

Univerzitet u Beogradu

Fakultet za fizičku hemiju

Nemanja M. Gavrilov

Primena karbonizovanih nanostrukturnih
polianilina u elektrokatalizi i skladištenju
električne energije

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

University of Belgrade

Faculty of Physical Chemistry

Nemanja M. Gavrilov

Application of carbonized nanostructured
polyaniline in electrocatalysis and electrical
energy storage

doctoral dissertation

Beograd, 2013

Mentor

Dr Igor Pašti, docent

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije

Dr Gordana Ćirić–Marjanović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Slavko Mentus, redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Zoran Laušević, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane

milom Filipu i Vesni

Naslov disertacije

Primena karbonizovanih nanostrukturnih polianilina u elektrokatalizi i skladištenju električne energije

Rezime

Cilj ove doktorske disertacije jeste da ispita materijale na bazi polianilina sa kovalentno vezanim azotom, označene kao C-PANI, C-PANI.DNSA i C-PANI.SSA, dobijene karbonizacijom nanostrukturnog polianilina (PANI) sintetisanih u vodi (bez dodatka kiseline) i u prisustvu 3,5-dinitrosalicilne kiseline (DNSA) i 5-sulfosalicilne kiseline (SSA), respektivno, u cilju određivanja njihove elektrokatalitičke aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika (ORR) i mogućnosti skladištenja električne energije unutar dvojnog električnog sloja, u alkalnoj sredini. Analiza mogućnosti skladištenja električne energije i aktivnosti prema ORR ovih materijala bazirana je na elektrohemijskim metodama galvanostatskog punjenja/pražnjenja i ciklične voltometrije. Elektrohemijski podaci su povezani sa strukturnim i teksturalnim karakteristikama dobijenim pomoću ramanske spektroskopije, difrakcije X-zraka, fotoelektronske spektroskopije X-zraka, elementarne analize i merenja sorpcije azota.

Pokazano je da specifični kapaciteti rastu po sledećem redosledu: C-PANI.DNSA < C-PANI < C-PANI.SSA. Najbolje karakteristike C-PANI.SSA prilikom galvanostatskog punjenja/pražnjenja mogu se povezati sa najvećim sadržajem azota u površini i najvećim sadržajem funkcionalnih grupa sa piridinskim azotom. Takođe, od značaja je najveća električna provodljivost, kao i pogodan odnos zapremina mikropora i mezopora i najveći sadržaj mezopora među tri ispitana materijala.

Pokazano je da je pogodan međuodnos teksturalnih karakteristika, ukupnog sadržaja površinskog azota i sadržaja određenih funkcionalnih grupa pomenutih materijala odgovoran za znatne varijacije u elektrokatalitičkim svojstvima za ORR, uključujući i varijacije u broju elektrona razmenjenih po molekulu O₂ (od 2 do skoro 4) i varijacije potencijala na kome započinje reakcija redukcije kiseonika. Takođe je pokazano da količina katalizatora znatno utiče na kinetiku ORR. Izuzetna elektrokatalitička aktivnost je izmerena za C-PANI.SSA. Otkrivena je i međusobna veza elektrokatalitičke aktivnosti i karakteristika punjenja/pražnjenja dvojnog električnog sloja kod ispitivanih ugljeničnih nanomaterijala sa kovalentno vezanim azotom.

Karbonizovani nanostrukturni polianilin (C-PANI) hidrotermalno je tretiran sa 1 mol dm⁻³ KOH na 200 °C. Dobijeni materijal C-PANI.HAT200 pokazao je nadnapon za reakciju redukcije kiseonika veoma blizak onima za elektrokatalizatore bazirane na platini, dok se ORR odvija prividnim 4-elektronskim mehanizmom. Značajna poboljšanja, kako kapacitivnih svojstava, tako i elektrokatalitičke aktivnosti C-PANI.HAT200, povezana su sa modifikacijom površinskih funkcionalnih grupa uzrokovanom hidrotermalnim tretmanom. Opisani niskotemperaturni hidrotermalni tretman može predstavljati jednostavan način postsintetičke modifikacije ugljenika sa kovalentno vezanim azotom, što bi omogućilo proizvodnju novih naprednih multifunkcionalnih materijala sa izuzetnim elektrohemijskim svojstvima.

C-PANI u formi nanocevi/nanolistova, upotrebljen je i kao podloga za sintezu novog tipa elektrokatalizatora sa nanočesticama platine PtNPs/C-PANI, sa dijametrom Pt nanočestica od ≈ 9 nm.

PtNPs/C–PANI nanokompozit je okarakterisan transmissionom elektronskom mikroskopijom, cikličnom voltametrijom, termogravimetrijskom i XRD analizom. Elektrokatalitička aktivnost prema reakciji redukcije kiseonika ispitana je u alkalnoj i kiselj sredini korišćenjem tehnike rotirajućeg diska. U kiselj sredini, elektrokatalitička aktivnost je upoređena sa polikristalnom platinom i komercijalnim katalizatorom sa Pt deponovanom na ugljeniku. Potvrđena je veća specifična elektrokatalitička aktivnost, koja iznosi $\approx 1 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$, u regionu mešane kinetike ($E = 0,8 \text{ V}$ prema RHE).

Ključne reči: Polianilin, N-dopirani ugljenici, reakcija redukcije kiseonika, kondenzator, nanostrukture, hidrotermalna aktivacija, fenolne kiseline

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija – elektrohemija

UDK: 541.138:621.351 (043.3)

Title

Application of carbonized nanostructured polyaniline in electrocatalysis and electrical energy storage

Abstract

The aim of this doctoral dissertation is to study nitrogen-containing nanostructured carbon materials, denoted as C-PANI, C-PANI.DNSA and C-PANI.SSA, prepared by the carbonization of nanostructured polyaniline (PANI) doped with sulfuric acid, 3,5-dinitrosalicylic acid (DNSA) and 5-sulfosalicylic acid (SSA), respectively, for their electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR) and charge storage ability, both in alkaline solution. In order to determine the charge storage properties and electrocatalytic activity of these materials for ORR, galvanostatic charge/discharge and cyclic voltammetry measurements are performed. Electrochemical data are correlated to the structural and textural data obtained by Raman spectroscopy, X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy, elemental analysis and nitrogen sorption analysis.

