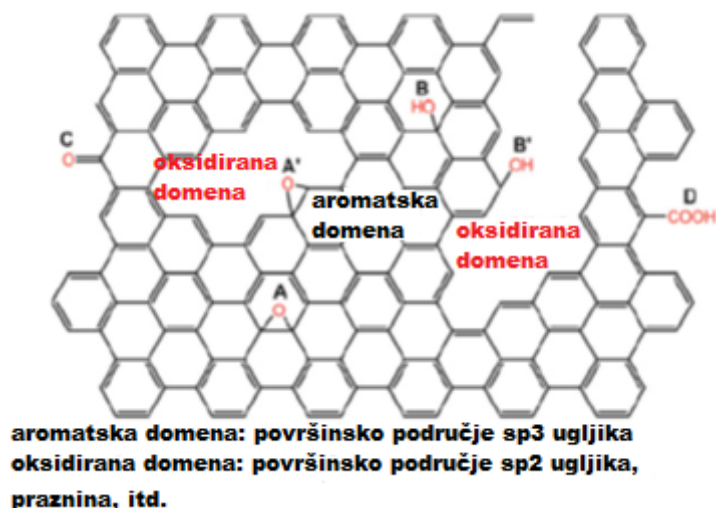
2.3. REDUKCIJSKI MEHANIZAM

Glavni ciljevi redukcije grafen oksida su eliminacija funkcionalnih grupa i uklanjanje strukturnih nedostataka. Pri uklanjanju funkcionalnih grupa također treba voditi računa mogu li se uopće ukloniti funkcionalne grupe koje sadrže kisik i mogu li se područja nakon uklanjanja funkcionalnih grupa obnoviti.

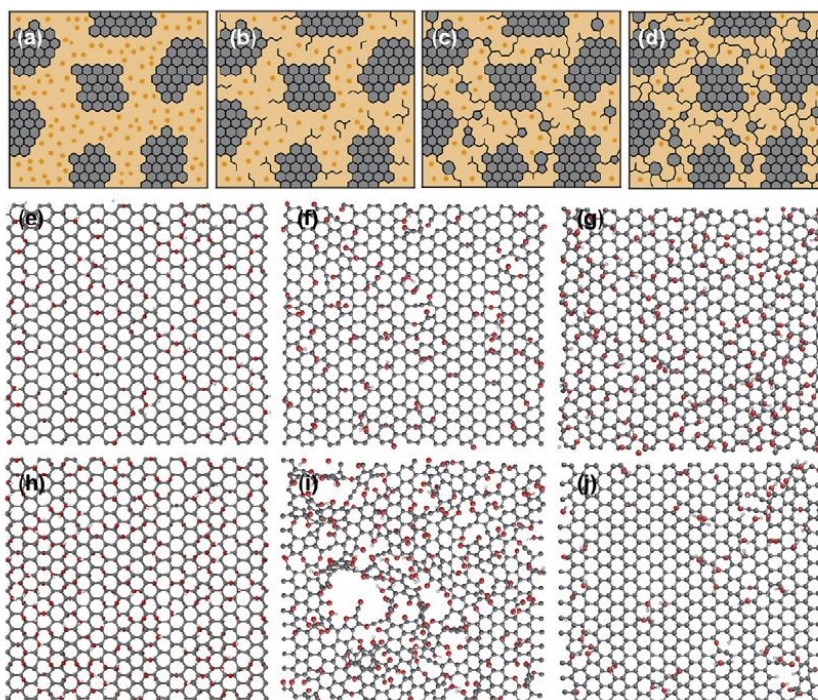
Provodnost monosloja grafena uglavnom ovisi o prijenosu nosača iz ugljikove ravnine, kao rezultat funkcionalne grupe vezane za ravninu su glavni utjecajni faktor na vodljivost, dok funkcionalne grupe povezane vezane na rub imaju manji utjecaj. Redukcija GO mora biti uglavnom ciljana na eliminaciju epoksi i hidroksi grupa u ravnini, dok druge grupe, npr. karboksilne, karbonilne i esterske grupe, prisutne na rubovima ili područja s defektima imaju manji utjecaj na provodnost rGO slojeva. [8]

2.3.1. TERMALNA DEOKSIGENACIJA

Iako se metode redukcije međusobno razlikuju, priroda deoksigenacije je zajednička za uklanjanje grupa koje sadrže kisik iz grafena. Energija vezivanja između grafena i različitih funkcijskih grupa koje sadrže kisik može biti važan faktor za procjenu reducibilnosti svake grupe vezane za ugljikovu ravninu. Korištenjem teorije funkcionalne gustoće (DFT) izračunalo se da je energija vezanja epoksi grupe 62 kcal mol^{-1} , a hidroksi grupe $15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ za grafensku jedinicu sastavljenu od 32 ugljikova atoma. Što pokazuje da su epoksi grupe stabilnije od hidroksi grupa u GO. Epoksi i hidroksi grupe u GO se dijele na dva tipa zbog svojih različitih položaja, u unutrašnjosti aromatske jedinice GO (A, B) i na rubu aromatske jedinice (A', B'), kao što je vidljivo na slici 2.3. Zbog niske energije vezanja, hidroksi grupa vezana za unutrašnjost aromatske jedinice nije stabilna i disocira na sobnoj temperaturi, dok je hidroksi grupa vezana za rub stabilna pri sobnoj temperaturi. Kao rezultat, očekivano je da se hidroksi grupe vezane na unutrašnjost aromatske jedinice migriraju prema rubovima aromatske jedinice [8].



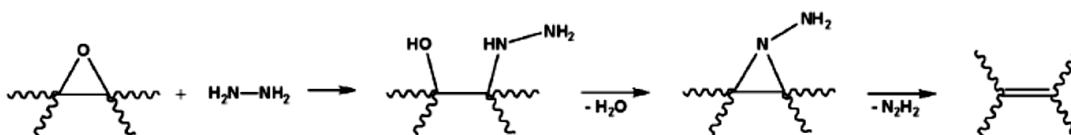
Slika 2.3.1.1. Prikaz skupina koje sadrže kisik u GO



Slika 2.3.1.2. Strukturni model GO u različitim fazama redukcije temperiranjem, (a) prikazuje strukturu pri sobnoj temperaturi, (b) pri 100 °C, (c) pri 220 °C, (d) pri 500 °C. Tamnosiva područja predstavljaju sp^2 ugljikove domene, a svijetlosiva područja predstavljaju sp^3 ugljikove atome povezane s kisikovim funkcionalnim skupinama. Slike (e) i (h) predstavljaju GO, a (f), (g), (i) i (j) rGO slojeve sa početnom koncentracijom kisika od 20 % (e-g) i 33 (h-j) u formi hidroksi i epoksi grupa u omjeru 3/2 nakon zagrijavanja pri 1500 K u vakuumu (f, i) i atmosferi vodika (g, j).

2.3.2. KEMIJSKA DEOKSIGENACIJA

Redukcija hidrazinom počinje otvaranjem prstena epoksi grupa hidrazinom, te se formira hidrazino alkoholi i početni derivat nastao otvaranjem epoksida reagira dalje sa formacijom polovine aminoaziridina. Nakon toga dolazi do termalne eliminacije diimida, te se formira dvostruka veza, a kao rezultat dolazi do stabilizacije konjugiranog sustava grafena [8].



Slika 2.3.2.1. Mehanizam kemijske deoksigenacije u reakciji redukcije s hidrazinom

2.4. PRIMJENA GRAFENA

2.4.1. PRIMJENA GRAFENA KOD SUPERKONDENZATORA

Superkondenzatori su novi tip spremnika energije i imaju mnogo prednosti, poput velike gustoće snage, stabilnost pri cikliranju, i mogućnost brzog punjenja/praznjenja. Grafen se često koristi kao elektroda u elektrokemijskim dvoslojnim kondenzatorima (EDLC) zbog velike površine i vodljivosti. Poboljšanje elektrokemijskih svojstava ELDC-a može se postići dopiranjem grafena dušikom [9].

Elektrokemijski superkondenzatori su pasivni i statični električni uređaji koji služe kao izvor električne energije i za pohranu energije. Upotrebljavaju se u prijenosnoj elektronici (mobilnim telefonima), sustavima za pohranu podataka, hibridnim automobilima, kod kojih je važno svojstvo vrlo brzo punjenje. Superkondenzatori imaju veliku snagu, velike brzine procesa punjenja/praznjenja, dug životni vijek (više od 100 000 ciklusa), nisu zahtjevni za održavanje i pokazuju nisko samopražnjenje te imaju veće gustoće energije u usporedbi s običnim kondenzatorima. Superkondenzator se obično sastoji od dvije porozne ugljikove elektrode odvojene poroznim separatorom koji se nalaze u elektrolitu. Separator omogućava prolaz iona, ali sprječava gibanje elektrona čime se izbjegava električni kontakt dviju elektroda. Pohranu energije omogućava formiranje elektrokemijskog dvosloja na granici faza

elektroda/elektrolit (elektrokemijski dvoslojni kondenzator, EDLC) ili prijenos elektrona na granici faza brzim Faradayskim redoks reakcijama (pseudokondenzator) [10].

Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s baterijama. Povećanjem površine elektroda povećava se kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti pri istim naponima. Ograničenje superkondenzatora je i u postizanju maksimalnog napona, koji je uglavnom do 5 V. Napon se može povećati povezivanjem superkondenzatora u seriju.

Energija koja se može pohraniti u superkondenzatoru, W , može se izraziti jednadžbom:

$$W = \frac{1}{2}CU^2 \quad (2.4.1.)$$

gdje je C kapacitet kondenzatora, F, a U je napon, V.

Snaga, P , omjer je energije, E , i vremena, t :

$$P = \frac{E}{t} \quad (2.4.2)$$

Najčešće korišteni materijali za izradu elektroda superkondenzatora su ugljični materijali, metalni oksidi i vodljivi polimeri. Materijali na bazi grafena pokazali su mnoge prednosti, poput velike aktivne površine, odlične vodljivosti i kapaciteta, relativno jeftine proizvodnje. Korištenje grafena u superkondenzatorima zabilježeno je u mnogim studijama koje ga opisuju kao mnogo bolji materijal za superkondenzatore u usporedbi s dosadašnjim ugljičnim i polimernim materijalima. Wang [11] je istraživao grafen kao potencijalni materijal za superkondenzatore i izmjerio maksimalni specifični kapacitet od 205 F g⁻¹. Također, drugi radovi [12] su zabilježili visok specifični kapacitet od 164 F g⁻¹ kod elektroforetskog deponiranja grafenskih listova na trodimenzionalnu poroznu niklovu pjenu.

Pri ispitivanjima grafena dopiranog dušikom kao aktivnog materijala u superkondenzatoru u troelektrodnom sustavu primijećeno je da negativno nabijene dušikove skupine (N-6/N-5) mogu poboljšati elektrostatske interakcije između K⁺ iona elektrolita i N atoma, pri čemu su dobivene veće vrijednosti specifičnih kapaciteta [9]. Zapaženo je da se regulacija dušikovih skupina u grafenu može postići kontroliranjem kisikovih skupina na površini grafena. Također, dobra sposobnost močenja elektrode koja sadrži sloj N-grafena pripisuje se prikladnim udjelima kisika i hidrofilnih skupina u mreži ugljika [9]. Istraživanja su pokazala da se piridonski N atomi mogu gledati kao piridinski N atomi s jednim susjednim C atomom koji adsorbira hidroksi skupinu, a i konverzija između piridonskih i piridinskih dušika kroz

Faradajeve procese je razumna. Pseudokapacitivnost se povećava kroz redoks reakciju između njih, što pridonosi povećanju kapaciteta superkondenzatora. U zadnje vrijeme su u mnogim radovima zabilježene šupljine nalik piridinu formirane *in situ* tijekom redukcije i N-dopiranja GO [12,13,14]. Ovakve mikropore/mezopore teksture mogu poboljšati raspored naboja i pružiti elektrodi visoku energetska gustoću. Dodatno, kvarterni N će pomoći poboljšanju sposobnosti močenja elektrode elektrolitom, i tako pojačati efekt pseudokapacitivnosti. Kvarterni-N i oksidirani piridinski-N mogu zadržati stabilan kapacitet tijekom brzog punjenja i pražnjenja [9].

2.4.2. UPOTREBA GRAFENA KOD POLUVODIČKIH DIODA

Formiranje sloja prostornog naboja kod *n* dopiranog Si, GaAs te 4H-SiC koji je u kontaktu s visokoorjentiranim pirolitičkim grafitom je dobro poznato i može se iskoristiti u konstrukciji dioda. Kod grafena se očekuju slična svojstva kao kod visokoorjentiranog pirolitičkog grafita pa je provedeno ispitivanje diode koja je dobivena na kontaktu grafena dopiranog bromom i *n* dopiranog silicija [16]. S obzirom da je brom elektronegativan kod grafena je došlo do dopiranja *p* tipa. Dobivena dioda je pokazala zadovoljavajuća svojstva. Svojstvima grafena moguće je manipulirati upotrebom i nekih drugih dopanta te na taj način kreirati različite *pn* spojeve. U nizu radova je pokazano da grafen dopiran dušikom pogodan za primjenu kod tranzistora s efektom polja jer pokazuje bolja svojstva kod većih frekvencija [17, 18].

2.5. ELEKTRIČNA VODLJIVOST

Različite vrste kristala se različito ponašaju u vanjskom električnom polju, pa tako najčešća podjela čvrstih tvari s obzirom na iznos električne vodljivosti navodi da postoje vodiči (tvari koje provode električnu struju), izolatori (tvari koje ne provode električnu struju) i poluvodiči (tvari koje se pod određenim uvjetima ponašaju kao vodiči, a pod drugačijim uvjetima kao izolatori).

Kako klasična teorija nije uspjela objasniti razliku između metala, poluvodiča i izolatora brojem elektrona s energijom većom od potencijalne barijere koja razdvaja područja susjednih atoma jer elektroni mogu tunelirati između susjednih atoma, ta pojava se objasnila u kvantnoj teoriji električnih svojstava kristala postojanjem energetskih vrpca [19].

Tako se elektronski (metalni) vodiči definiraju kao tvari čija vodljivost pada s porastom temperature zbog smanjenja pokretljivosti nosilaca naboja ($\mu \approx T^{-1}$), dok je njihova koncentracija konstantna i jednaka broju atoma (metalni karakter veze), u kojima su elektroni uzročnici vodljivosti.

Poluvodiči su tvari čija vodljivost raste s porastom temperature zbog porasta koncentracije nosilaca naboja dok se pokretljivost smanjuje ($\mu \approx T^{-3/2}$). Nosioci naboja u poluvodičima su elektroni i elektronske šupljine, a neke poluvodičke tvari ujedno su i ionski vodiči s tzv. mješovitom vodljivošću.

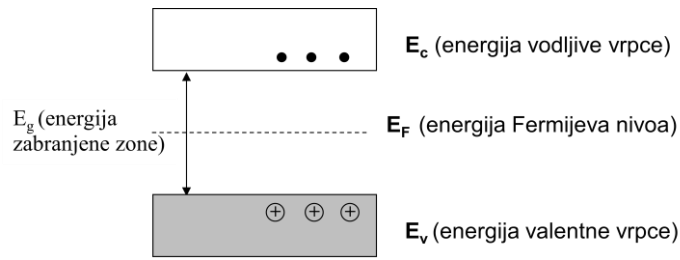
Izolatori su pak tvari s vrlo niskom vodljivošću, a supravodiči su čvrste tvari koje provode električnu struju bez otpora [20].

2.5.1. POLUVODIČI

2.5.1.1. ENERGETSKI NIVOI U POLUVODIČIMA

Po Paulijevom principu isključivosti dva elektrona ne mogu biti u istome kvantnom stanju, a ako se dva atoma u plinovitom stanju približe jedan drugome, onda će se na nekoj udaljenosti među atomima ostvariti takvi uvjeti da će valentni elektroni oba atoma postati zajednički, što bi narušilo Paulijev princip isključivosti. Stoga su energetske razine zbijene na jednom malom području te tvore tzv. energetski pojas odnosno vrpca. Uz stvaranje energetskih vrpca dolazi i do snižavanja potencijalne barijere između susjednih atoma. Vrpca iznad barijere je vodljiva vrpca, nazvana tako jer su elektroni tog energijskog nivoa pokretni i prenose električnu struju, dok ona ispod barijere je valentna vrpca i odnosi se na elektrone koji su lokalizirani u valencijskim vezama između susjednih atoma. Zabranjena zona je energetsko područje između dvije vrpce u kojem se ne nalaze elektroni koji posjeduju veću ili manju energiju od energijskog nivoa zabranjene zone. Na temperaturi apsolutne nule elektroni u kristalu zauzimaju redom najniža energetska kvantna stanja poštujući Paulijev princip [19,20].

Zaposjednutost dozvoljenih energijskih stanja elektronima daje objašnjenje za razlike u električnoj vodljivosti metala, izolatora i poluvodiča. Ako je širina zabranjene zone, $E_g \approx kT$, elektroni već kod sobne temperature imaju dovoljnu termičku energiju da prijeđu iz popunjene valentne vrpce u vodljivu vrpca (slika 2.5.1.). Materijal takve elektronske strukture ponaša se kao poluvodič [20].

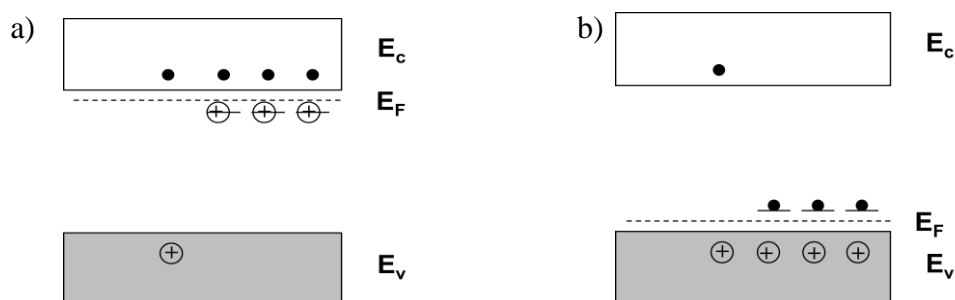


Slika 2.5.1. Prikaz energetskega nivoa u poluvodiču

2.5.1.2. . *n* i *p* – TIP POLUVODIČA

Dodavanjem primjesa čistom poluvodiču stvaraju se nepravilnosti u periodičnosti potencijalne energije pa i na niskim temperaturama poluvodiči mogu prenositi električni naboj. Na taj način stvaraju se lokalizirani energetske nivoi u području zabranjenog energijskog pojasa između valentne i vodljive vrpce čime se povećava vodljivost.