It is found that the specific capacitance increased in the order: C-PANI.DNSA < C-PANI < C-PANI.SSA. The best charge-storage performance of C-PANI.SSA is attributed to its highest surface fraction of nitrogen, the highest surface content of pyridinic nitrogen groups, and the highest electrical conductivity, as well as to its well-balanced micro- and mesoporosity and highest content of mesopores.

A fine interplay of textural characteristics, overall content of surface nitrogen and content of specific surface nitrogen functional groups are found to be responsible for a considerable variations in electrocatalytic properties toward ORR, involving variations in apparent number of electrons exchanged per O₂ molecule (from 2 to nearly 4) and variations in onset potential. The catalyst loading is found to remarkably influence the ORR kinetics. The excellent electrocatalytic activity is found for C-PANI.SSA. The interrelation between the electrocatalytic activity and the electrical double layer charging/discharging characteristics of the investigated N-doped nanocarbon materials is revealed.

Carbonized nanostructured polyaniline (C-PANI) was hydrothermally treated with 1 mol dm⁻³ KOH at 200 °C. Onset potential for ORR matched the one of platinum-based electrocatalyst, while ORR is found to approach apparent four-electron pathway. Significant improvements of both capacitive and electrocatalytic properties of C-PANI.HAT200 are correlated to the modification of surface functional groups induced by the hydrothermal treatment. Described low temperature hydrothermal treatment might be a simple route for post-synthetic modification of N-doped nanocarbons which would allow production of new advanced multifunctional materials with exceptional characteristics.

Nitrogen-containing carbonized polyaniline nanotubes/nanosheets are used to synthesize a novel type of supported Pt nanoparticles electrocatalyst PtNP/C-PANI, with the Pt nanoparticles of ≈ 9 nm in diameter. PtNP/C-PANI nanocomposite was characterized by transmission electron microscopy, cyclic voltammetry, thermogravimetric and XRD analyses. Its electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in both the alkaline and acidic solutions is studied by a rotating disc technique. In

acidic media, this electrocatalyst was compared to both smooth platinum and commercial C-supported Pt-based electrocatalyst. Its higher specific electrocatalytic activity, which amounted to $\approx 1 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ in the region of mixed kinetics ($E = 0.8 \text{ V vs. RHE}$), is proved.

Keywords: Polyaniline, N-doped carbon, oxygen reduction reaction, capacitance, nanostructures, hydrothermal activation, phenolic acids

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials and Physical Chemistry – Electrochemistry

UDC: 541.138:621.351 (043.3)

Sadržaj

I – PREGLED LITERATURE	1
<i>I.1. Materijali za reakciju redukcije kiseonika</i>	2
<i>I.1.1. Načini sinteze ugljeničnih materijala sa kovalentno vezanim azotom</i>	2
<i>I.1.2. Karbonizacija polianilina kao metoda dobijanja ugljeničnih nanomaterijala</i>	3
<i>I.1.3. Uticaj ugradnje azota na strukturna i elektronska svojstva ugljeničnih materijala</i>	4
<i>I.2. Reakcija redukcije kiseonika</i>	9
<i>I.2.1. Elektrokataliza reakcije redukcije kiseonika na ugljeničnim materijalima sa ugrađenim azotom</i>	12
<i>I.2.2. ORR na model-površinama</i>	18
<i>I.2.3. Uticaj sadržaja azota na ORR</i>	19
<i>I.2.4. Uticaj morfologije azotom-bogatim ugljeničnih materijala na ORR</i>	20
<i>I.2.5. Potencijalna uloga nanostrukture</i>	21
<i>I.3. Ugljenični nanomaterijali sa ugrađenim azotom kao katalitičke podloge</i>	22
<i>I.4. Aktivacija i modifikacija površine ugljenih materijala</i>	25
<i>I.4.1. Hemijski metod aktivacije</i>	27
<i>I.4.2. Fizički metod aktivacije</i>	27
<i>I.4.3. Hidrotermalna modifikacija</i>	28
<i>I.5. Uređaji za skladištenje električne energije</i>	30
<i>I.5.1. Mehanizam skladištenja energije u elektrohemijским superkondenzatorima</i>	32
<i>I.5.1.1. Elektrohemijski kondenzatori sa dvojnim električnim slojem (EDLC)</i>	33
<i>I.5.1.2. Pseudo–Superkondenzatori</i>	35
<i>I.5.1.3. Hibridni kondenzatori</i>	36
<i>I.5.2. Elektroliti</i>	36
<i>I.5.2.1. Vodeni elektroliti</i>	37

1.5.2.2. <i>Organski elektroliti i čvrsti rastopi</i>	38
1.5.3. <i>Uticaj specifične površine i veličine i raspodele pora na kapacitet ugljeničnih materijala</i>	38
1.5.4. <i>Efekat ugrađenog kiseonika i azota u ugljeničnim materijalima na elektrohemijski kapacitet</i>	40
1.6. <i>Karbonizovani polianilin kao elektrodni materijal u superkondenzatorima</i>	44
1.7. <i>CV na primeru superkondenzatora</i>	46
II – CILJ RADA	48
III – MATERIJALI, METODE KARAKTERIZACIJE I USLOVI MERENJA	52
III.1. <i>Materijali</i>	53
III.2. <i>Metode karakterizacije</i>	53
III.3. <i>Elektrohemijska merenja</i>	56
III.3.1. <i>Elektrokataliza reakcije redukcije kiseonika i kapacitivna svojstva</i>	56
III.3.2. <i>Hidrotermalni tretman karbonizovanog polianilina u alkalnoj sredini</i>	57
III.3.3. <i>Hemijska aktivacija uzoraka, priprema MEA i uslovi testiranja gorivne ćelije</i>	58
IV – REZULTATI I DISKUSIJA	60
IV.1. <i>Elektrokataliza reakcije redukcije kiseonika i kapacitivna svojstva ugljeničnih nanočestica, na bazi polianilina, sa kovalentno vezanim azotom</i>	61
IV.1.1. <i>Fotoelektronska spektroskopija (XPS) i elementarna mikroanaliza</i>	61
IV.1.2. <i>Morfologija ispitivanih materijala</i>	67
IV.1.3. <i>Analiza sorpcije N₂</i>	69
IV.1.4. <i>Rendgenostruktorna analiza (XRD)</i>	72
IV.1.5. <i>ORR performanse</i>	73
IV.1.6. <i>Veza između elektrokatalitičkih performansi i svojstava materijala i novi uvid u mehanizam ORR na ugljeničnim nanomaterijalima sa kovalentno vezanim azotom</i>	77
IV.1.7. <i>Ispitivanje kapacitivnih svojstava - Ciklična voltometrija</i>	81
IV.1.8. <i>Ispitivanje kapacitivnih svojstava - Galvanostatsko punjenje/praznjenje</i>	84

IV.1.9. Performanse C–PANI.SSA pri velikim strujnim opterećenjima	86
IV.1.10. Uticaj teksturalnih karakteristika i elementarnog sastava na kapacitivna svojstva..	88
IV.1.11. Veza između kapaciteta materijala i elektrokatalitičke aktivnosti za ORR	91
IV.2. Poboljšanje elektrokatalitičkih karakteristika nanočestica karbonizovanog polianilina hidrotermalnim tretmanom u alkalnoj sredini.....	95
IV.2.1. Elementarni sastav i električna provodljivost C–PANI.HAT200.....	96
IV.2.2. XPS karakterizacija površine C–PANI modifikovane hidrotermalnim tretmanom u alkalnoj sredini	98
IV.2.3. Distribucija veličina mikro/mezopora i specifična površina.....	102
IV.2.4. Povećanje kapaciteta C–PANI nakon hidrotermalnog tretmana.....	105
IV.2.5. Uticaj hidrotermalnog tretmana na elektrokatalitičku aktivnost za ORR	109
IV.2.6. Uticaj poroznosti i funkcionalnih grupa na površini na poboljšanje kapaciteta i elektrokatalitičke aktivnosti za ORR.....	111
IV.3. Karbonizovani polianilin kao podloga za PEMFC katalizatore	115
IV.3.1. Uticaj hemijskog tretmana na molekulsku strukturu C–PANI kao katalitičke podloge	116
IV.3.2. Elektrokataliza ORR na PtNP/C–PANI.(hemijski agens)	120
IV.3.2.1. RDE studija katalitičke aktivnosti za ORR	120
IV.3.3. PEMFC performanse	123
V – Zaključak	128
VI – Reference	133
VII – Prilog	
VIII – Biografija autora	

I – PREGLED LITERATURE

1.1. Materijali za reakciju redukcije kiseonika

Istraživanje alternativnih katalitičkih materijala na bazi ugljenika, sa i bez plemenitog metala, u cilju poboljšanja performansi i/ili smanjenja cena katodnih ORR katalizatora predstavlja veoma široku oblast. Prvi ovakvi katalizatori, sintetisani 1960-tih, bili su FeN₄ ili CoN₄ makrociklični molekuli adsorbovani na ugljeničnoj podlozi, a dizajnirani su tako da reprodukuju karakteristike aktivnih mesta hemoglobina [1]. Međutim, pokazano je da se katalizatori pripremljeni na ovakav način lako razgrađuju pri radnim uslovima gorivne ćelije. Zagrevanjem ovih molekula u inertnoj atmosferi dobijaju se elektrokatalitički materijali poboljšane aktivnosti i stabilnosti [2, 3]. Uprkos dobrim svojstvima, priprema ovih materijala je zahtevna i skupa, pa nudi malo prednosti u odnosu na platinu. Od strane više istraživačkih grupa pokazano je da piroliza različitih metalnih prekursora u prisustvu azota i ugljenika za rezultat ima katalizatore sa visokom aktivnošću za ORR [4]. Takođe, ovakvi materijali se mogu dobiti funkcionalizacijom već napravljenih ugljeničnih struktura u prisustvu amonijaka [5] ili pirolizom molekula koji sadrže azotni atom [6]. Iako jeftiniji, trenutni ORR katalizatori na bazi ugljenika/azota su i dalje manje aktivni od platinskih katalizatora. Selektivnost i aktivnost za ORR ovih materijala zavisi od nekoliko faktora koji uključuju strukturu nanomaterijala, količinu piridinskog azota, kao i prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa [7, 8]. Ako bi se sinteza odgovarajućih nanostrukture mogla razumeti i kontrolisati, mogli bi se osmisliti procesi za dobijanje materijala optimalnih karakteristika za katalizu ORR.