Dok elektroni valentne vrpce ne mogu dosegnuti vodljivu vrpcu jer im je energija na sobnoj temperaturi preniska, to mogu postići elektroni lokaliziranog nivoa koji se nalazi pri vrhu zabranjenog energetskeg pojasa. Ovi lokalizirani nivoi nazivaju se donorski nivoi, jer daju elektron u suvišku u vodljivu vrpcu koja je u normalnim okolnostima prazna. Takvi poluvodiči mogu voditi struju pod utjecajem električnog polja zahvaljujući vodljivost donorskih elektrona pa kažemo da imamo vodljivost *n*-tipa, a primjer jednog *n*-tipa poluvodiča je silicij dopiran atomom fosfora. Činjenica da fosfor ima jedan valentni elektron više od silicija što fosforu omogućava dopiranje silicija, pa se u tom slučaju fosfor naziva dopant [19,20,21].



Slika 2.5.2. Prikaz energetskega nivoa u poluvodiču a) *n*-tipa i b) *p*-tipa

Ako se pak lokalizirani nivoi nalaze pri dnu zabranjenog pojasa, nazivaju se akceptorski nivoi, jer primaju jedan elektron iz valentne vrpce, u kojoj ostaje šupljina odnosno manjak

elektrona. Budući da tako valentna vrpca postaje nepopunjena, takav poluvodič može voditi struju u vanjskom električnom polju. Može se reći da struja potječe od tih šupljina sa po jednim pozitivnim nabojem i da poluvodič ima vodljivost pomoću šupljina ili vodljivost p -tipa, a primjer takvog poluvodiča je atom silicija dopiran atomom bora. Bor ima tri valentna elektrona s kojima će formirati kovalentnu vezu sa silicijem, što dovodi do generiranja pokretnih šupljina unutar silicija koje imaju pozitivan naboj [19].

2.5.1.3. STVARANJE pn SPOJA

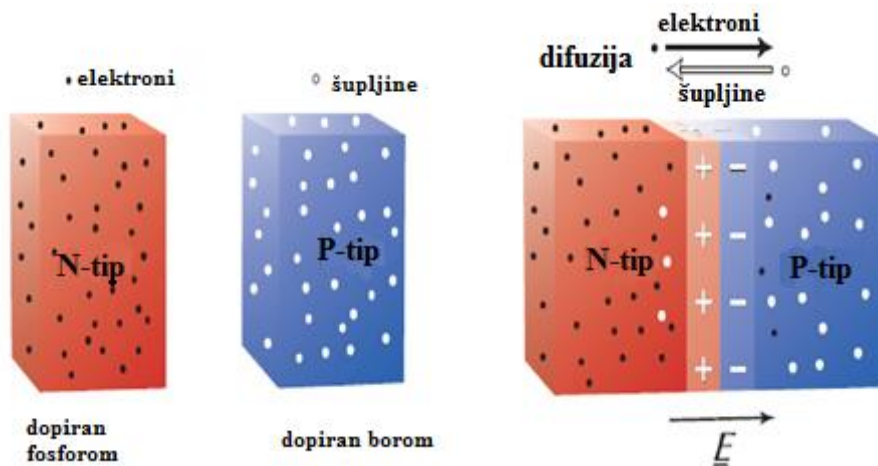
Postoji mogućnost da jednu stranu poluvodiča dopiramo s borom (p -tip), a drugu stranu s fosforom (n -tip), pri čemu se stvara pn -spoj. n -tip poluvodiča ima veliki broj slobodnih elektrona koji se mogu gibati kroz materijal, dok pozitivno nabijeni atomi fosfora neutraliziraju negativan naboj elektrona, ali se ne mogu slobodno kretati kroz kristal. Slično tome p -tip

poluvodiča ima veliki broj pozitivnih šupljina koje se mogu kretati kroz materijal.

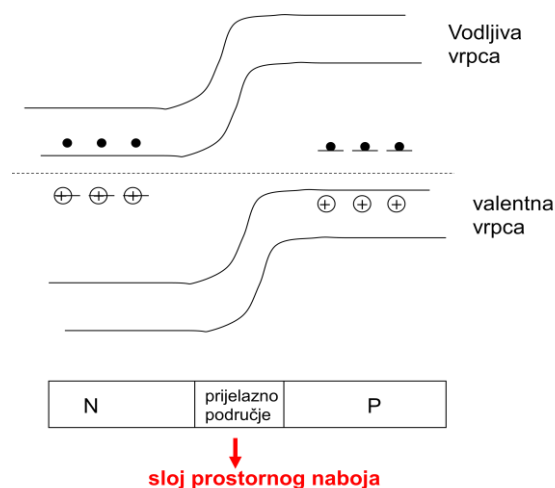
Pozitivni naboj šupljina neutraliziran je negativnim nabojem iona bora.

Uslijed kontakta n i p -tipa poluvodiča, slobodni elektroni iz n -tipa će difundirati u p -tip poluvodiča i ostavit će pozitivno nabijeni fosfor u blizini međufaze, dok će pokretne šupljine iz p -tipa poluvodiča difundirati u n -tip poluvodiča i na taj način će ostaviti negativno nabijen bor na međufazi. Upravo iz tog razloga na međufazi će se uspostaviti unutrašnje električno polje, usmjereno od pozitivno nabijenih iona u n -tipu poluvodiča prema negativno nabijenim ionima u p -tipu poluvodiča. Pod utjecajem formiranog električnog polja pozitivne šupljine i negativni elektroni se kreću na način da se elektroni gibaju prema pozitivnom ionu fosfora, a šupljine prema negativnom ionu bora.

Tok elektrona i šupljina se zaustavlja u trenutku kad se postigne ravnoteža, pri čemu je ukupan tok elektrona i šupljina na kontaktu dva poluvodiča jednak nuli. Iako nema ukupnog prijenosa naboja na kontaktu dva poluvodiča postoji električno polje koje je osnova za rad svijetlećih dioda, tranzistora i solarnih ćelija [22].



Slika 2.5.1.3.1. Prikaz a) p i n tipa poluvodiča i b) p i n poluvodiča u kontaktu pri čemu nastaje pn spoj

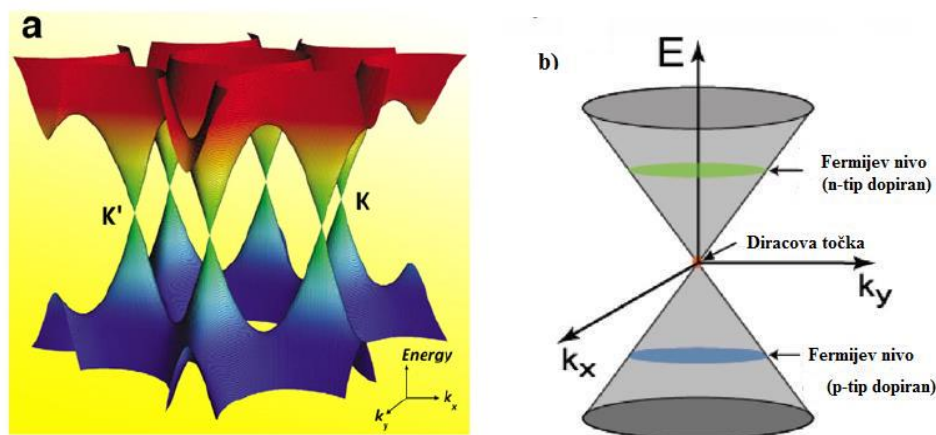


Slika 2.5.1.3.2. Energetski dijagram pn spoja u ravnoteži

Energijski dijagram pn spoja (slika 2.9.) pokazuje da se dno vodljive i vrh valentne vrpce na p strani poluvodiča podižu prema gore dok se dno vodljive i vrh valentne vrpce na n strani poluvodiča spuštaju prema dolje. Fermijev nivo je isti u čitavom spoju jer je sustav elektrona u ravnoteži. Na n strani poluvodiča Fermijev nivo je bliže vodljivoj vrpci, a na p strani poluvodiča valentnoj vrpci. [22]

2.6. ELEKTRIČNA PROVODNOST GRAFENA

Grafen je sloj sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu heksagonalnu mrežu debljine jednog atoma. Oko svakog ugljikova atoma formiraju se tri snažne σ veze koje ga povezuju s tri susjedna ugljikova atoma. Valentna i vodljiva vrpca dodiruju se u šest točaka (tzv. Diracove ili neutralne točke) u Brillouinovoj zoni (slika 1.a.). [23] Zbog simetrije tih šest točaka može se svesti na jedan par, K i K', koji su neovisni jedan o drugome. Ako se usredotočimo samo na niske energije, koje i jesu najvažnije kod prijenosa elektrona, vrpce imaju linearnu disperziju i njihova struktura može se gledati kao dva stošca koja se dodiruju u E_{Dirac} (Slika 1.b). Činjenica da se te vrpce dodiruju u E_{Dirac} znači da grafen ima nultu energiju zabranjene zone, zbog toga ga i opisuju kao poluvodič s nultom energijom zabranjene zone. Kako je struktura vrpce simetrična oko Diracove točke, elektroni i šupljine u čistom grafenu bi trebali imati ista svojstva.



Slika 2.6.1. (a) Elektronska disperzija u dvodimenzionalnoj heksagonalnoj strukturi grafena
(b) Prikaz strukture vodljive i valentne vrpce kao dva stošca koja se dodiruju u Diracovoj točki. Položaj Fermijevog nivoa određuje tip dopiranja i nosioca naboja [24,26]

2.7. DOPIRANJE GRAFENA

2.7.1. OPĆENITO O DEFJEKTIMA I NEČISTOĆAMA

Defekti u materijalima inače se smatraju štetnima za svojstva materijala i izvedbu uređaja koji se na njima baziraju. Međutim, defekti mogu biti i korisni pri umetanju dopanata kada kontroliraju i koncentraciju nosioca naboja i tip nosioca naboja (p ili n -tip) [24].

Dopiranjem grafena moguće je dobiti defekte unutar ravnine tankoslojnog grafena. Defekti u ravnini remete simetriju strukture, a u defekte spadaju vakancije, supstitucijske nečistoće i intersticijske nečistoće. Defekti na granici kristala grafena primijećeni su u grafenu pripremljenom CVD-om, ali se mogu pojaviti i u grafenu dobivenom mehaničkom eksfolijacijom i kemijskim raslojavanjem grafita. Defekti koji narušavaju simetriju grafena su i granice ili rubovi uzoraka [24].

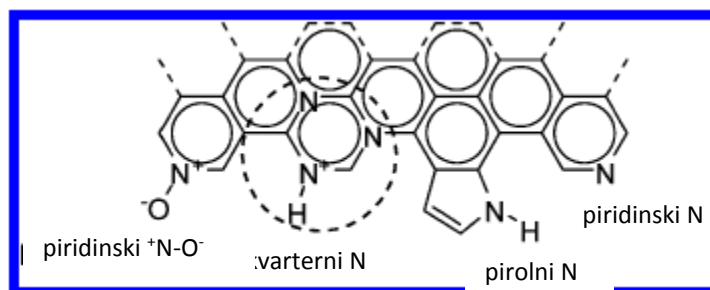
Defekti se mogu podijeliti na točkaste, klaster defekte, granice i rubove. Točkasti defekti najčešće se pojavljuju kao praznine unutar rešetke i dopiranih atoma kao nečistoća. Nečistoće se javljaju na supstitucijskim i međuprostornim mjestima. Najčešće, dopandi stvaraju lokalno električno polje povezano s njihovim nabojem ili veličinom koji su različiti u odnosu na ugljikove atome. Najčešći dopandi koji se ugrađuju u kristalnu strukturu grafena su bor, koji uzrokuje *p*-tipa dopiranja, i dušik, koji uzrokuje *n*-tip dopiranja. Klaster defekti nastaju kada se u savršenoj sp^2 hibridiziranoj ugljikovoj rešetki pojave lokalne nesavršenosti. Najpoznatiji je 5-7-7-5 Throner-Stone-Wales defekt gdje se četiri planarna šesterokutna prstena iz rešetke grafena zamjene s dva sedmerokuta i dva peterokuta, ali čest je i 5-8-5 defekt koji se sastoji od dva peteročlana i jednog osmeročlanog prstena. Defekte se najčešće proučava korištenjem Ramanove spektroskopije te pomoću transmisijskog mikroskopa visoke rezolucije (HRTEM-a) [24].

2.7.2. OPĆENITO O DOPIRANJU

Kemijsko dopiranje je važan pristup modificiranju svojstava grafena. Postoje dva načina kemijskog dopiranja grafena: adsorpcija plinovitih, metalnih ili organskih molekula na površinu grafena i supstitucijsko dopiranje, kojim se heteroatomi, poput atoma dušika i bora, umeću u strukturu grafena. Obje metode mogu utjecati na elektronska svojstva grafena [26].

Supstitucijsko dopiranje grafena različitim atomima rezultira remećenjem idealne sp^2 hibridizacije ugljikovih atoma, izazivajući lokalne promjene u elektronskim svojstvima i kemijskoj reaktivnosti. N-dopiranje, kojim se očekuje uvođenje dodatnih nosioca *n*-tipa u ugljičnim sustavima važno je za primjene u poluvodičkim uređajima, u katalizi i za pretvorbu i pohranu energije. Grafen dopiran dušikom je opisan kao jedan od obećavajućih materijala gledajući specifični kapacitet i životni vijek superkondenzatora. Nedavna istraživanja dokazala su da specifični kapacitet grafena može varirati ovisno o koncentraciji dušika [27].

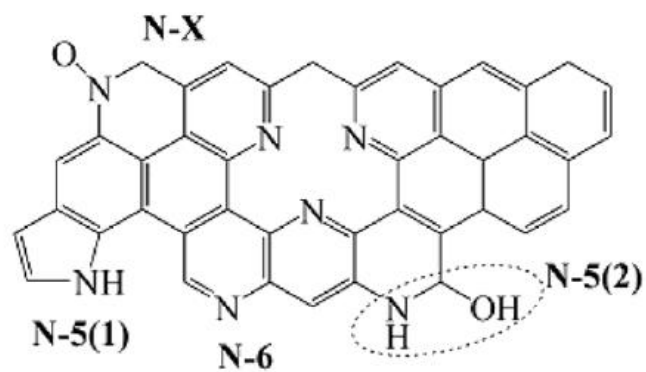
Također, *n*-dopiranje bi moglo poboljšati biokompatibilnost ugljikovih nanomaterijala što ga čini pogodnim za primjenu u biosenzorima [27].



Slika 2.7.2.1. Konfiguracije atoma dušika u N-grafenu

Općenito gledajući, grafen i dušikovi atomi se mogu spojiti na četiri načina. Najčešće se dopirani atom dušika može nalaziti u tri uobičajene vezne konfiguracije unutar mreže ugljikovih atoma, uključujući kvarterni dušik (grafitni N), piridinski dušik, pirolni dušik (Slika 2.7.2.1.) [26]. Osim ova tri najčešća tipa, N oksidi piridinskog dušika su primijećeni u studijama gdje se atom dušika veže s dva ugljikova i jednim kisikovim atomom. Piridinski N veže se s C atomima na krajevima ili u defektima grafena i daje jedan p-elektron π -sustavu. Pirolni dušik odnosi se na N atom koji π -sustavu daje dva p-elektrona. Kvarterni N se odnosi na N atome koji zamjenjuju C atome u šestoročlanom prstenu [26]. Među njima, piridinski N i kvarterni N su sp^2 hibridizirani a pirolni N je sp^3 hibridiziran [26].

Uzimajući u obzir da će sp^2 -hibridizirani atomi ugljika ometati dopiranje N atoma u rešetku grafena, kvarterni N se teško formira, često rezultirajući niskim udjelom dušika ili čak neuspjelim dopiranjem. Također, teško je postići visoki udio dopanda koristeći oksidirani piridinski dušik. Piridinski i piridonski dušik (ili pirolni dušik) se lako formiraju na površini grafena i dokazano su važna elektrokemijska aktivna mjesta. Zato je učinkovita regulacija piridinskog, pirolnog ili piridonskog dušika u strukturama poput grafena, zajedno s dobro definiranom strukturom pora, važna za napredak u primjeni materijala na bazi ugljika u područjima pohrane energije poput litij-ionskih baterija, gorivih ćelija, superkondenzatora. Ispitan je utjecaj grafena dopiranog dušikom na svojstva superkondenzatora [27, 13, 14, 15]. Na slici 2.7.2.2. prikazani su tipovi N-skupina u rešetki grafena [9].



N-6: piridinski dušik

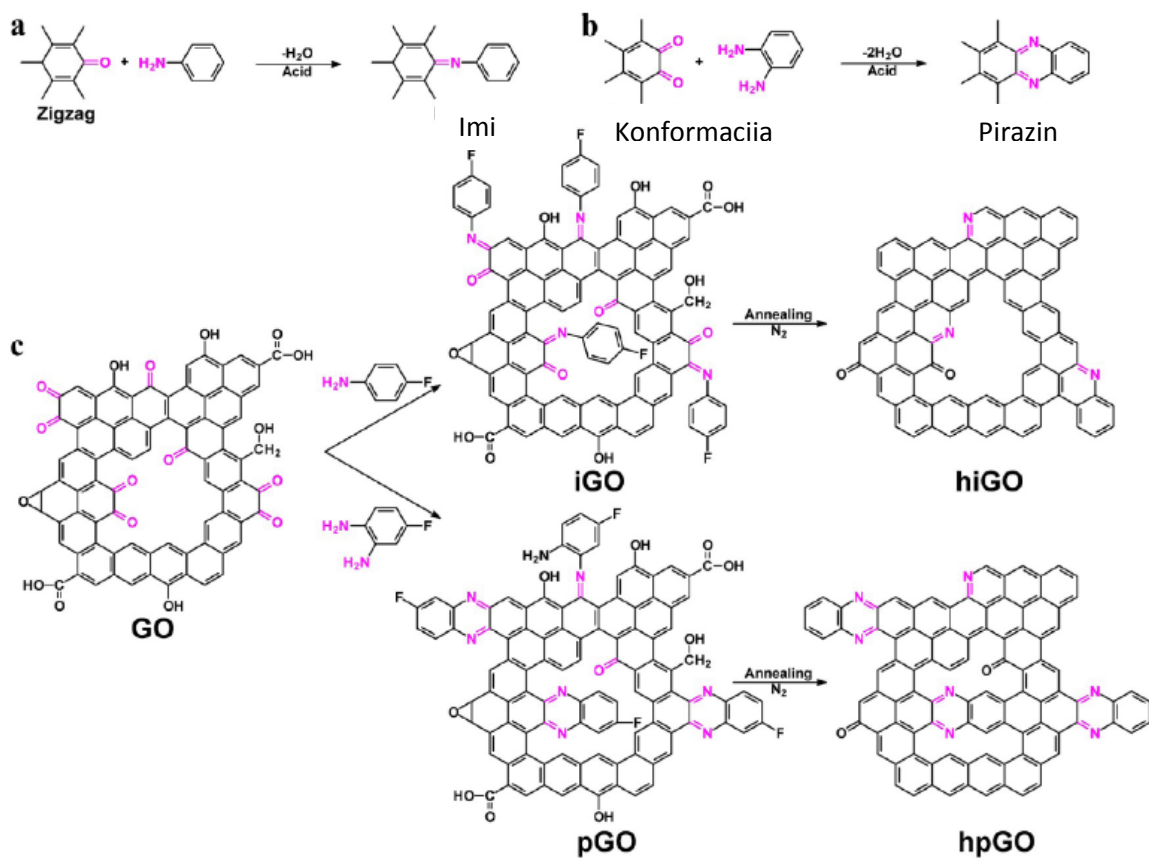
N-5(1): piridonski dušik

N-5(2): pirolni dušik

N-X: oksidirani piridinski dušik

Slika 2.7.2.2. Tipovi N-skupina u grafenu dopiranom dušikom

Skupina znanstvenika predvođena Changom uspjela je razviti jednostavnu, ali učinkovitu metodu dopiranja dušikom reakcijom između grafen oksida i molekula koje sadrže primarne amine u tekućoj fazi (Slika 2.7.2.3.) [28].



Slika 2.7.2.3. Shematski prikaz: (a) nastajanja imina reakcijom kondenzacije monoketona i anilina; (b) formiranje aromatskih prstenova pirazina reakcijom dvostruke kondenzacije između α -diketona i 1,2-diaminobenzena; (c) reakcija između grafen oksida i 4-fluoranilina ili 1,2-diamino-4-fluorbenzena s ciljem dobivanja iGO ili pGO. Naknadnim toplinskim tretmanom iGO i pGO u atmosferi dušika dobiveni su hiGO i hpGO

2.7.3. SINTEZA N-DOPIRANOG GRAFENA

N-grafen se može sintetizirati na dva različita načina, izravnom sintezom i naknadnim tretiranjem. Mnoge postsintezne obrade rezultiraju samo površinskim dopiranjem. Iako bi potencijalan rezultat postupka dopiranja direktnom sintezom mogao biti grafen homogeno dopiran kroz svoj cijeli volumen, dosadašnji rezultati to nisu uspjeli pokazati [26].

Izravna sinteza uključuje: *CVD*, gdje se kao supstrat koristi metalni katalizator a zatim se pri visokim temperaturama uvodi mješavina plinova koja sadrži ugljik i dušik; *rast segregacijom*, ovim pristupom grafen može biti dopiran i samo na određenom dijelu ugradnjom dušikovih

skupina u odabrano područje supstrata; *solvotermalni pristup*, *izbijanje*, gdje se N-grafen dobije isparavanjem izvora ugljika na visokim temperaturama u prisutnosti NH_3 ili piridinskih para [26].

Naknadno tretiranje uključuje: termalne procese poput zagrijavanje grafena u NH_3 na temperaturama većim od $800\text{ }^\circ\text{C}$ gdje je dobiveni udio dopiranog dušika vrlo nizak, Tretiranje plazmom, izlaganjem grafena ili GO u plazmi dušika dobije se udio dušika u dopiranom grafenu od 3 % do 8,5 %. N_2H_2 tretman, gdje se provodi redukcija GO u otopini amonijaka i hidrazin hidrata daje udjele dušika do 5 % kada je temperatura redukcije $80\text{ }^\circ\text{C}$. Udio i konfiguracija dušika dobiveni ovom metodom ukazuju na to da bi atomi dušika mogli biti smješteni samo na defektima i krajevima grafena [26].

U Tablici 1. prikazane su različiti načini sinteze N-dopiranog grafena, primjena i udio dušika u dobivenom grafenu [26].

Tablica 2.7.3.1. Metode dopiranja dušikom i dobivene koncentracije dušika u grafenu

Br.	Metoda sinteze	prekursori	udio N, %	primjena
1	CVD	Cu film na Si supstratu kao katalizator, CH ₄ /NH ₃	1,2 - 8,9	FET
2	CVD	Cu folija kao katalizator, NH ₃ /He	1,6 - 16	ORR
		Ni film na SiO ₂ /Si supstratu kao katalizator,	4	ORR
3	CVD	NH ₃ /CH ₄ /H ₂ Ar(10:50:65:200)		
4	CVD	Cu folija kao katalizator, acetonitril	~9	litijske baterije
5	CVD	Cu folija kao katalizator, piridin	~2,4	FET
6	rast segregacijom	Ni sloj koji sadži ugljik na sloju bora koji sadži dušik	0,3 - 2,9	FET
7	solvotermalna	Li ₃ N/CCl ₄ (NG1) ili N ₃ C ₃ Cl ₃ /Li ₃ N/CCl ₄ / (NG2)	4,5 (NG1) ili 16,4 (NG2)	ORR
8	arc discharge	grafit/H ₂ /He/piridin (NG1) grafit/H ₂ /He/NH ₃ (NG2) transformacija nanodijamanta/He/piridin (NG3)	0,6 (NG1), 1 (NG2), 1,4 (NG3)	
9	termalno tretiranje	N ⁺ ionom ozračen grafen, NH ₃	1,1	FET
10	termalno tretiranje	grafit oksid nakon termalne ekspanzije, NH ₃ /Ar	2,0 - 2,8	ORR
11	termalno tretiranje	GNR, NH ₃		FET
12	termalno tretiranje	GO, NH ₃ /Ar (10% NH ₃)	~3 - 5	FET
13	termalno tretiranje	GO, NH ₃	6,7-10,78	oksidacija metanola
14	termalno tretiranje	GO, melamin	7,1 - 10,1	ORR
15	plazma tretman	grafit oksid nakon termalne ekspanzije, N ₂ plazma	8,5	ORR
16	plazma tretman	grafit oksid nakon termalne ekspanzije, N ₂ plazma	3	ORR
17	plazma tretman	kemijski sintetizirani grafen, N ₂ plazma	~1,3	biosenzori
18	plazma tretman	GO, prvo tretiran s H ₂ plazmom, zatim s N ₂ plazmom	1,68 - 2,51	superkondenzator
19	plazma tretman	mehanički oljušten grafen ili dvostruki sloj grafena dobiven CVD-om, NH ₃ plazma		FET
20	N ₂ H ₄ tretman	GO, N ₂ H ₄ , NH ₃	4,01 - 5,21	
21	N ₂ H ₄ tretman	grafit oksid nakon termalne ekspanzije, N ₂ H ₄	1,04	elektrokemijski senzori

2.7.4. SVOJSTVA N-DOPIRANOG GRAFENA

Poznato je da dopiranje grafena dušikom značajno proširuje njegove moguće primjene. N-grafen pokazuje drugačija svojstva u usporedbi s čistim grafenom. Susjedni dušikovi dopandi utjecati će na gustoću spina i raspodjelu naboja ugljikovih atoma. Time se mogu povećati aktivna mjesta za adsorpciju metalnih iona i redoks reakcije, što bi moglo poboljšati interakcije između grafena i čestica metala. Opet, previsok udio dušika može dovesti do

formiranja filmova ugljikova nitrida koji imaju vrlo nisku vodljivost; odnosno, više defekata uzrokovanih dopiranjem dušikom dovodi do pada intrinzičnih svojstava grafena [9].

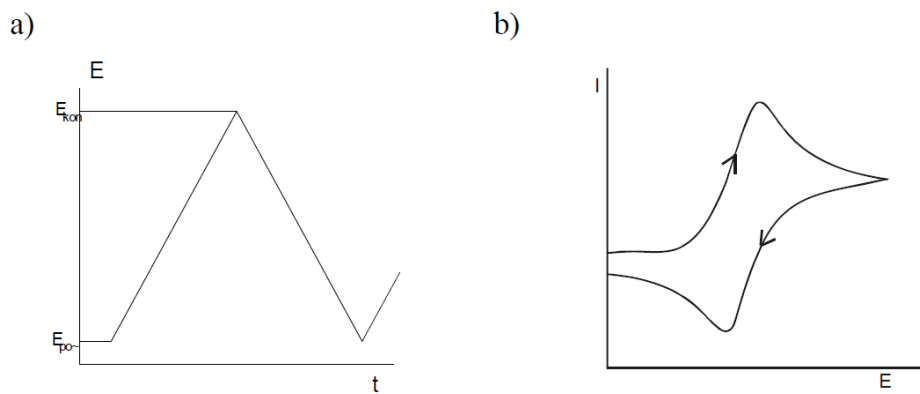
Nakon N-dopiranja monosloja grafena Fermijev nivo se pomakne iznad Diracove točke (slika 1. b) i gustoća stanja u blizini Fermijeva nivoa je potisnuta. Time se valentna i vodljiva vrpca razmiču i između njih se otvara zabranjena zona. Otvaranje zabranjene zone N-grafen čini izvrsnim kandidatom za korištenje u poluvodičkim uređajima [26]. Također zbog proširenja zabranjene zone moguće je podešavanje tipa vodljivosti i elektronske strukture grafena, tako se mogu modulirati fizikalna i površinska svojstva grafena [9].

Grafen dopiran dušikom pokazuje izvanredan učinak u različitim uređajima, uključujući gorive ćelije, baterije i tranzistore. [28].

2.8. METODE KARAKTERIZACIJE

2.8.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltametrija (CV) je elektroanalitička tehnika mjerenja. Signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode a signal odziva struja (Slika 2.8.1.1.). Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom naponu. Potencijal se prvo mijenja u jednom smjeru od početnog potencijala do postavljenog maksimalnog potencijala, a zatim u suprotnom do početne vrijednosti i tako u krug, u jednom ili više ciklusa. Promjena potencijala odvija se određenim brzinama. I to najčešće u rasponu od 2 mV/s do 500 mV/s. Zato se ovom metodom mogu ispitivati spore ali i vrlo brze elektrodne reakcije. Mjerenjem se dobije ciklički voltamogram, graf na kojem je prikazana ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode. Ciklička voltametrija se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini elektrolita. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal i pomoću nje se kontrolira potencijal radne elektrode. Protuelektroda omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode čiji se potencijal mijenja linearno s vremenom. Ciklička voltametrija može se koristiti za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuzijskog koeficijenta i formalnog (standardnog) redukcijskog potencijala analita, elektronske stehiometrije sustava, proučavanje oksidacijsko-redukcijskih procesa u različitim sredstvima, proučavanje adsorpcijskih procesa na površinama elektroda i kinetike prijenosa elektrona.



Slika 2.8.1.1. Signal (a) pobude i (b) odziva u cikličkoj voltametrij

Cikličkom voltametrijom može se odrediti i reverzibilnost procesa.

Prema brzini prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

Reverzibilni procesi – prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačbom. Struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.

Ireverzibilni procesi - prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Kako je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.

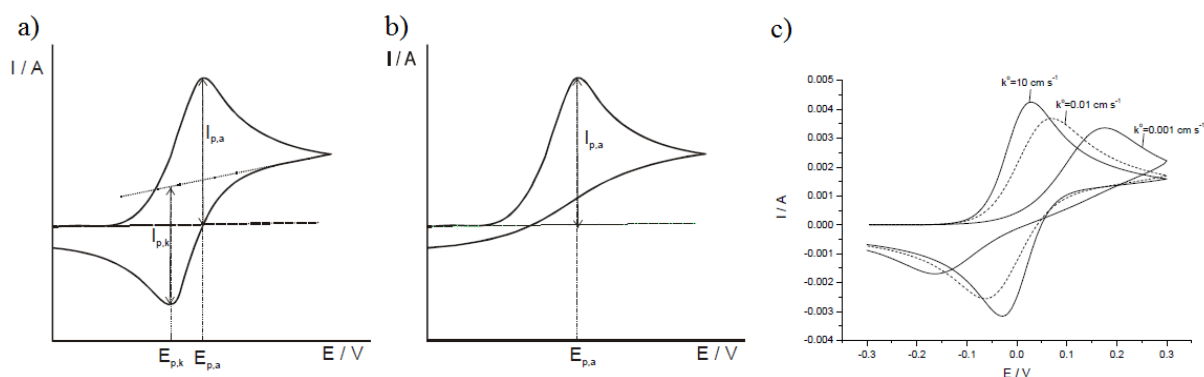
Kvazireverzibilni procesi – kod malih brzina promjena potencijala ponašaju se reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

Reverzibilni proces može se promotriti na primjeru procesa oksidacije (slika 2.8.1.3.a). Na početku, kada je potencijal radne elektrode znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Kako počinje teći mjerljiva struja na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva, a maksimum se postiže pri dovoljno pozitivnoj vrijednosti potencijala kada dolazi do trenutane oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Nakon maksimuma struja odziva se smanjuje jer se oksidacijom iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Proces oksidacije traje tijekom promjene smjera signala pobude sve do formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje proces redukcije oksidiranog oblika, pojavljuje se katodna struja (struja redukcije). Struja ćelije razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem

potencijala struja redukcije raste a struja oksidacije opada. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Nakon toga struja redukcije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Struja ćelije postupno opada na vrijednost osnovne struje.[29]

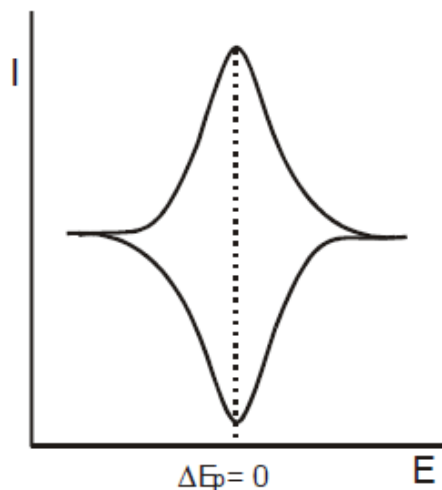
Kod ireverzibilnih procesa u povratnom se dijelu voltamograma ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces. U elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava (slika 2.8.1.3.b).

U kvazireverzibilnim procesima (slika 2.8.1.3.c) prijenos elektrona je otežan, ali u povratu postoji strujni vrh. Struja odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Oblik strujnih vrhova i njihov međusobni razmak ovisi o koeficijentu prijelaza, konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, brzini promjene potencijala, difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava, broju izmjenjenih elektrona.[29]



Slika 2.8.1.3. Voltamogrami za (a) reverzibilni proces, (b) ireverzibilni proces, (c) kvazireverzibilni proces

Ciklička voltametrijia se koristi i za proučavanje adsorbiranih tvari na površinama elektroda elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva. Dobiveni ciklički voltamogram predstavlja “površinski val” i prikazan je na slici 2.8.1.4. Kod površinskih reakcija visina strujnog vrha linearno je ovisna o brzini promjene potencijala. Potencijali strujnih vrhova, kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma identični su u idealnom slučaju, pri brzom prijenosu elektrona, a $\Delta E_p=0$. Ako je prijenos naboja spor u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) doći će do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p>0$.



Slika 2.8.1.4. Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi

Ako u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit je druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja, C_{dl} . Sljedećom jednadžbom prikazan je odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode:

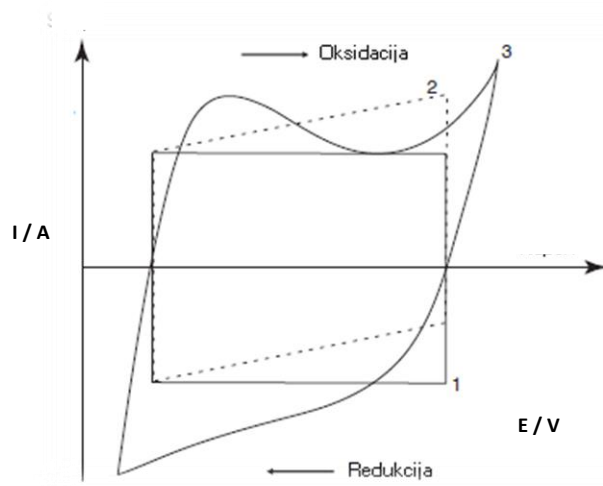
$$Q_{dl} = C_{dl} E \quad (2.8.1.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobije se struja:

$$d_q / d_t = I = C_{dl} (dE/dt) \quad (2.8.2.)$$

Pri linearnoj promjeni potencijala dobivena će struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (Slika 2.8.1.5. krivulja 1).

Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije kapacitivnog odziva što je prikazano krivuljom 2. Materijali koji prilikom odvijanja redoks reakcije imaju sličan odziv kao sustavi u kojima dolazi do nabijanja i izbijanja dvosloja nazivaju se pseudokapacitivni materijali i njihovo ponašanje je ilustrirano krivuljom 3.[29]



Slika 2.8.1.5. Ciklički voltamogram: 1. idealni kondenzator, 2. kondenzator s unutarnjim otporom, 3. pseudokapacitivni materijal

2.8.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je grana teorije izmjenične struje koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Značajna je jer daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza.

EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude (5–10 mV), koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava, te time smanjuju pogreške nastale mjernom tehnikom. Jedna od glavnih prednosti je korištenje analogije sa strujnim krugom, gdje se međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija mijenja sa električnim krugom koji se sastoji od otpora i kapaciteta.

Kod istosmjerne struje otpor je definiran Ohmovim zakonom:

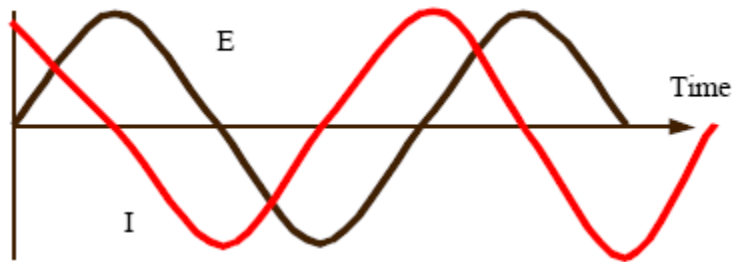
$$E = I \times R \quad (2.8.3.)$$

Kod izmjenične struje, frekvencija nije jednaka nuli i vrijedi analogna relacija:

$$E = I \times Z \quad (2.8.4.)$$

U spomenutoj jednađbi, Z je impedancija, koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje, no kod izmjenične struje osim otpora tok elektrona ometa i induktivitet i kapacitet.

EIS se zasniva na pobudi međufazne granice izmjeničnim naponom, a kao odziv se prati izmjenična komponenta struje. Pobuda je prikazana sinusoidalnom krivuljom potencijala, E kroz strujni krug, a odziv je strujni val izmjenične struje, I , što je vidljivo na slici 2.8.2.1.



Slika 2.8.2.1. Prikaz signala pobude (E) i odziva (I)

Potencijal i struja se mogu opisati relacijama:

$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \quad (2.8.5.)$$

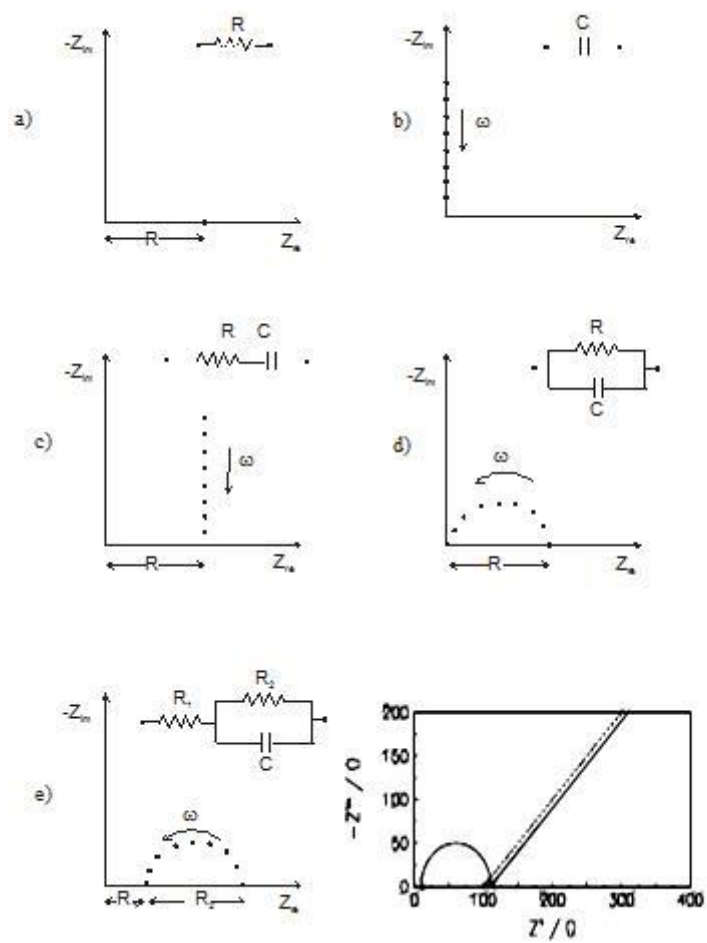
$$E(t) = A_E \sin \omega t \quad (2.8.6.)$$

Odnos između E i I određen je omjerom amplituda E_m/I_m i faznim pomakom φ između struje i napona. Zbog toga se impedancija definira kao vektor s modulom Z koji je jednak $Z = E_m/I_m$ i faznim kutom φ . Impedanciju kao vektor možemo prikazati pomoću realne, Z_{re} , i imaginarne, Z_{im} , komponente koje se mogu napisati kao $Z_{re} = |Z| \cos\varphi$, i $Z_{im} = |Z| \sin\varphi$. Modul $|Z|$ je definiran kao:

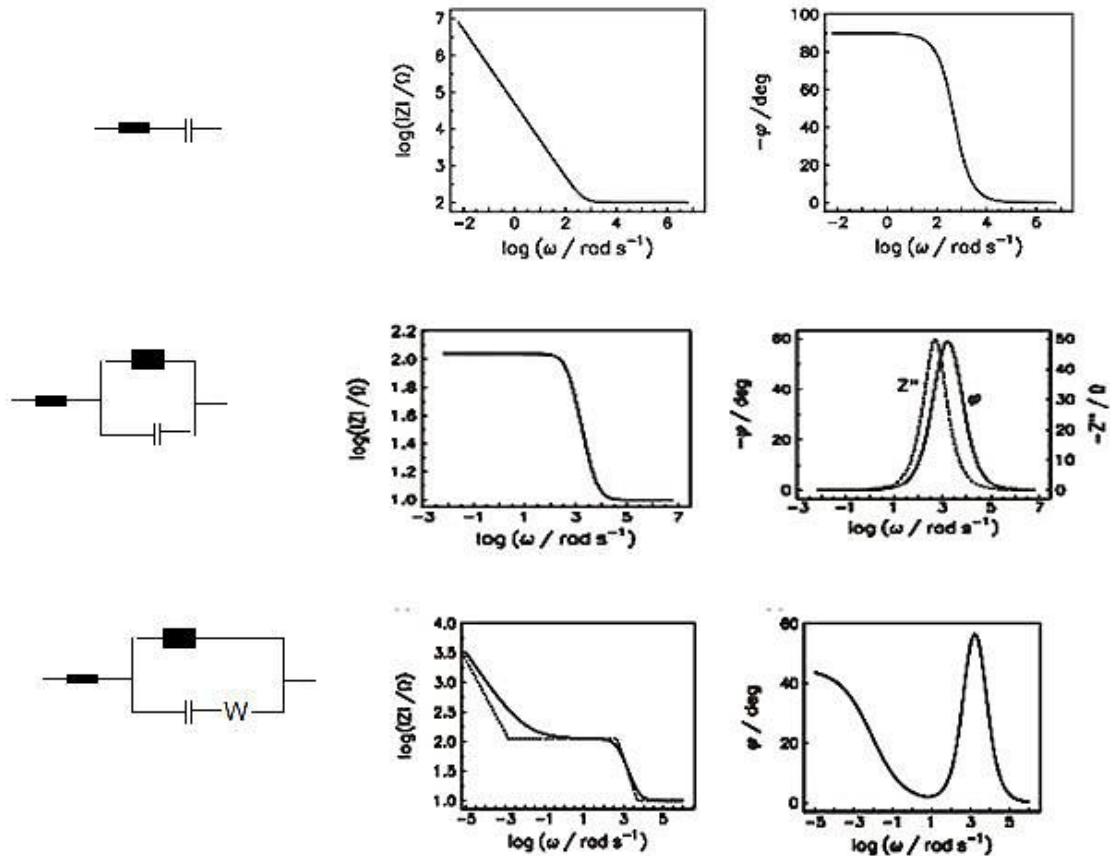
$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} . \quad (2.8.7.)$$

Međufazna granica elektroda/elektrolit može se prikazati ekvivalentnim električnim krugom, u kojem su pojedine komponente (otpor, kapacitet, induktivitet) raspoređene u raznim kombinacijama (serijski ili paralelni spoj).

Najčešći impedancijski prikazi su Nyquistov (Z_{re} prema Z_{im}) i Bodeov ($\log Z$ prema $\log f$ i θ prema $\log f$) dijagram. [30]



Slika 2.8.2.2. Razni Nyquistovi dijagrami



Slika 2.8.2.3. Razni Bodeovi dijagrami

2.8.3. MJERENJE VODLJIVOSTI METODOM ČETIRI TOČKE

Električna provodnost je sposobnost materijala da vodi električnu struju. Mjerenje električne provodnosti se inače izvodi pomoću ommetra na koji je s uzorkom povezan na dva mjesta. U određenim slučajevima mogu se javiti poteškoće ako uzorak nije homogen, zbog različitog stupnja dopiranja ili zbog utjecaja otpora na kontaktima. Da bi se izbjegao utjecaj kontakta na ukupni otpor kod uzoraka koji pokazuju niske otpore preferira se metoda mjerenja električne provodnosti preko četiri točke (*four point probe metoda*). Kod ove metode se koristi sonda s četiri metalna vrha, od kojih kroz vanjska dva prolazi struja, a pad napona se bilježi između dva unutarnja vrha. Vrhovi moraju biti u ravnoj liniji i jednako udaljeni jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Na slici 2.8.3.1.a prikazan je strujni krug koji predstavlja sondu. Struja, I , prolazi kroz uzorak i dolazi do pada napona $R_x I$. Otpornici R_1 i R_2 predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Prilikom provođenja mjerenja dolazi do pada napona $R_1 I + R_x I + R_2 I$ tako da otpori kontakata mogu imati značajan utjecaj na procjenu vodljivosti uzorka. U slučaju četiri

kontakta voltmetar mjeri pad napona kao $R_3I' + R_x(I + I') + R_4I'$, gdje je I' struja u krugu voltmetra, a I struja između dva vanjska kontakta uz to da važi da je $I' \ll I$, tako da će mjerenje nepoznatog otpora uzorka biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu.

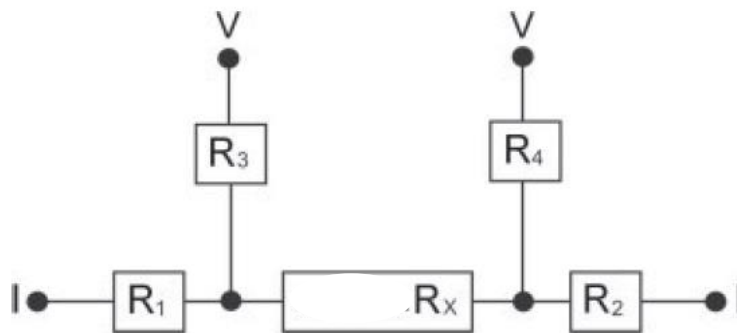
Mjerenje se izvodi pritiskanjem sonde na ravnu površinu uzorka tako da sva četiri vrha dodiruju uzorak i to jednakom snagom. Električna otpornost, ρ , računa se iz jednadžbe:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (2.8.3.1)$$

gdje je d debljina sloja, m, a R izmjereni otpor, Ω .

Električna provodnost, κ , je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.8.3.2.)$$



Slika 2.8.3.1. Ekvivalentni strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode. Upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

- Grafen oksid (GO) priređen u laboratoriju u prethodnom radu
- Hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$)
- Kalijev hidroksid (KOH)
- Amonijak (NH_3)
- N–metil-2-pirolidon (NMP)
- Natrijev sulfat (Na_2SO_4)

3.2. KEMIJSKA PRIPRAVA GRAFENA

Uzorak grafen oksida (slika 3.2.1.) dobiven je raslojavanjem grafit oksida u redestiliranoj vodi korištenjem ultrazvučne kupelji. Korišten je uzorak grafit oksida koji je u prethodnom radu priređen u laboratoriju. Spectra/Por porozna membrana, korištena je za dijalizu otopine GO. Pri tome je membrana napunjena otopinom grafen oksida te je uronjena u čašu sa redestiliranom vodom. Čaša je postavljena na magnetsku miješalicu i ostavljena tijekom 7 dana. Svaki dan je bilo potrebno zamijeniti redestiliranu vodu.



Slika 3.2.1. Uzorak GO dobiven sušenjem otopine



Slika 3.2.2. Dijaliza otopine grafen oksida

Redukcija GO provedena je iz otopine GO korištenjem hidrazin hidrata kao reducensa.

Aparatura za redukciju:

- Magnetska miješalica s grijačem
- Uljna kupelj
- Trogrla tikvica
- Liebigovo hladilo
- Termometar



Slika 3.2.3. Redukcija GO u rGO

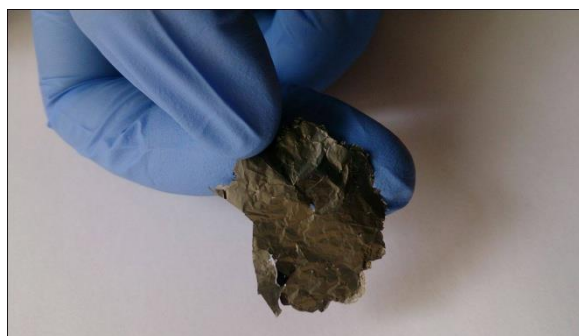


Slika 3.2.4. Filtriranje rGO kroz Buchnerov lijevak

U reaktor je dodano 24 mL GO i 76 mL vode. pH priređene otopine je iznosio 5,34 te je dodatkom NH_4OH namješten pH vrijednost na 10. Pri temperaturi oko $40\text{ }^\circ\text{C}$ dodano 1,18 mL hidrazina uz miješanje na magnetskoj miješalici te je smjesa zagrijana na temperaturu od oko $80\text{ }^\circ\text{C}$. Redukcija se odvijala 24 h uz miješanje. Nakon provedene redukcije grafenova oksida (GO) u grafen (rGO) slijedi centrifugiranje suspenzije (Slika 3.2.5.), filtriranje kroz Buchner i ispiranje 5 % -tnom otopinom HCl i vodom do konačne vrijednosti pH otopine koja iznosi 7.



Slika 3.2.5. Uredaj za centrifugiranje

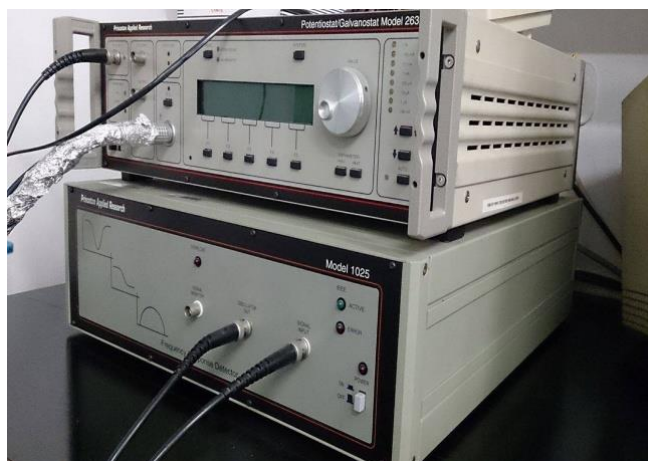


Slika 3.2.6. Reducirani GO

3.3. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA

Osnovni dijelovi aparature su:

- Potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A (Slika 3.3.1.)
- Detektor frekvencija: EG&G Princeton Applied Research, model 1025 (Slika 3.3.1.)
- Program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (EG&G Princeton Applied Research, model 398)
- Program za cikličku voltometriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- Osobno računalo
- Elektrokemijska ćelija



Slika 3.3.1. Potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263A

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu (slika 3.3.2.) koji se sastojao od:

- a) radne elektrode - disk elektroda staklastog ugljika ili Pt ($A = 0,07 \text{ cm}^2$), modificirana slojem rGO
- b) protuelektrode - Pt-lim površine, $A=1 \text{ cm}^2$
- c) referentne elektrode - zasićena kalomel elektroda (ZKE)



Slika 3.3.2. Troelektrodni sustav

3.4. PRIPREMA ELEKTRODA

Radna elektroda (slika 3.4.1.), elektroda od staklastog ugljika ili Pt elektroda, je prije svakog mjerenja polirana Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmašćena u etanolu. Protuelektrodu, Pt-lim, prije mjerenja je također potrebno žariti i isprati u redestiliranoj vodi.



Slika 3.4.1. Disk elektrode na koje je nanesen uzorak rGO

Na prethodno ispoliranu disk elektrodu nanosi se $10 \mu\text{l}$ pripremljene suspenzije koja se sastojala od 10 mg grafena u 1 mL NMP. Uzorak se suši tijekom 24 h na zraku ili u sušioniku. Tako pripremljen uzorak koristi se za ispitivanje kapacitivnih svojstava metodom cikličke voltametrije.

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,8 \text{ V}$ i 0 V
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,5 \text{ V}$ i $0,8 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala: $v = 10, 20, 50, 100, 300$ i $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3.5. ISPITIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI UZORAKA GRAFENA

Uzorcima grafena rGO1, rGO5, rGO24 izmjereni su električni otpori pomoću uređaja Keysight 34461A (Slika 3.5.1.) Sonda uređaja (Slika 3.5.2.) ravnomjernim pritiskom položena je na uzorak tako da sva četiri vrha sonde ostvaruju jednak kontakt s listićem grafena. Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi.



Slika 3.5.1. Uređaj Keysight 34461A



Slika 3.5.2. Sonda s četiri vrha za mjerenje električne provodnosti

3.6. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM

Toplinska postojanost ispitivanih uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500 (Slika 3.6.1.) Masa uzoraka iznosila je od 0,786 mg do 1,342 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika, uz protok od 100 mL/min pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u temperaturnom području od 25 °C do 800 °C.