1.1.1. Načini sinteze ugljeničnih materijala sa kovalentno vezanim azotom

Postoje dva načina za sintezu ugljeničnih materijala sa kovalentno vezanim azotom (NCNT): 1) post-sintetičkim modifikacijom ugljeničnog materijala organskim molekulima koji sadrže azot [9, 10] i 2) ugrađivanjem azota tokom samog procesa sinteze ugljeničnog materijala [11, 12]. Nedostatak prvog metoda je kompleksnost samog postupka koja se ogleda u velikom broju koraka tokom post-sintetičkog

tretmana. Ovo se može ilustrovati na primeru amina na površini ugljeničnog materijala za čije vezivanje je potrebno prisustvo oksidnih grupa na površini materijala. Nakon same sinteze ugljeničnog materijala, prvo se vrši njegova oksidacija, a zatim reakcija sa organskim molekulom kako bi azotne funkcionalne grupe bile zakačene na površinu ugljenika. Drugi metod, koji podrazumeva ugrađivanje azota tokom same sinteze, se može postići laserkom ablacijom [13] ili lučnim pražnjenjem [14, 15] grafita u prisustvu nekog izvora azota. Međutim, ove tehnike često zahtevaju visoke temperature i mogu se dobiti samo ograničene količine materijala. Uspešna sinteza se može postići i pirolizom organo-metalnih jedinjenja koja sadrže azot sa ili bez prisustva dodatnog izvora ugljenika ili azota [16-18] ili hemijskom depozicijom iz pare (CVD) organskih jedinjenja koja sadrže azot preko katalizatora na bazi prelaznih metala [19]. Jedan od velikih izazova predstavlja ugradnja veće količine azota u grafenski sloj ugljeničnog materijala, čime se postižu visoke N/C vrednosti. Tehnikama u kojima se sinteza vrši na visokim temperaturama postignuta je ugradnja znatne količine azota (do 33% at.) [12, 14], dok se niskotemperaturnim tehnikama, CVD i piroliza, može ugraditi do 20% at. [20, 21]. Iako se čini da visokotemperaturne tehnike predstavljaju najbolji način za ugradnju znatne količine N, ovim tehnikama se ne mogu dobiti veće količine ovih materijala [22]. Sa druge strane, CVD i piroliza omogućavaju dobijanje većih količina ovih materijala sa ciljanim karakteristikama [19]. Odabirom načina i parametara sinteze NCNT mogu se dobiti materijali sa željenim fizičko-hemijskim svojstvima i N/C odnosom.

1.1.2. Karbonizacija polianilina kao metoda dobijanja ugljeničnih nanomaterijala

Kako je već pomenuto, proces karbonizacije polimernih jedinjenja koji sadrže azot (polianilin, polipirol, poliakrilonitril, polivinilacetilen, itd.), predstavlja efikasan način za pripremu ugljeničnih materijala/nanomaterijala sa ugrađenim azotom. Veoma značajno je da se tokom karbonizacije najčešće zadržava morfologija polimernog prekursora. Sam polimerni prekursor se može pripremiti relativno lako, u dobro

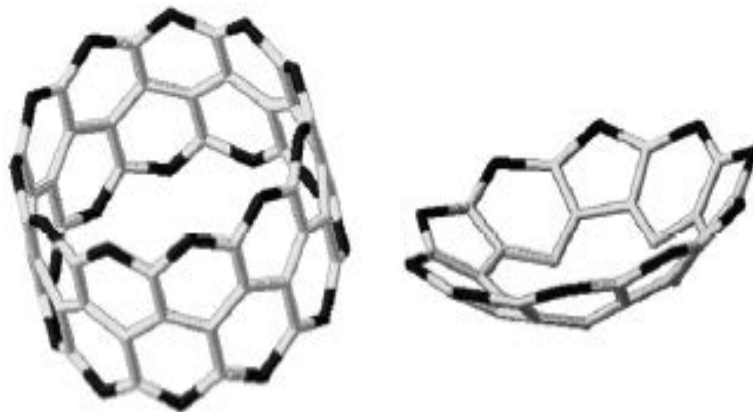
kontrolisanim uslovima uz/bez prisustvo templata [23], dok izbor metode karbonizacije, temperature, trajanja i sastava gasne atmosfere predstavljaju dodatni stepen slobode u pripremi željenog materijala.

Karbonizacija polinilina je vršena različitim metodama i pri različitim uslovima. Najčešće metode karbonizacije PANI uključuju, odgrevanjem u inertnoj atmosferi (N_2 , Ar, He), redukcionoj atmosferi (N_2 sa 5 % H_2 ili Ar sa 5 % H_2) ili u vakuumu, pri konstantoj temperaturi [24-27]. Različite soli PANI korišćene su kao prekursori u procesu karbonizacije: sulfat/hidrogen-sulfat, hidrohlorid, dihidrogen-fosfat, perhlorat, acetat, citrat, D-kamforsulfonat, itd [28]. Karbonizacija PANI emeraldinske baze je takođe istražena kao i strukturne promene i promene provodljivosti tokom procesa pirolize PANI baze. Ovim postupcima sintetisan je veliki broj novih materijal sa azotom ugrađenim u strukturi različitog sastava, morfoloških i drugih karakteristika. Zbog svojih izuzetnih karakteristika karbonizovani polianilin je ispitan u različitim primenama koje uključuju katalizu, gorivne ćelije, superkondenzatore, primarne i sekundarne baterije, senzore, adsorbense, itd [28].