Slika 3.6.1. Termogravimetar TA Instruments Q500

3.7. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM

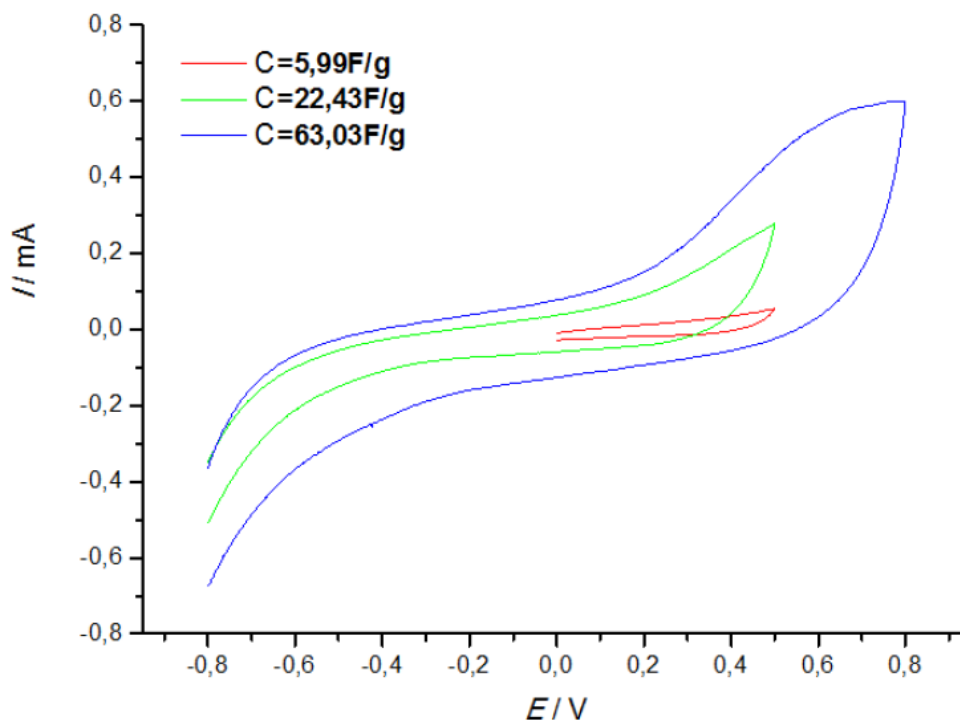
Mjerenja su izvođena sustavom za Ramanovu spektroskopiju Laboratorija za molekulsku fiziku, na Institutu Ruđer Bošković. Za pobudu ramanskih modova korišten je argonski laser Coherent INNOVA 400 na valnoj duljini 514.5 nm. Ramanski sustav (Jobin Yvon T64000) radio je u mikro-Raman modu.

3.8. ISPITIVANJE SVOJSTAVA GRAFENA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS METODA)

Mjerenje rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS metoda) je provedeno sa SPECS XPS opremljenim s Phoibos MCD 100 analizatorom elektrona i monokromatskim izvorom Al K_{α} X-rays of 1486.74 eV. Tipična vrijednost tlaka u UHV komori je iznosila oko 10^{-7} Pa. Za energiju od 10 eV koliko je korišteno u eksperimentima rezolucija je iznosila oko 0,8 eV.

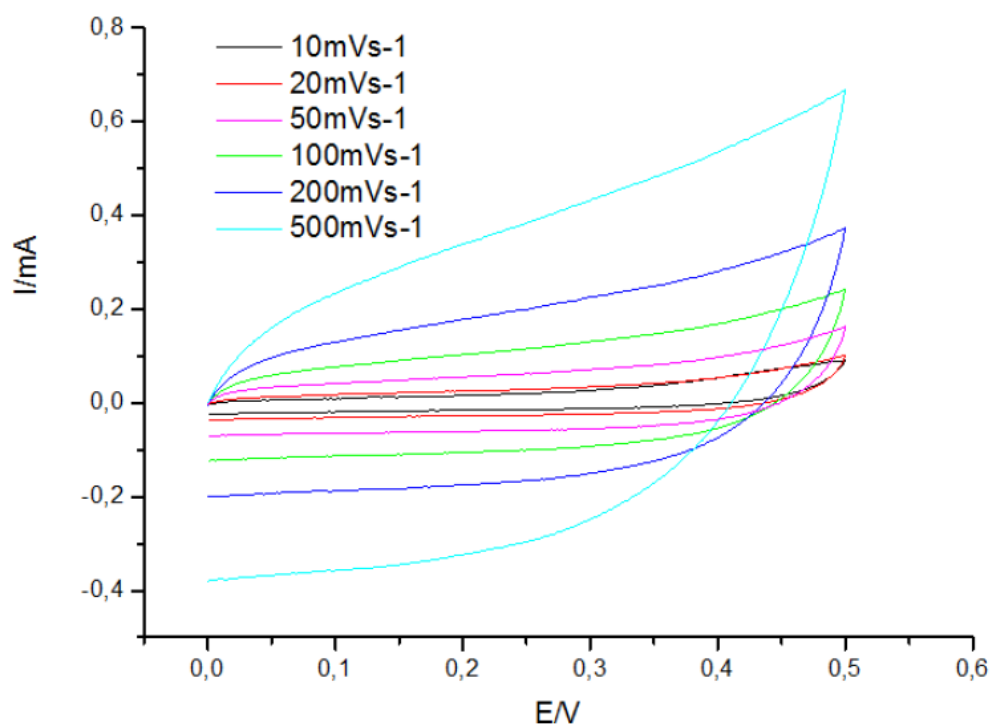
4. REZULTATI

4.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA



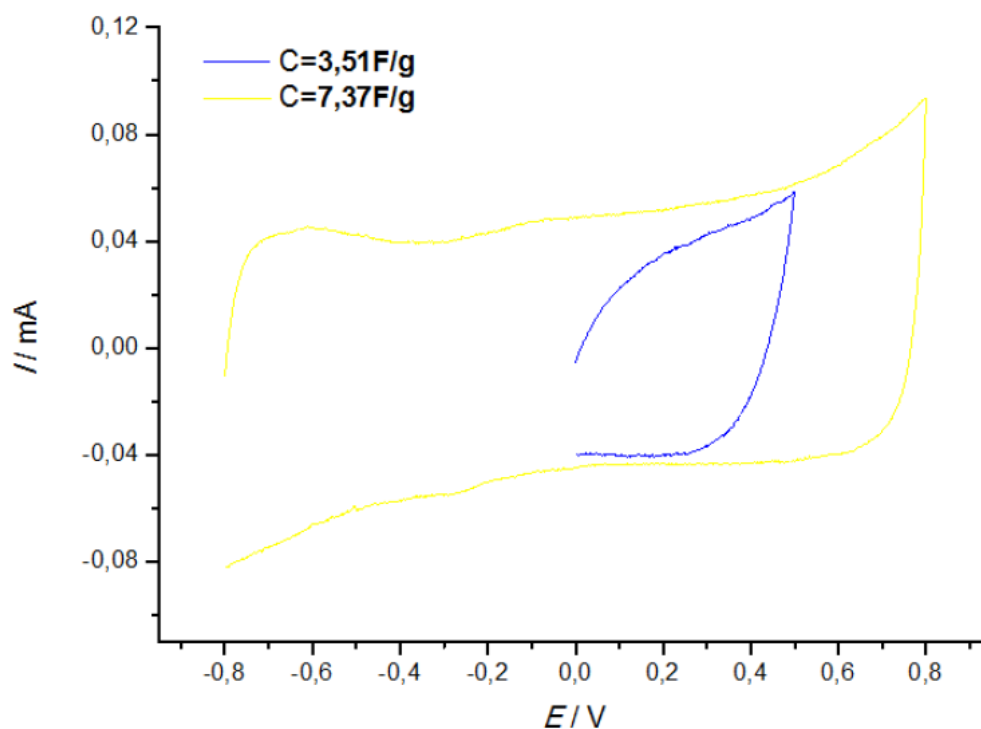
Slika 4.1.1. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO1 zabilježeni u različitim granicama potencijala otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Na slici 4.1.1. prikazani su ciklički voltamogrami za elektrodu rGO1 unutar različitih granica potencijala. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U polaznom dijelu voltamograma kod potencijala od $0,3 \text{ V}$ dolazi do naglog porasta struje. Pri potencijalu od $-0,3 \text{ V}$, u povratnom dijelu cikličkog voltamograma, također dolazi do značajnog porasta struje. U granicama potencijala od 0 V do $0,5 \text{ V}$ nema većih promjena u iznosu struje. Na cikličkom voltamogramu koji je rezultat ispitivanja u granicama potencijala od 0 do $0,5 \text{ V}$ može se primijetiti da je struja gotovo konstantna s promjenom potencijala. Iznos specifičnog kapaciteta koji je dobiven iz cikličkog voltamograma značajno varira ovisno o granicama u kojim je provedeno ispitivanje u rasponu od $5,99\text{-}63,03 \text{ F g}^{-1}$.



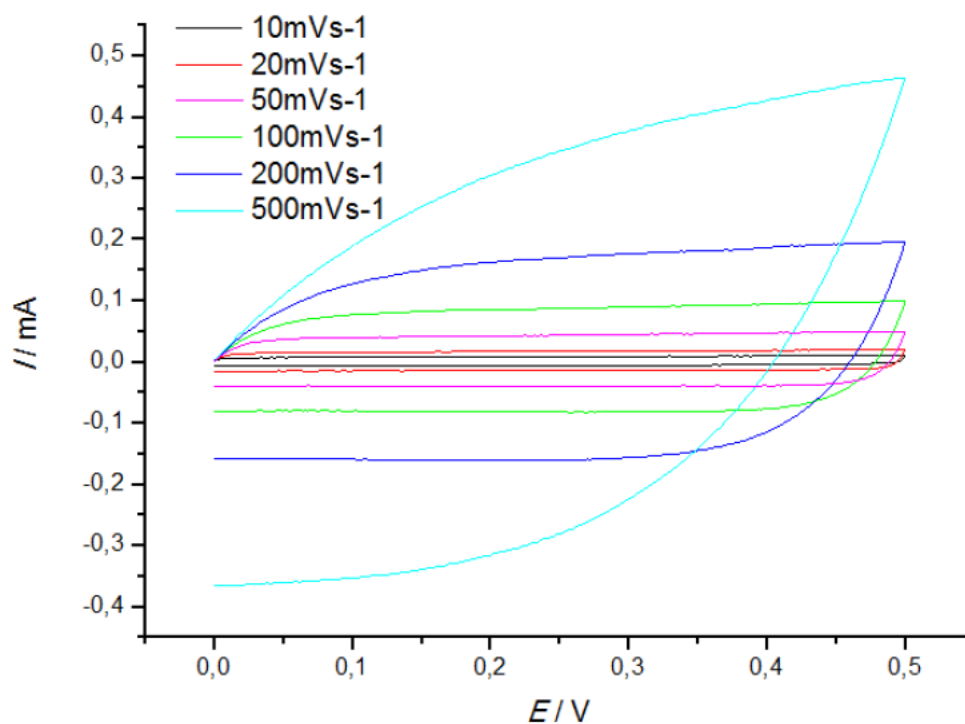
Slika 4.1.2. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO1 zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Ispitivanje iste elektrode cikličkom voltametrijom pri različitim brzinama promjene potencijala prikazano je na slici 4.1.2. Ispitivanje je provedeno u granicama potencijala 0 V do 0,5 V. Na krivuljama dobivenim pri brzinama promjene potencijala od 10 mV s^{-1} do 100 mV s^{-1} ne dolazi do većih promjena vrijednosti struje. Kod brzine od 200 i 500 mV s^{-1} vidi se u polaznom dijelu cikličkog voltamograma blagi porast struje, a u povratnom dijelu pri potencijalu od 0,3 V do 0 V struja je gotovo nepromijenjena. Također, iz voltamograma se vidi kako povećanjem brzine promjene potencijala rastu vrijednosti dobivene struje.



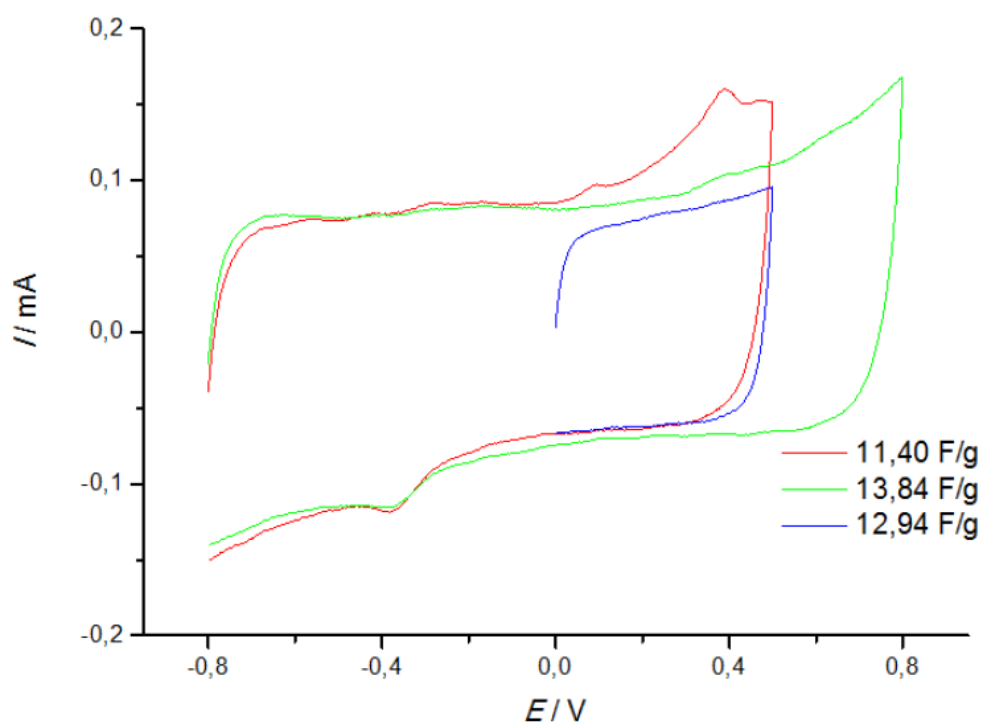
Slika 4.1.3. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO5 zabilježeni u različitim granicama potencijala otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Elektroda rGO5 ispitana je metodom cikličke voltametrije u granicama potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Dobivena su dva ciklička voltamograma koji su prikazani na slici 4.1.3. Na voltamogramu koji je zabilježen unutar granica potencijala od 0 V do $0,5 \text{ V}$ u polaznom je dijelu uočljiv porast struje dok je struja u povratnom dijelu konstantna. Voltamogram snimljen u granicama potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$ ima blagi porast struje kod potencijala pozitivnijih od $0,5 \text{ V}$ u polaznom dijelu i kod potencijala negativnijih od $-0,4 \text{ V}$ u povratnom dijelu, dok je u ostatku voltamograma promjena struje zanemariva. Dobiveni specifični kapacitet varira ovisno o granicama unutar kojih je provedeno ispitivanje pa su se tako dobivene vrijednosti kretale u granicama od $3,51\text{-}7,37 \text{ F g}^{-1}$.



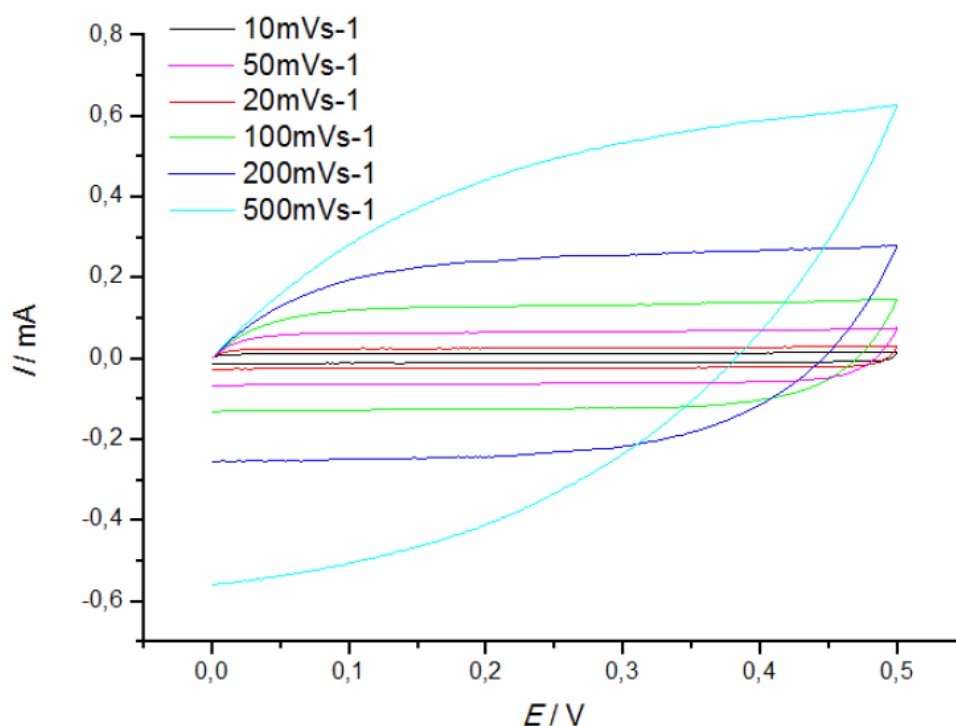
Slika 4.1.4. Ciklički voltamogrami elektrode rGO5 zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Na slici 4.1.4. pokazani su rezultati dobiveni ispitivanjem elektrode rGO5. Ispitivanje je provedeno pri brzinama promjene potencijala od 10 mV s^{-1} do 500 mV s^{-1} u granicama potencijala od 0 V do 0,5 V. Voltamogram dobiven kod brzine promjene potencijala od 500 mV s^{-1} pokazuje blagi porast struje u polaznom dijelu voltamograma i sporu promjenu struje pri promjeni smjera potencijala. Voltamogrami zabilježeni kod drugih brzina promjene potencijala imaju gotovo konstantu struju i u polaznom dijelu i u povratnom dijelu. Vidi se da se dobivene struje povećavaju s povećanjem brzine promjene potencijala.