1.1.3. Uticaj ugradnje azota na strukturna i elektronska svojstva ugljeničnih materijala

Ugradnja azota u grafenski sloj ugljeničnih materijala dovodi do promene hemijskog sastava samog sloja što za rezultat ima strukturne i elektronske promene u odnosu na polazni materijal. Atomske dimenzije ugljenika, azota i kiseonika kao i veze unutar aromatičnih struktura se ne razlikuju znatno što čini azot i kiseonik veoma pogodnim za ugradnju u grafenski sloj ugljeničnih nanomaterijala. Veza između ugljenika i azota je kraća u poređenju sa dužinom C–C i C–O veza pa tako ugrađivanje azota dovodi do promena oblika pravilnih ugljeničnih nanostrukture. Pokazano je da se male količine azota, do $N/C < 0,17$, mogu ugraditi u grafenski sloj a da ne dođe do znatne promene svojstava materijala niti same morfologije (slika 1, levo) [29]. Ugradnjom veće količine azota od pomenute dolazi do formiranja petočlanih aromatičnih formi koje dovode to zakrivljenja grafenskih ravni što je ilustrovano na slici

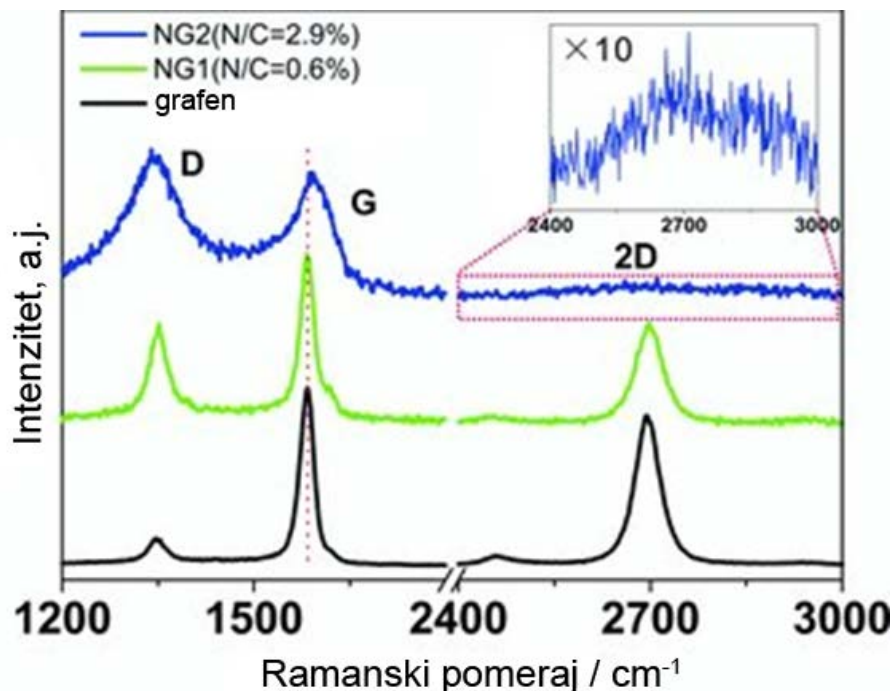
1, desno. Na ovaj način azot omogućava smanjenje napona unutar strukture NCNT a ovo može biti i razlog zašto se azot najčešće nalazi oko defekata u strukturi [30].



Slika 1. Zakrivljenost grafenskog sloja (sive linije–C, crne linije–N) za različite odnose N/C; N/C = 0.17 (levo) i N/C = 0.40 (desno) [31].

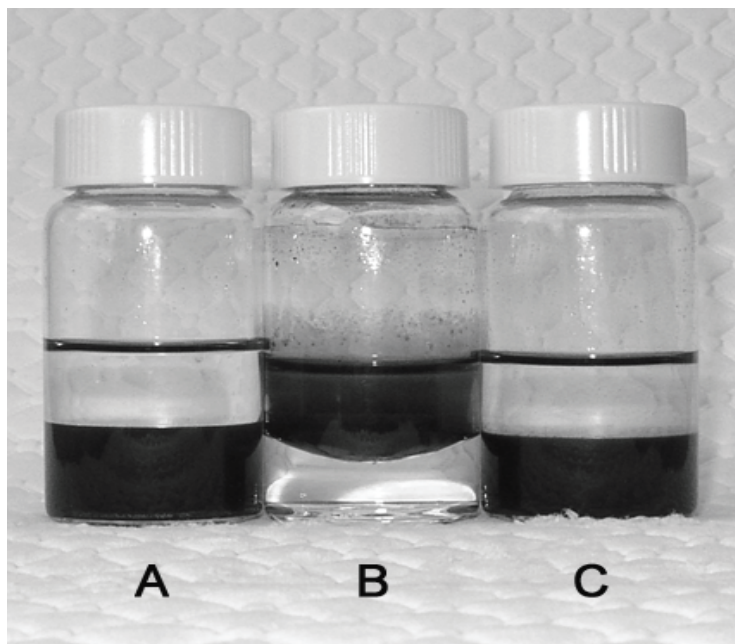
Posledice ugradnje azota na strukturu CNT se mogu ispitati pomoću Ramanske spektroskopije [32]. Spektar karakterišu tri glavne trake, označene D, G, i 2D. Njima odgovaraju maksimumi na oko $1320\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, $1570\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$, i $2640\text{--}2680\text{ cm}^{-1}$, redom. Prethodne studije [33] su pokazale da je odnos između intenziteta grafitne trake (G–band, 1350 cm^{-1}) i trake koja potiče od neuređenosti (D–band, 1590 cm^{-1}), I_D/I_G , inverzno proporcionalan unutarravanskoj veličini kristalita L_a . Veličina kristalita se može proceniti na osnovu Tuinstra–Koenig (TK) relacije $L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$ (λ je talasna dužina laserskog zračenja u nm). Pokazano je da progresivno ugrađivanje azota u pravilnu strukturu CNT dovodi do porasta odnosa I_D/I_G (slika 2). Ovo znači da sa ugrađivanjem sve većih količina azota u aromatične prstenove unutar samih slojeva dolazi do smanjenja uređenosti unutar pravilnih ugljeničnih ravni. Poređenjem veličine kristalita čistog grafena sa onim od dopiranog grafena, Zhang et al. [34] izmerili su da I_D/I_G čistog grafena, grafena sa manje ugrađenog azota i više ugrađenog azota iznose 0,26, 0,8 i 2,1, što odgovara veličini kristalita od 65 nm, 21 nm i 8 nm, respektivno. Međutim, porast odnosa I_D/I_G se javlja i sa porastom temperature sinteze CNT [35] pa se samo ovaj parametar ne može direktno vezati sa ugrađenom količinom azota unutar strukture NCNT. Pored odnosa I_D/I_G , odnos intenziteta 2D i G traka (I_{2D}/I_G) se takođe može iskoristiti za karakterizaciju azotom dopiranih ugljeničnih materijala. Pokazano je

da odnos I_{2D}/I_G zavisi od koncentracije elektrona [36] što može biti veoma značajno za objašnjenja aktivnosti materijala u nekim reakcijama.