Slika 4.1.5. Ciklički voltamogrami elektrode rGO24 zabilježeni u različitim granicama potencijala otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

Za elektrodu rGO24 zabilježeni su ciklički voltamogrami (Slika 4.1.5.) u rasponu potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$, pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . U granicama potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$ dobivene struje u polaznom dijelu voltamograma su konstantne. Do porasta struje dolazi iznad $0,5 \text{ V}$ u polaznom dijelu cikličkog voltamograma, a na voltamogramu čije su granice potencijala $-0,8 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$ vidljivo je formiranje strujnog vrha u polaznom dijelu na oko $0,3 \text{ V}$. U povratnom dijelu voltamograma također se može uočiti strujni vrh kod potencijala od $0,4 \text{ V}$. U ostatku voltamograma struja nije značajno varirala. Dobiveni specifični kapacitet varira ovisno o granicama unutar kojih je provedeno ispitivanje pa su se tako dobivene vrijednosti kretale u granicama od $11,40\text{-}13,84 \text{ F g}^{-1}$.

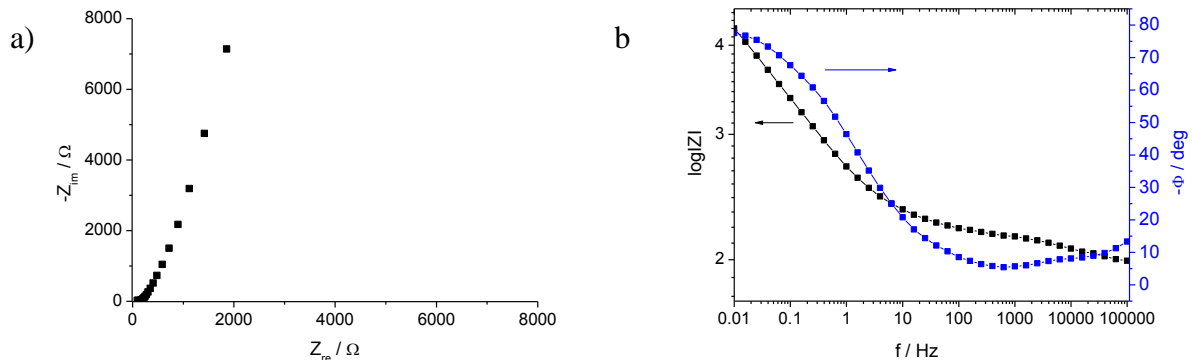


Slika 4.1.6. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO24 zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Na slici 4.1.6. zabilježeni su ciklički voltamogrami dobiveni ispitivanjem elektrode rGO24. Dobiveni su rezultati u području potencijala od 0 V do 0,5 V. Ispitivanje je provedeno pri brzinama promjene potencijala od 10 - 500 mV s^{-1} . Kod voltamograma zabilježenih kod brzina promjene potencijala od 10 mV s^{-1} do 200 mV s^{-1} nema većih promjena vrijednosti struje, struja je uglavnom konstantna. Promatrajući voltamogram čija je brzina promjene potencijala bila 500 mV s^{-1} vidi se da se vrijednost struje kontinuirano mijenja što ukazuje na smanjenu reverzibilnost odziva. S povećanjem brzine promjene potencijala struje rastu.

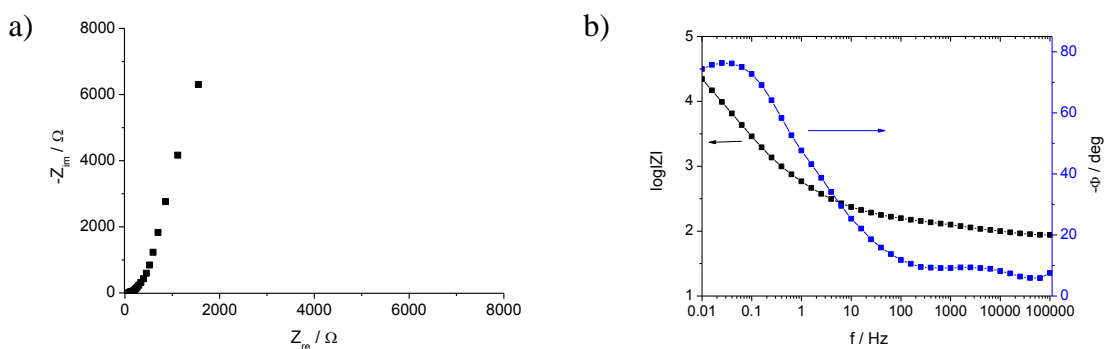
4.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

4.2.1. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA KOD 0 V



Slika 4.2.1.1. Prikaz rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom snimljenih za rGO1 elektrodu pri potencijalima 0 V a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram.

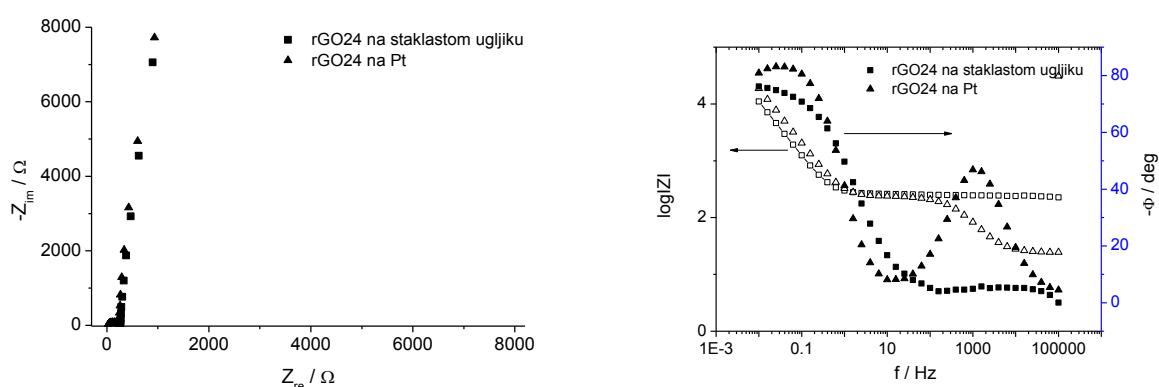
Na slici 4.2.1.1. a) prikazan je Nyquistov dijagram za rGO1 elektrodu snimljen kod potencijala 0 V. Iz Nyquistovog dijagrama vidljivo je da se imaginarna komponenta mijenja s frekvencijom dok je realna komponenta impedancije mijenja znatno sporije što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Na slici 4.2.1.1. b) prikazan je Bodeov dijagram za rGO1 elektrodu. Ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji se sastoji od dva linearna dijela, što znači da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Kapacitivno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 80° .



Slika

4.2.1.2. Prikaz rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom snimljenih za rGO5 elektrodu pri potencijalima 0 V, a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram.

Na slici 4.2.1.2. a) prikazan je Nyquistov dijagram za rGO5 elektrodu snimljen kod potencijala 0 V. Iz Nyquistovog dijagrama vidljivo je da se imaginarna komponenta mijenja s frekvencijom dok je realna komponenta impedancije gotovo u potpunosti konstantna, što je karakteristično za odziv kondenzatora. Na slici 4.2.1.2. b) prikazan je Bodeov dijagram za rGO5 elektrodu. Ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji se sastoji od dva linearna dijela, što znači da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Kapacitivno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 75° .



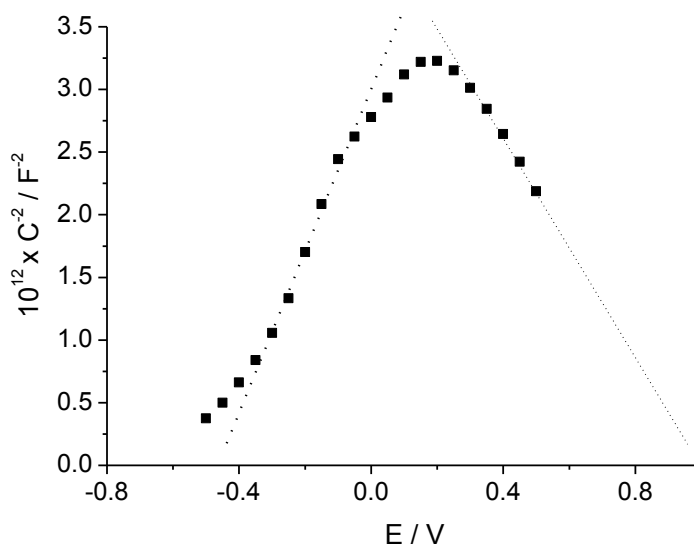
Slika 4.2.1.3. Prikaz rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom snimljenih za rGO24 elektrodu pri potencijalima 0 V, a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram na podlozi od Pt i staklastog ugljika.

Na slici 4.2.1.3. a) prikazan je Nyquistov dijagram za rGO24 elektrodu, snimljen kod potencijala 0 V. Zabilježeno je ponašanje rGO5 uzorka koji je nanesen na staklasti ugljik (GC) i platinu i za oba uzorka je vidljivo da se imaginarna komponenta mijenja s frekvencijom dok je realna komponenta impedancije gotovo u potpunosti konstantna, što je specifično za kapacitivno ponašanje. Na slici 4.2.1.3. b) prikazan je Bodeov dijagram za iste elektrode. Ovisnost logaritma apsolutne impedancije o frekvenciji u slučaju kad je kao podloga korišten GC se sastoji od dva linearna dijela, što znači da se elektroda ponaša kao serijski spoj kondenzatora i omskog otpora. Kapacitivno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 80° . U slučaju kad je kao podloga korištena Pt ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji sastoji se od više linearnih ovisnosti što ukazuje da se sustav sastoji od više elemenata električnog ekvivalentnog kruga. Razlog toga može biti da se osim grafena,

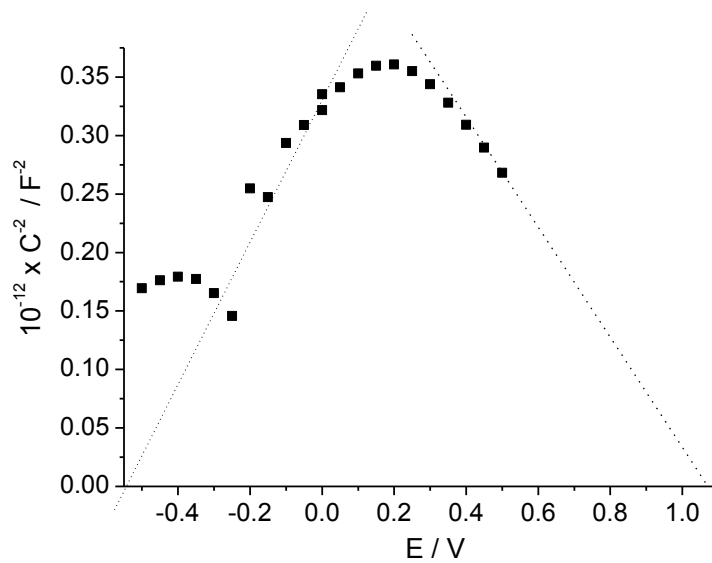
djelomično zabilježen i odziv podloge. Kapacitivno ponašanje potvrđuje i fazni kut koji se približava vrijednosti od 90° , što je idealni slučaj kapacitivnog ponašanja.

4.2.2. MOTT SCHOTTKY ANALIZA

Provedeno je ispitivanje elektrode metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u širokom području potencijala. Ispitivanje je provedeno kod frekvencije 100 mHz. U dobivenom Mott Schottky prikazu zabilježene su dva linearna dijela s pozitivnim i negativnim nagibom odakle slijedi da se elektroda u području negativnih potencijala ponaša kao n tip poluvodiča dok se kod pozitivnih potencijala ponaša kao p tip poluvodiča. U slučaju rGO1 elektrode pozitivan nagib je zabilježen u području potencijala od -500 mV do 150 mV. Negativan nagib je zabilježen u području potencijala od 200 mV do 500 mV. U slučaju rGO24 elektrode pozitivan nagib je zabilježen u području potencijala od -300 mV do 200 mV, a negativan nagib je zabilježen u području potencijala od 200 mV do 500 mV.

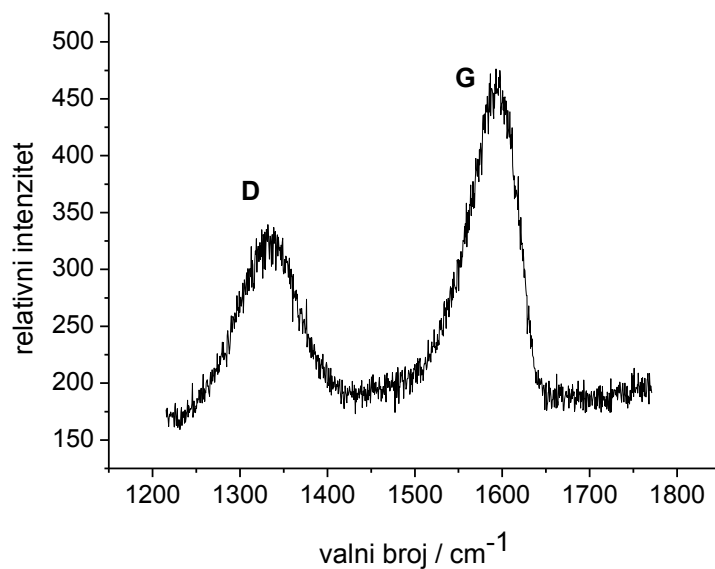


Slika 4.2.2.1. Mott Schottky prikaz za rGO1 elektrodu zabilježen kod raznih potencijala i frekvencije 100 mHz

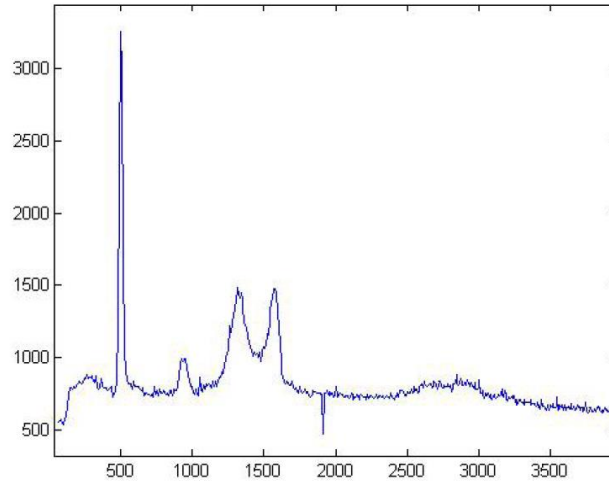


Slika 4.2.2.2. Mott Schottky prikaz za rGO24 elektrodu zabilježen kod raznih potencijala i frekvencije 100 mHz

4.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA



Slika 4.3.1. Prikaz rezultata Ramanove spektroskopije za GO

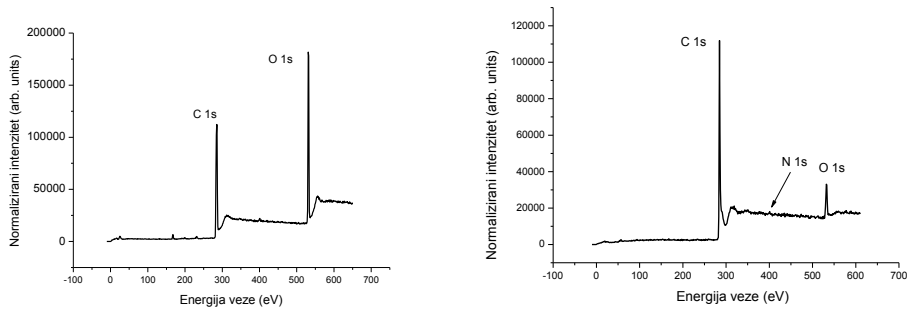


Slika 4.3.2. Prikaz rezultata Ramanove spektroskopije za rGO24

Značajne strukturne promjene koje se događaju tijekom redukcije GO u rGO mogu se vidjeti i prema rezultatima dobivenim Ramanovom spektroskopijom. GO i rGO pokazuju razlike u Ramanovu spektru gdje pokazuju G vrpca pri 1590 cm^{-1} i D vrpca pri 1360 cm^{-1} . U slučaju rGO24 dolazi do povećanju omjera intenziteta vrpce D u odnosu na vrpca G. Ta promjena sugerira smanjenje prosječne veličine sp^2 domena zbog redukcije raslojenog GO. G vrpca odgovara ugljikovim sp^2 domena u ravnini. D vrpca predstavlja vibracije van ravnine i prisutnost sp^3 ugljika. Omjer intenziteta D i G vrpce daje važne informacije jer je obrnuto proporcionalan prosječnoj veličini sp^2 ugljične domene.

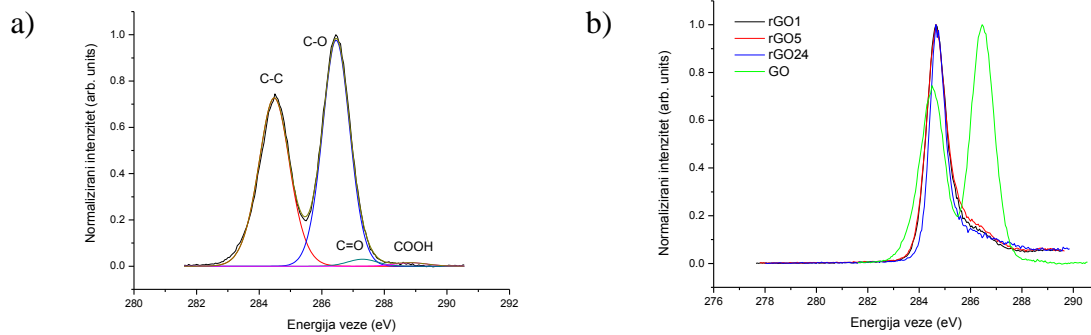
4.4. RENDGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS metoda)

Rendgenskom fotoelektronskom mikroskopijom analizirani su uzorci grafenova oksida i reduciranog grafenova oksida.