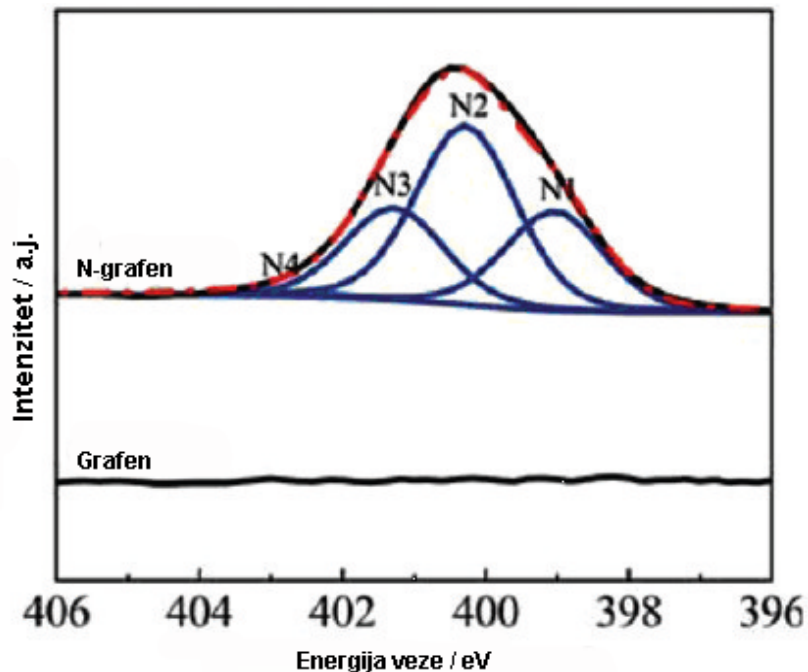
Slika 2. Ramanski spektri čistog grafena i N-grafena dopiranog sa 0,6 (NG1) i 2.9 (NG2) at. % azota [34].

Modifikacija ugljeničnih materijala može takođe uticati na njihovu polarnost, a samim tim i na mogućnost dispergovanja ovih materijala u različitim rastvaračima. Ovakvo ponašanje nakon modifikacije površine je već pokazano za CNT/CNF [37-39], a ovde je prikazano slično ponašanje NCNT (slika 3). Na slici se može videti raspodela NCNT, CNF i oksidovanih CNF u dvofaznom sistemu heksan i voda/metanol. Jasno se može videti da se NCNT i oksidovane CNF, bolje disperguju u polarnom rastvaraču, dok se nefunkcionalizovani materijal bolje disperguje u nepolarnom rastvaraču.



Slika 3. NCNT (A), CNF (B) i oksidovana CNF (C) dispergovani u dvofaznom sistemu heksan i voda/methanol [31].

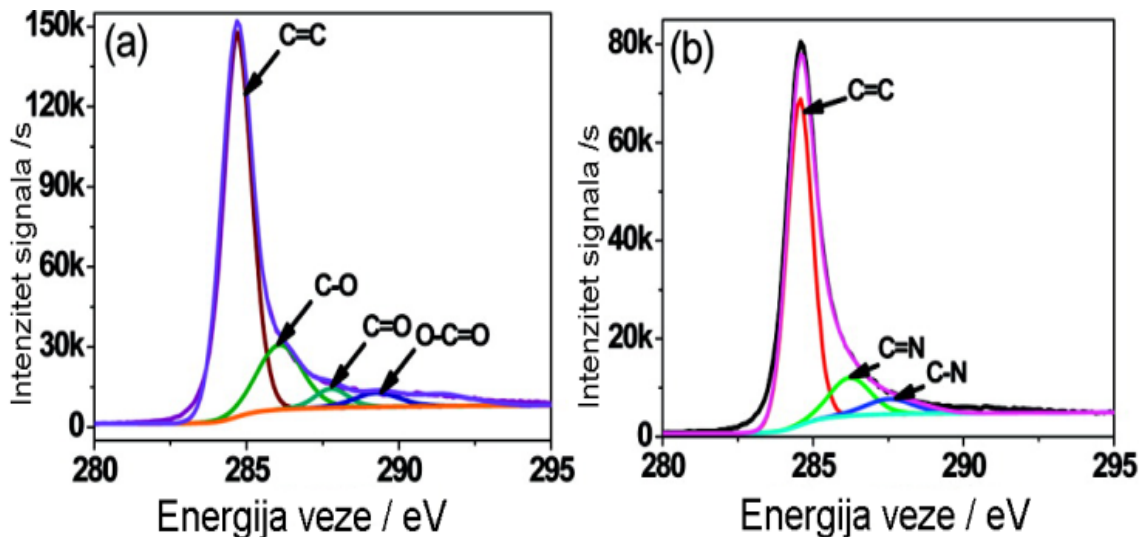
Ugrađivanje azotovih atoma u grafenski sloj dovodi do promene lokalne elektronske gustine usled uvođenja dodatnog elektrona unutar same grafenske matrice, kao posledica pet valentnih elektrona kod azota, u poređenju sa četiri ugljenikova. Fotoelektronska spektroskopija (XPS) se pokazala kao pogodna tehnika za ispitivanje elektronskih efekata ugradnje azotovih atoma u ugljenu matricu [40]. U XPS spektru N-grafena, maksimumi koji se pojavljuju na oko 400 eV i 284 eV odgovaraju signalima N1s, odnosno C1s. Odnos površina ispod maksimuma N1s i C1s signala koristi se za određivanje količine ugrađenog azota. U literaturi vezanoj za ugljenične materijale sa kovalentno vezanim azotom, N1s signal se najčešće dekonvoluiru na nekoliko individualnih komponenti koji se pripisuju piridinskom-N (398,1–399,3 eV), pirolskom-N (399,8–401,2 eV) i kvarternarnom-N (401,1–402,7 eV) (slika 4).