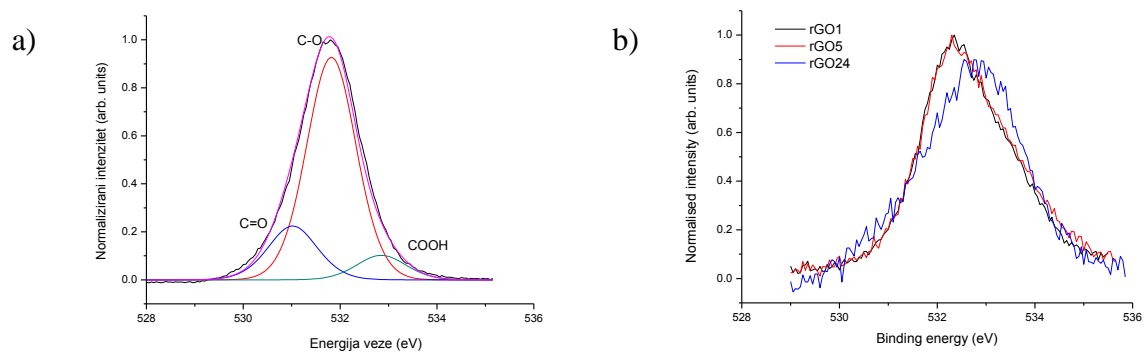


Slika 4.4.1. XPS spektar za rGO reduciran kod različitih vremena (rGO1, rGO5 i rGO24).

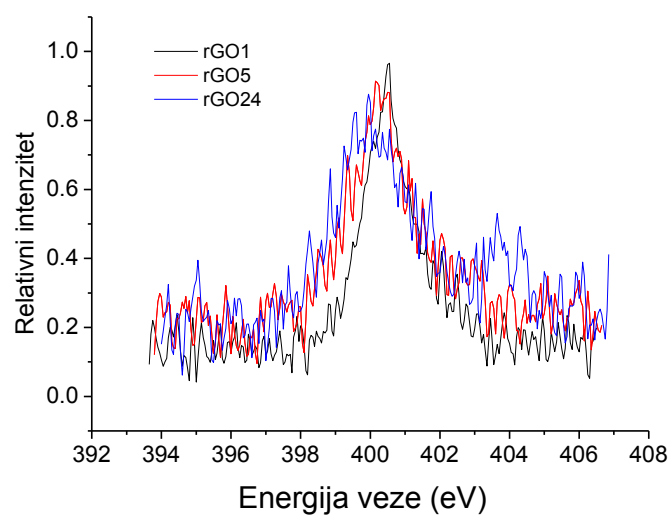
Na slici 4.4.1. prikazani su XPS spektri GO i rGO odakle se uočava da je udio kisika u rGO značajno smanjen.



Slika 4.4.2. Spektri energija vezanja dobiveni XPS metodom za C 1s elektrone za uzorak a) GO i b) rGO



Slika 4.4.3. Spektri energija vezanja dobiveni XPS metodom za O 1s elektrone za uzorak a) GO i b) rGO



Slika 4.4.4. Spektri energija vezanja dobiveni XPS metodom za N 1s elektrone za uzorak a) GO i b) rGO

Na slici 4.4.2. prikazan je spektar C 1s elektrona u uzorku GO (4.4.2. a), te uzorku reduciranog GO (rGO1, rGO5 i rGO24) (4.4.2. b). U slučaju GO spektar karakteriziraju dvije rezonancije kod 284,5 i 286,5 eV koje su povezane s C-C vezom i C-O epoksidnim skupinama. Uočava se i doprinos karbonilnih C=O (287,4 eV) skupina i karboksilnih skupina COOH (289 eV) koji je znatno slabije izražen. U slučaju reduciranog uzorka energije koje odgovaraju C-C vezama su znatno izraženije u odnosu na energije koje odgovaraju C-O, C=O i COOH vezama. Također se uočava da je najizraženije smanjenje kod energije vezanja za epoksi skupinu.

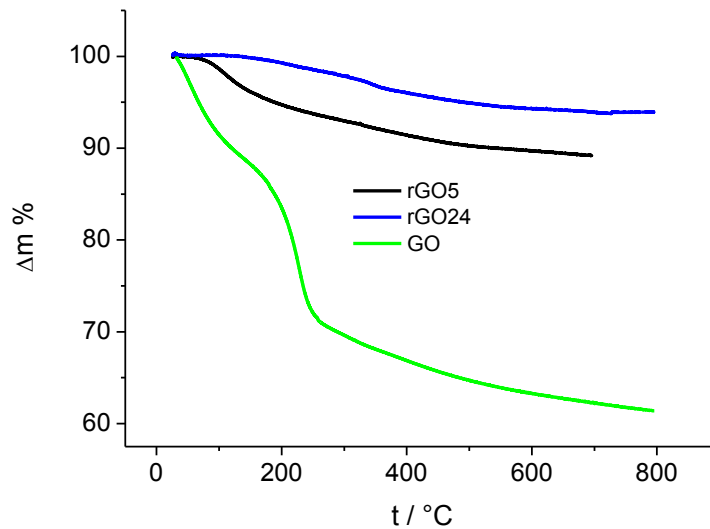
XPS spektar je zabilježen i za O 1s elektrone (slika 4.4.3.). GO spektar karakterizira rezonancija energije vezanja kod 531,7 eV koja odgovara epoksidnoj C-O vezi dok su slabije izražene energije vezanja za C=O (531 eV) i COOH skupine (532,8 eV). Spektar dobiven za uzorak kod kojeg je redukcija provedena tijekom 1 i 5 sati je sličan dok su kod uzorka reduciranog tijekom 24 sata uočava da su više izražene energije vezanja za C=O i COOH skupine.

U uzorku je prisutna rezonancija energija vezanja za dušik koja je slabo izražena (slika 4.4.4.). Spektar karakteriziraju dvije rezonancije kod 399 eV i 401 eV koje odgovaraju piridinskom i piridonskom dušiku. S time da je udio piridinskog dušika (399 eV) nešto manji kod uzorka tretiranog tijekom 1 sata. Za uzorak tretiran tijekom 24 sata zabilježena je i rezonancija energije vezanja za oksidirani piridinski dušik (403 eV).

4.5. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Metodom termogravimetrijske analize ispitani su uzorci GO, rGO5 i rGO24. Termogravimetrijskom analizom dolazimo do informacija o količini kisika u ispitivanom uzorku. U inertnoj atmosferi dolazi do uklanjanja kisika iz strukture uzorka i do gubitka mase. Na temperaturi od oko 100 °C uočava se gubitak vode u uzorku grafenova oksida. Vidljivo je da uzorak GO sadrži puno više vode od ostalih uzoraka. Nakon prijeđenih 100 °C uzorku rGO5 se primjetno smanjuje masa. Kod uzorka GO dolazi do većeg gubitka mase na temperaturama do 250 °C nakon kojih je gubitak mase blaži. Kod uzorka rGO24 do gubitka mase dolazi tek na 150 °C odakle se nastavlja do viših temperatura te u konačnici ukupni gubitak mase uzorka rGO je oko 5%. Što je više kisikovih skupina u uzorku dobiti će se veći

pad mase što ukazuje na to da GO sadrži najviše kisikovih funkcionalnih skupina te mu gubitak mase iznosi oko 40%, a rGO5 i rGO24.



Slika 4.5.1. Termogravimetrijska analiza uzoraka u rasponu od 25 do 800 °C, brzinom promjene od 10°C min⁻¹

4.6. ELEKTRIČNA PROVODNOST

Mjerenjem metodom četiri točke dobivene su vrijednosti otpora za tri različita uzorka grafena. Također su izmjerene debljine slojeva mjerenih listića grafena.

Električna otpornost računa se po formuli:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (4.6.1)$$

Električna provodnost je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (4.6.2)$$

Tablica 4.6.1. Vrijednosti otpora, debljine sloja i električne provodnosti za rGO24, rGO5 i rGO1

Uzorak	R, Ω	d, m	$\kappa, \text{S cm}^{-1}$
rGO24	15	10^{-5}	14,7
rGO5	330	10^{-6}	6,69
rGO1	270	$2 \cdot 10^{-6}$	4,08

U Tablici 4.6.1. prikazane su izmjerene vrijednosti otpora za tri različita uzorka grafena. Otpor najviše reduciranog uzorka, rGO24, je najmanji. Otpori uzorka rGO1 i rGO5 su slični, kao i njihova vodljivost. Vodljivost rGO24 uzorka je najveća i iznosi $14,7 \text{ S cm}^{-1}$.

5. RASPRAVA

Grafen je ugljikov materijal sastavljen od sp^2 hibridiziranih atoma koji tvore 2D strukturu iznimnih svojstava kao što su velika električna/toplinska provodnost, izrazito velika površina te velika mehanička čvrstoća. Navedena svojstva privlače pozornost u različitim područjima primjene poput senzora, materijala za skladištenje energije, kod kompozitnih polimernih materijala te nizu drugih primjena [7]. Cilj ovog rada bio je priprema grafena i ispitivanje njegovih strukturalnih i elektrokemijskih svojstava radi utvrđivanja mogućnosti primjene ovih materijala kod superkondenzatora te kao elemenata u poluvodičkim diodama.

Poznato je da je zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina GO topiv u vodi, ali isto tako da posjeduje izolatorska svojstva. Stoga je, da bi se postigla dobra električna provodnost, što je nužno za njegovu konačnu primjenu, neophodno ukloniti funkcionalne skupine.

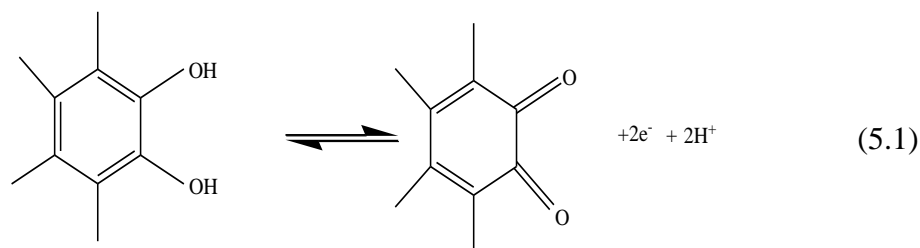
Analiza strukture dobivenih produkata provedena je korištenjem termogravimetrijske analize (TGA), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), te Ramanovom spektroskopijom. Termogravimetrijskom analizom (Slika 4.5.1.) je utvrđeno da se s povećanjem vremena redukcije smanjuje količina kisika u uzorku što znači da u procesu redukcije dolazi do uklanjanja kisikovih funkcionalnih skupina koje su prisutne u GO [32]. Međutim navedene skupine nisu uklonjene u potpunosti već stupanj uklanjanja ovisi o trajanju procesa redukcije GO.

Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS metoda) također ukazuju da se smanjio udio kisika u uzorcima rGO (Slika 4.1.- 4.4.3.) u odnosu na količinu kisika koja je prisutna kod GO. Pri tome je navise izraženo uklanjanje epoksidnih skupina (Slika 4.4.2.). XPS metodom je dokazano prisustvo dušika u svim ispitanim uzorcima (slika 4.1.b, slika 4.4.4.). Dobiveni spektri za sve ispitane uzorke pokazuju piridinski i piridonski dušik s time da je udio piridinskog dušika nešto manji kod uzorka tretiranog tijekom 1 sata. Za uzorak tretiran tijekom 24 sata zabilježena je i rezonancija energije vezanja za oksidirani piridinski dušik. Navedene dušikove strukture prikazane su u uvodnom dijelu na slici 2.7.2.1. S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da je prilikom redukcije grafena došlo do dopiranja grafena dušikom [23]. Prisustvo dušika može utjecati na energetske nivoe elektrona te dovesti do stvaranja zabranjene zone kod grafena. Poznato je da grafen ima strukturu poluvodiča s nultom energijom zabranjene zone što mu osigurava dobru električnu provodnost. Kod dopiranja dušikom grafen poprima svojstva poluvodiča n tipa [25]. Osim

dušika u strukturi rGO zaostao je određeni udio kisikovih skupina koje stvaraju strukturne defekte što također može dovesti do stvaranja zabranjene energetske zone u grafenu [33]. Stoga je za sve uzorke određena električna provodnost s ciljem da se utvrdi pokazuju li priređeni materijali dobru električnu provodnost ili po svojim karakteristikama spadaju u poluvodičke materijale. Mjerenje električne provodnosti je provedeno korištenjem metode četiri točke [31]. Dobivene vrijednosti su se kretale od 14 do 4 S cm⁻¹ pa je zaključeno da se priređeni materijali prema električnoj provodnosti nalaze na granici između poluvodiča i dobrih električnih vodiča. Iz navedenih razloga provedena je Mott Schottky analiza kojom se utvrđuju poluvodička svojstva. Osim toga ispitana su i kapacitivna svojstva što bi trebalo ukazati na mogućnost upotrebe ovih materijala u superkondenzatorima.

Struktura grafena je proučavana i upotrebom Ramanove spektroskopije u kojoj je pokazano da u procesu redukcije dolazi do porasta omjera D vrpce u odnosu na G vrpce (Slika 4.3.1 i Slika 4.3.2.). S obzirom da dolazi do regeneracije sp² domena bilo bi za očekivati obrnuti trend. Međutim upravo ovakvo ponašanje je dobiveno i u literaturi što je objašnjeno smanjenjem domena s sp² hibridizacijom [34]. Ovo je još jedan dokaz da grafen priređen u ovom postupku u svojoj strukturi sadrži defekte.

Radi utvrđivanja njihovih kapacitivnih svojstava svi uzorci su ispitani metodom cikličke voltometrije. Prilikom ispitivanja elektroda rGO5 i rGO24 u širokom rasponu potencijala dobivene su konstantna struje što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje slika (4.1.1. - 4.1.6.). Kod uzorka rGO1 (4.1.1. - 4.1.2) konstantne struje su dobivene u granicama potencijala od -0.5 do 0,5 V dok u području negativnih i pozitivnih potencijala dolazi do naglog porasta struje. Samim time se gubi idealno kapacitivno ponašanje. Razlog porasta struje može se objasniti redoks reakcijom kisikovih funkcionalnih skupina [33] Najčešće se u literaturi navodi da se tijekom polarizacije elektrode odvija redoks reakcija oksidacije kateholne strukture u *o*-kinoidnu (jednadžba 5.1) [35]. S obzirom da je postignut najmanji stupanj redukcije kod rGO1 uzorka, što je vidljivo iz XPS analize i rezultata električne provodnosti, ovaj uzorak sadrži najveći udio kisikovih funkcionalnih skupina. Stoga u cikličkom voltamogramu dolaze do izražaja struje koje odgovaraju redoks reakciji kisikovih funkcionalnih skupina.



Iz cikličkih voltamograma dobivenih u ovom radu moguće je izračunati vrijednosti kapaciteta ($C=Q/E$), odnosno specifičnih kapaciteta za slučajeve kad je poznata masa grafena. Integriranjem krivulja cikličkih voltamograma, dobije se površina ispod krivulje, koja predstavlja umnožak struje i potencijala. Iz navedene površine moguće je odrediti kapacitet i specifični kapacitet prema jednadžbama:

$$C = \frac{I \cdot E}{2\nu\Delta E}, \quad (5.2)$$

$$C_s = \frac{I \cdot E}{2\nu m\Delta E}, \quad (5.3)$$

gdje je C kapacitet (F), ν brzina promjene potencijala (V s^{-1}), ΔE razlika granica potencijala (V) u kojoj je polariziran materijal, m je masa taloženog materijala i C_s specifični kapacitet (F g^{-1}).

Najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta su dobivene za rGO1 elektrodu za koju se pokazalo da nema idealna kapacitivna svojstva u širokom području potencijala te da sadrži najveći udio kisikovih funkcionalnih skupina. Redoks reakcija kisikovih funkcionalnih skupina može doprinijeti povećanju struja, ali isto tako kisikove funkcionalne skupine uslijed steričkih smetnji mogu spriječiti aglomeraciju listova grafena. Time se znatno povećava specifična površina dostupna za nabijanje/izbijanje dvosloja zbog čega se povećava i vrijednost specifičnog kapaciteta.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija također može dati uvid u kapacitivno ponašanje elektroda (slika 4.2.1.1.-4.2.1.3.). Ispitivanje za sve uzorke je provedeno kod potencijala 0 V. Tijekom ispitivanja uzorci grafena su nanoseni na podlogu od staklastog ugljika i podlogu od platine. U slučaju staklastog ugljika u Nyquistovim prikazima se vidi da se imaginarna komponenta impedancije mijenja značajnije u odnosu na realnu komponentu impedancije. Iz Bodeovog prikaza se vidi da fazni kut teži prema vrijednostima od 90° što

ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje elektrode. Ovisnost $\log|Z|$ naprema frekvencija sastoji se od dva linearna područja pa se sustav može opisati električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od serijski spojenog kondenzatora i otpornika (slika 2.8.2.3). U slučaju kad je kao podloga korištena platinska elektroda (slika 4.2.1.3.) u području visokih frekvencija javljaju se dodatni elementi koji opisuju električni ekvivalentni krug pa se pretpostavlja da je osim odziva uzorka zabilježen i odziv podloge. To nam ukazuje da uzorak grafena bolje prekriva podlogu od staklastog ugljika u odnosu na Pt. Iz rezultata cikličke voltametrije nije bilo moguće uočiti navedenu razliku.

Rezultati cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije ukazuju na kapacitivno ponašanje dobivenog uzorka grafena (rGO1, rGO5 i rGO24) međutim vrijednosti specifičnih kapaciteta znatno ovise o količini zaostalih kisikovih funkcionalnih skupina. Uklanjanje ovih skupina je bitno jer uslijed njihovog uklanjanja dolazi do regeneracije područja s sp^2 hibridiziranim ugljikovim atomima i porasta električne provodnosti što je nužno za dobra kapacitivna svojstva. Međutim, u ovom radu je pokazano da određeni postotak zaostalih kisikovih funkcionalnih skupina, iako smanjuje električnu provodnost, može spriječiti aglomeraciju uzorka grafena i time osigurati veće vrijednosti specifičnih kapaciteta. Tako se kao optimalno vrijeme redukcije pokazao period od 1 sata kad je dobiven uzorak rGO1 koji pokazuje najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta.

Uobičajena procedura za određivanje poluvodičkih svojstava materijala je Mott-Scottky analiza koja se temelji na praćenju promjene kapaciteta elektrode s promjenom potencijala.

Kapacitet je dobiven mjerenjem impedancije kod frekvencije 100 mHz.

U odsutnosti Faradayske reakcije zabilježena struja je posljedica formiranja dvosloja na granici faze elektroda/elektrolit. Elektrodni materijal koji se često koristi u elektrokemijskim izvorima energije je aktivni ugljik. Frakowiak i Beguin navode da kod ugljika nije u potpunosti jasno koliki je utjecaj sloja prostornog naboja na vrijednosti specifičnih kapaciteta. U razmatranju ove problematike ostaje otvorena mogućnost da dobiveni kapacitet ovisi o sloju prostornog naboja koji se formira na ugljiku što je potkrijepljeno nizom navoda iz literature [3]. Slično razmatranje je uzeto u obzir u ovom radu za sloj grafena nanesen na površinu elektrode od staklastog ugljika (elektroda rGO1 i elektroda rGO24)..

S obzirom da priređeni grafen sadržava defekte u svojoj strukturi to može dovesti do formiranja zabranjene zone u energetskim nivoima elektrona čime grafena poprima poluvodička svojstva. Stoga se u ovom radu pokušalo utvrditi da li priređeni uzorci grafena

pokazuju ponašanje karakteristično za poluvodičke materijale te da li u sloju grafena istaloženom na površini elektrode dolazi do formiranja sloja prostornog naboja.

Ako se pretpostavi da se na grafenskoj elektrodi formira sloj prostornog naboja tada se međufaza može razmatrati kao serija dva kondenzatora te je ukupni kapacitet predstavljen slijedećim izrazom:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_{sc}} + \frac{1}{c_{dl}} \quad (5.4.)$$

gdje je C_{sc} kapacitet sloja prostornog naboja dok je C_{dl} kapacitet dvosloja.

Tijekom ispitivanja elektrode u širokom području potencijala zabilježena su dva linearna dijela s pozitivnim i negativnim nagibom odakle slijedi da se elektroda u području negativnih potencijala ponaša kao n tip poluvodiča dok se kod pozitivnih potencijala ponaša kao p tip poluvodiča (slika 4.2.2.1. i slika 4.2.2.2.). S obzirom da struktura grafena uključuje kisikove funkcionalne skupine i manje količine dušika tijekom polarizacije elektrode može doći do redoks reakcije ovih skupina što može znatno utjecati na elektronsku strukturu materijala te dovesti do promjene svojstava grafena odnosno do prijelaza n tipa u p tip poluvodiča.

U ovom radu proračun je proveden za područje potencijala u kojem se grafen ponaša kao n tip poluvodiča.

Kod serijski spojenih kondenzatora kondenzator s manjim kapacitetom dominira sustavom. Kod metalne elektrode najmanji kapacitet pokazuje Helmholtzov sloj dok kod poluvodiča najmanji kapacitet se odnosi na sloj prostornog naboja.

Prema teoriji Mott-Schottky kapacitet sloja prostornog naboja n tipa poluvodiča je dan relacijom 5.5.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.5.)$$

Gdje je N_D koncentracija donora, E je primjenjeni potencijal, E_{fb} je potencijal ravnih vrpca, e je naboj elektrona ($1,602 \times 10^{-19}$ C), k je Boltzmanova konstanta ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹). Za n tip poluvodiča ovisnost C^{-2} naprema E treba biti linearna s pozitivnim nagibom koji je obrnuto proporcionalan koncentraciji donora. Relativna dielektrička konstanta koja je korištena za rGO iznosila je 3 [33].

Iz jednadžbe 5.x. određena je koncentracija donora u području potencijala gdje se grafen ponaša kao n tip poluvodiča. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je stupanj dopiranja visok [36]. Koncentracija donora za slučaj elektrode rGO1 iznosi $1,42 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, dok kod rGO24 elektrode iznosi $1,9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Veća koncentracija nosioca naboja u uzorku rGO24 je u skladu s podacima dobivenim za električnu provodnost koja za rGO1 iznosi $4,08 \text{ S cm}^{-1}$, a za rGO24 iznosi $14,7 \text{ S cm}^{-1}$. Naime, uzorci koji pokazuju veću električnu provodnost imaju veću koncentraciju donora.

Izračunata je i debljina sloja prostornog naboja prema relaciji 5.6.

$$\delta_{SC} = (2\epsilon\epsilon_0(e - E_{fb})/eN_D)^{0,5} \quad (5.6.)$$

Za elektrodu rGO1 debljina sloja prostornog naboja iznosi 51,85 nm kod potencijala od -95 mV, dok kod istog potencijala za elektrodu rGO24 iznosi 16 nm. Dobivene vrijednosti su u skladu s podacima u literaturi gdje se navodi da se sloj prostornog naboja najčešće proteže unutar vrijednosti od 10-1000 nm [33].

Korištenjem Mott Schotky analize pokazano je da se dobiveni grafen kod negativnih potencijala (-0,5 V do 0,2 V) ponaša kao n tip poluvodiča dok se kod pozitivnijih vrijednosti potencijala (0,2 V - 0,5 V) ponaša kao p tip poluvodiča što otvara mogućnost primjene ovih materijala u poluvodičkim diodama.

6. ZAKLJUČAK

- Uspješno je provedena redukcija GO u rGO što je potvrđeno korištenjem Ramanove spektroskopije, rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) te termogravimetrijske analize (TGA)
- Stupanj redukcije dobivenih uzoraka raste s vremenom, ali ne značajno što pokazuje TGA i XPS analiza koje ukazuju na količinu zaostalog kisika
- Na stupanj redukcije ukazuje i električna provodnost uzoraka koja raste s porastom stupanj redukcije
- Dobiveni uzorak pokazuje kapacitivna svojstva pogodna za primjenu u superkondenzatorima s kapacitetima koji su smanjeni zbog aglomeracije grafenskih listova
- Najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta se postižu kod rGO1 uzorka.
- Aglomeracija je značajnije izražena kod uzoraka koji su tretirani tijekom duljeg vremenskog perioda zbog čega je smanjena specifična površina uzorka te je dobiven manji specifični kapacitet
- S obzirom da dio kisika nije uklonjen u redukcijskom procesu u uzorcima su prisutni defekti koji smanjuju električnu provodnost. Dokazano je i prisustvo dušika u svim ispitanim uzorcima što također može utjecati na električnu provodnost uzoraka.
- Mott Schottky analize impedancijskog odziva ukazuje na to da se rGO kod negativnijih potencijala ponaša kao poluvodič n - tipa dok se kod pozitivnih potencijala ponaša kao poluvodič p - tipa pa je stoga pogodan za izradu dioda
- Različito ponašanje unutar različitih granica potencijala može biti posljedica promjena u strukturi zaostalih kisikovih funkcionalnih skupina ili dušika
- Prisustvo defekata unutar strukture rGO potvrđeno je i Ramanovom spektroskopijom

7. ZAHVALE

Zahvaljujemo se doc. dr. sc. Marijani Kraljić Roković, na predloženoj temi, uloženom trudu i brojnim savjetima koji su nam pomogli u izradi ovog rada. Posebna zahvala za beskonačno strpljenje, uloženo vrijeme i uvijek dobru volju koja nas je poticala na daljnji rad.

Zahvaljujemo se mag. ing. cheming. Denisu Sačeru koji nam je pomogao u eksperimentalnom dijelu izrade rada i uvijek nesebično s nama dijelio stečeno znanje i iskustvo.

Zahvaljujemo se dr. sc. Ivi Šarić za XPS mjerenja, Centar za mikro i nano znanosti i tehnologije, Sveučilište u Rijeci.

Zahvaljujemo se dr. sc. Milivoju Plodinec za mjerenja provedena na Raman spektrometru, Institut Ruđer Bošković, Laboratorij materijala za konverziju energije i senzore, Zavod za fiziku materijala.

Zahvaljujemo se doc. dr. sc. Tatjani Gazivodi Kraljević što nam je omogućila provođenje sinteze na Zavodu za organsku kemiju, FKIT.

8. POPIS LITERATURE

- [1] D. Sačer, M. KraljićRoković, Materials based on reduced graphene oxides for supercapacitor devices, 5th RSEE-SEE, Book of abstracts., 236.
- [2] A. Martín, A. Escarpa, Graphene: The cutting–edge interaction between chemistry and Electrochemistry, Trends in Analytical Chemistry 56 (2014) 3
- [3] S. Park, J. An, R.D.Piner, I.Jung, D. Yang, A. Velemakanni, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff, Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets, Chem. Mater. 20 (2008), 6592–6594
- [4] S. Sheshmani, M. A. Fashapoyeh, Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets , Acta Chimica Slovenica, 60 (2013), 813-825
- [5] D. Li, R. Kanel, Graphene - Based Materials, Science, 320 (2008), 1170
- [6] D. Li, M.B.Muller, S.Gilje, R.B.Kaner, G.Wallace, Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets, Nature Nanotechnology, 3 (2008), 101-105
- [7] C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, Carbon 54 (2013) 1-21
- [8] S. Pei, H.M. Cheng, Carbon 50 (2012), 3214-3222
- [9] B. Xie, Y. Chen, M. Yu, X. Shen, H. Lei, T. Xie, Y. Zhang, Y. Wu, Nanoscale Research Letters (2015), 1-10
- [10] D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, Journal of Power Sources 196 (2011), 4875-4876
- [11] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009), 13103
- [12] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma, Journal of Power Sources 195 (2010), 3031
- [13] L.Wan, J. Wang, L. Xie, Y. Sun, K. Li, ACS Applied Materials & Interfaces 6 (2014), 15583–15596

- [14] V.H. Pham, T.D. Nguyen, J. Jang, T.D.T. Vu, Y.J. Lee, I.K. Song, RSC Advances 4 (2014), 22455–22462
- [15] X. Fan, C. Yu, J. Yang, Z. Ling, J. Qiu, Carbon 70 (2014), 130–141
- [16] S. Tongay, T. Schumann, X. Miao, B.R. Appleton, A.F. Hebard, Carbon 9 (2011) 2033-20382.
- [17] L. Y. Jiao, L. Zhang, X. R. Wang, G. Diankov, Nature 458 (2009) 877-880
- [18] L. Liao, Y. C. Lin, M. Q. Bao, R. Cheng J. W. Bai, . A. Liu, Nature 467 (2010)305-308
- [19] Z. Ogorelec, Praktikum iz fizike čvrstog stanja, I dio, Sveučilište u Zagrebu, 1985.
- [20] Zavod za Elektrokemiju, Interna skripta Praktikum iz Elektrokemije, Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije (2004)
- [21] P. W. Atkins, M. P. Trapp, M. P. Cady, C. Giunta, Atkins' Physical Chemistry, 7th.Ed, Oxford University Press, Inc, New York (2002)
- [22] A. Sproul, Understanding the p-n junction, Resources for the Secondary Science Teacher (2007)
- [23] R. Lv, M. Terrones, Materials Letters 78 (2012), 209-211
- [24] P.T. Araujo, M. Terones, M.S. Dresselhaus, Materials Today 15 (2012), 98-100
- [25] P. Avouris, Nano Letters 10 (2010), 4285-4286
- [26] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, ACS Catalysis 2 (2012), 781-784
- [27] J. Yang, M.R. Jo, M. Kang, Y.S. Huh, H. Jung, Y.M. Kang, Carbon 73 (2014), 106-113
- [28] D.W. Chang, E.K. Lee, E.Y. Park, H. Yu, H.J. Choi, I.Y. Jeon, G.J. Sohn, D. Shin, N. Park, J.H. Oh, L. Dai, J.B. Baek, Journal of the American Chemical Society 135 (2013), 8981-8983
- [29] N. Šešelj, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2013.
- [30] M. Akrapović, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2014.
- [31] S. Roth, D. Carroll, One-Dimensional Metals, Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotube; Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2004.

- [32] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković·
Electrochim. Acta 193 (2016) 311-320
- [33] F. Béguin, E. Frackowiak, Carbons for electrochemical energy storage and conversion
systems, CRC Press, Boca Raton 2010, 38-47
- [34] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y Wu,
S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Carbon (2007) 1558-1565
- [35] D. Sačer, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2014.
- [36] Ž. Petrović, N. Lajči , M. Metikoš-Huković, Ranko Babić, J Solid State Electrochem. 15
(2011) 1201–1207

9. SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je priprema grafena i ispitivanje njegovih strukturnih te elektrokemijskih svojstava radi utvrđivanja mogućnosti njegove primjene u superkondenzatorima te u konstrukciji pouvodničkih dioda. Redukcija grafenova oksida (GO) u grafen (rGO) provedena je hidrazin hidratom pri pH=10 i temperaturi od 80 °C. Vrijeme trajanja eksperimenta iznosilo je 1 h, 5 h i 24 h pri čemu su dobiveni produkti rGO1, rGO5 i rGO24. Produkti su okarakterizirani metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), termogravimetrijske analize (TGA), rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) te Ramanove spektroskopije. XPS metoda pokazala je da uzorak rGO ima značajno manji udio kisika u odnosu na GO, da je dopiran dušikom te da je udio dušika mali. Korištenjem TGA metode također je pokazano da se u procesu redukcije uspješno uklanja kisik. Ramanovom spektroskopijom potvrđeno je da je rGO uzorci sadrže strukturne defekte te da je tijekom postupka redukcije došlo do smanjenja sp^2 domena. Električna provodnost za sva tri uzorka kretala se u granicama od 4,08 S cm^{-1} do 14,7 S cm^{-1} . Dobivene vrijednosti električne provodnosti rastu s porastom vremena redukcije što ukazuje da tijekom redukcije dolazi do regeneracije sp^2 strukture.

Uzorci grafena nanoseni su na podlogu od staklastog ugljika pri čemu su formirane elektrode modificirane grafenom (elektroda rGO1, elektroda rGO5 i elektroda rGO24). Sve ispitane elektrode pokazuju dobra kapacitivna svojstva što je određeno metodom cikličke voltametrije u otopini 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 . Najveća vrijednost specifičnog kapaciteta dobivena je za elektrodu rGO1 (63,03 F g^{-1}) kod koje je postignut najmanji stupanj redukcije pa se pretpostavlja da je kod ovog uzorka manje izražena aglomeracija listova grafena. EIS rezultati također ukazuju na kapacitivno ponašanje elektroda. Korištenjem Mott Schotky analize pokazano je da se rGO elektroda, kod negativnih potencijala (-0,5 V do 0,2 V) ponaša kao n tip poluvodiča, dok se kod pozitivnijih vrijednosti potencijala (0,2 V do 0,5 V) ponaša kao p tip poluvodiča što otvara mogućnost primjene ovih materijala u konstrukciji pouvodničkih dioda.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, grafen oksid, grafen, Mott Schotky analiza

10. SUMMARY

The main goal of this research was the preparation of graphene and studying its electrochemical and structural properties in order to determine the possible applications of this material in supercapacitors and semiconductor diodes. Graphene oxide (GO) to graphene (rGO) reduction has been successfully carried out using hydrazine hydrate at pH 10 and temperature of 80 °C. The duration of the experiment was 1 h, 5 h and 24 h resulting in products rGO1, rGO5 and rGO24. The products have been characterized by a number of methods, including cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. XPS method has shown a significant drop in oxygen contribution in rGO sample when compared to GO sample, it has also shown a small nitrogen doping contribution. Using the TGA method has also proven that the reduction process successfully removes oxygen. Raman spectroscopy has determined an increased intensity ratio of D to G band following chemical reduction which indicates the existence of structural defects in rGO sample that suggests a decrease in the average size of the sp² domains upon reduction. Electrical conductivity has been determined for all three of the samples and the obtained values ranged from 4,08 S cm⁻¹ to 14,7 S cm⁻¹. The electrical conductivity values increase with increased time of reduction which indicates that sp² structure regeneration takes place. Different graphene samples were applied on glassy carbon support in order to prepare rGO1, rGO5 and rGO24 electrodes. All of the tested electrodes show good capacitive properties which has been determined using cyclic voltammetry in 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ solution. The highest specific capacitance value has been obtained for rGO1 electrode (63,03 F g⁻¹) where the lowest level of reduction was achieved so it is assumed that the agglomeration of graphene sheets is less prominent. EIS results also demonstrate capacitive behaviour of electrodes. Mott Schottky analysis has shown *n*-type behaviour of obtained graphene at negative potentials (-0,5 V to 0,2 V) and *p*-type behaviour at positive potentials (0,2 V to 0,5 V), raising the possibility of application of these materials in semiconductor diodes.

Key words: cyclic voltammetry, graphene, graphene oxide, Mott Schottky analysis

11. ŽIVOTOPIS

Ivona Krošl rođena je 6.7.1993. godine u Koprnu. Završava osnovnu školu Antuna Kanižlića u Požegi 2008. godine i iste godine upisuje gimnaziju u Požegi. Godine 2012. je maturirala te upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Trenutno je treća godina preddiplomskog studija. Sudjelovala je na Festivalu znanosti 2015. i 2016. godine te dobila nagradu za najbolji poster na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera. Stručnu praksu je odradila u Olivalu. Trenutno je treća godina preddiplomskog studija.

Ivana Peran rođena je 02.03.1993. godine u Šibeniku. Završava osnovnu školu Tina Ujevića u Šibeniku u lipnju 2007. godine i iste godine u rujnu upisuje gimnaziju Antuna Vrančića, također u Šibeniku. Nakon mature 2011. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija i ostaje na matičnom fakultetu do danas. Stručnu praksu je odradila u Ina industrija nafte d.d. 2014.godine. 2014.godine. Sudjelovala na Sajmu ideja 2015. i na XI. susretu mladih kemijskih inženjera 2016.

Gabrijela Radić rođena je 17. ožujka 1994. godine u Virovitici. Završava osnovnu školu u Gradini 2008. godine. Iste godine upisuje Gimnaziju Petra Preradovića u Virovitici, prirodoslovno-matematički smjer. 2012. godine je maturirala i upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Trenutno je treća godina preddiplomskog studija. Sudjelovala je na Festivalu znanosti 2016. godine.