Slika 4. N1s XPS spektar visoke rezolucije grafena i N-grafena. N-1 predstavlja piridinski-N, N-2 predstavlja pirolski-N, N-3 predstavlja kvarternarni-N i N-4 predstavlja piridinski-N-oksidi [41].

U različitim studijama pozicije maksimuma azotnih vrsta variraju u relativno širokom opsegu. Reddy et al. [42] su maksimum na 401,2 eV pripisali pirolskom N dok su Li et al. [43] kvarternarnom azotu pripisali maksimum na 401,1 eV. Velike razlike u poziciji maksimuma azotnih vrsta mogu biti posledica razlika u lokalnom okruženju [44]. Naelektrisanje na samom azotu, kao i na susednim atomima i prateća redistribucija elektrona će uticati na tačnu poziciju različitih vrsta u spektru. Takođe, mora se napomenuti da piridonski-N (piridinski-N sa susednom OH grupom) ima sličnu energiju veze kao i pirolski-N i smatra se da se pomoću XPS tehnike ove dve grupe ne mogu razdvojiti. Obe grupe se na temperaturama preko 600 °C razlažu do piridinskog-N i kvarternarnog-N. Pored ovih maksimuma, u XPS spektru se na oko 402,8 eV javlja maksimum koji se pripisuje piridinskom-N-oksidu [40]. Usled ugrađivanja azotovih atoma u ugljenični sloj, maksimumi C1s signala će se menjati u skladu sa tim [42]. U C1s spektru, oštri maksimumi na oko 284,5 eV odgovaraju sp^2 hibridizovanom ugljeniku unutar C=C veza. Susedni izraženi maksimum na višim energijama odgovara sp^3 hibridizovanom ugljeniku unutar različitih veza ugljenika sa kiseonikom. Ove

konfiguracije uključuju C–O veze, karbonilnu (C=O) i karboksilnu (O=C–O) na oko 286,2 eV, 287,8 eV i 289,2 eV, respektivno. Uopšteno govoreći, pomeranje maksimuma ka višim energijama u C1s spektru ukazuje na ugrađivanje azota u ugljenični sloj (slika 5).



Slika 5. C1s XPS spektar visoke rezolucije (a) oksidovanog grafena, (b) oksidovanog grafena odgrejanog na 800 °C u prisustvu melamina [45].

1.2. Reakcija redukcije kiseonika

Opšta šema elektoredukcije kiseonika

Reakcija redukcije kiseonika (ORR) je višeelektronska reakcija koja obuhvata više elementarnih koraka i različite reakcione intermedijere. U kiseloj sredini, reakcija se odvija po četvoroelektronskom mehanizmu, gde je finalni produkt voda:



ili po dvoelektronskom mehanizmu gde se kao produkt dobija vodonik peroksid:



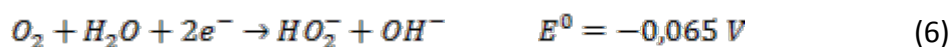
Peroksid može biti dalje redukovan:



ili katalitički razložen (disproporcionisan):

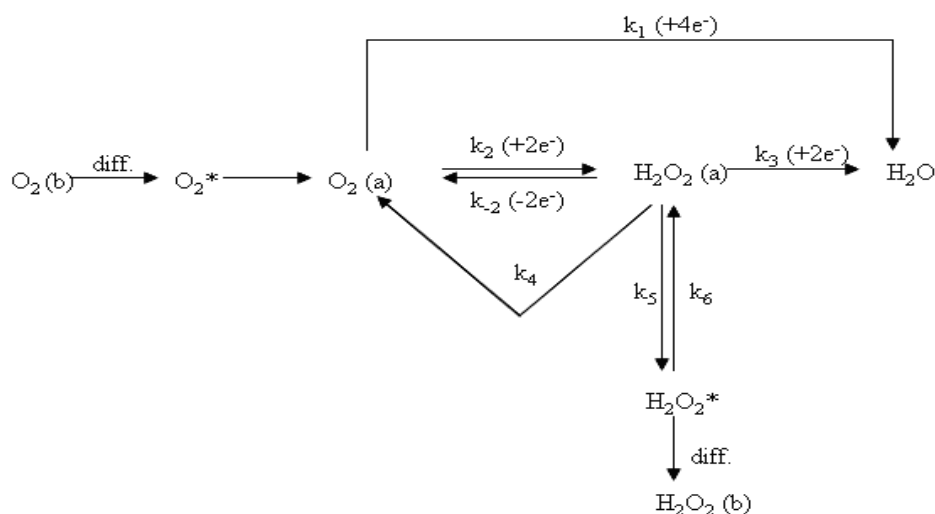


U alkalnoj sredini, odgovarajuće reakcije su:



[46].

Pojednostavljena šema mehanizama je data na slici 6.



Slika 6. Pojednostavljena šema mehanizma reakcije redukcije kiseonika u kiseloj sredini. Konstante brzina pojedinačnih koraka reakcije su označene sa k_i . * označava vrste koje se nalaze u adsorbovanom stanju [46].

Uprkos činjenici da se šema čini jednostavnom, prikazane reakcije predstavljaju kompleksan elektrokatalitički sistem i uključuju mnogo elementarnih koraka. Preovlađujući mehanizam zavisi od nekoliko faktora kao što su npr. priroda elektrodno materijala, pH vrednosti rastvora i elektrodni potencijal [46].

Reakcija redukcije kiseonika je važna u mnogim elektrohemijским procesima i tehnologijama uključujući koroziju, senzore i metal-vazduh baterije. Međutim njen značaj u tehnologiji gorivnih ćelija je od posebnog interesa [47, 48]. Poželjeno je odvijanje procesa kroz četvoroelektronsku redukciju kiseonika do vode (reakcije 1 i 5), dok je dvoelektronska redukcija kiseonika do vodonik peroksida, odnosno HO_2^-

(reakcije 2 i 6) nepoželjna zbog manje efikasnosti procesa i nastanka peroksida koji izaziva koroziju polimerne membrane [46]. Iako standardni elektrodni potencijal ORR od 1,23 V sa termodinamičkog aspekta obezbeđuje znatnu količinu energije, reakcija je izuzetno spora. Spora kinetika ORR se pripisuje jačini dvostruke veze između kiseonika (498 kJ mol^{-1}) koja mora biti raskinuta tokom odvijanja reakcije [49]. Kako bi se dobile upotrebljive gustine struja elektrodne redukcije kiseonika, kinetika same ORR mora biti ubrzana smanjenjem energije aktivacije reakcije. Energija aktivacije se smanjuje upotrebom elektrokatalizatora, a takođe i smanjenjem elektrodnog potencijala. Nadnapon, η , se definiše kao razlika između elektrodnog potencijala (E) i ravnotežnog potencijala (E_{eq} , 1,23 za ORR) elektrodne reakcije (jednačina 9).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (9)$$

Kada je struja elektrohemijske reakcije ograničena samo kinetikom prenosa naelektrisanja, na visokim nadnaponima ($\eta > 0.12 \text{ V}$), veza između jačine struje (i) i nadnapona data je Tafelovom jednačinom:

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} \quad (10)$$

Ili u logaritamskom obliku

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (11)$$

gde su i_0 struje izmene, α koeficijent prenosa, T temperatura, a R i F konstante sa poznatim vrednostima [50]. Povećanje nadnapona smanjuje aktivacionu barijeru reakcije linearno, a na dovoljnim nadnaponima struja raste eksponencijalno u funkciji nadnapona. Struja izmene povezana je sa energijom aktivacije reakcije na ravnotežnom potencijalu. Na visokim nadnaponima struja postaje ograničena omskim gubicima i masenim transportom kiseonika do površine elektrode.

Elektrokatalizatori imaju ulogu da povećaju gustinu struje izmene i na taj način povećaju struju na onim nadnaponima gde je ta struja kinetički ograničena (jednačina 10). Iako bi poređenje gustina struja izmene za ORR bio najprecizniji način poređenja elektrokatalizatora, ovakvo poređenje nije praktično jer su gustine struja izmene za ORR, kod većine elektrokatalizatora, nekoliko redova veličine manje od struja koje se mere u eksperimentu. Iako se vrednost gustine struje izmene može dobiti

ekstrapolacijom sa grafika $\log I$ u funkciji η pomoću Tafelove jednačine (jednačina 11), ova ekstrapolacija uvodi nekoliko pretpostavki [50]. U praksi, elektrokatalizatori se porede na neki od sledećih načina: 1) dva slična elektrokatalizatora je najbolje porediti upoređivanjem izmerenih gustina struje ORR na odgovarajućem potencijalu, ali je ovakvo poređenje moguće samo u slučaju da je na odabranom potencijalu struja u kinetički kontrolisanom regionu na oba elektrokatalizatora [47]; 2) ako se elektrokatalitičke aktivnosti materijala razlikuju toliko da je onemogućeno poređenje na istom potencijalu, tada je poželjno porediti potencijale početka redukcije (E_{onset}), gde je potencijal početka redukcije potencijal na kome je dostignuta određena (mala) vrednost struje, a ta vrednost struje odgovara najmanjoj vrednosti struje koja je veća od nule i lako se može uočiti na I-E krivoj [51]. Poređenje potencijala početka redukcije je donekle arbitrarno i neprecizno, ali je veoma korisno za kvalitativno poređenje elektrokatalizatora čije se aktivnosti u određenoj oblasti potencijala znatno razlikuju. Elektrokatalizatori koji se najčešće koriste za ORR su bazirani na platini i njenim legurama. Pa ipak, čak i sa najboljim platinskim katalizatorima, potencijal početka redukcije se javlja na nadnaponima od oko 300 mV (što odgovara elektrodnom potencijalu od oko 0,9 V prema reverzibilnoj vodoničnoj elektrodi) dok su još veći nadnaponi, od 500-600 mV, potrebni da bi se dobile korisne strujne gustine [49].

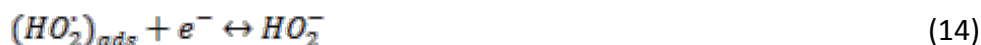
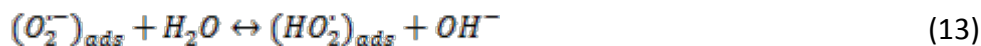
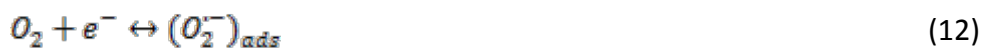
1.2.1. Elektrokataliza reakcije redukcije kiseonika na ugljeničnim materijalima sa ugrađenim azotom

Mehanizam reakcije redukcije kiseonika na ugljeničnim materijalima sa kovalentno ugrađenim azotom je tema koja je detaljno diskutovana u naučnoj literaturi. Trenutno, ne postoji konsenzus o specifičnom putu redukcije kiseonika, a naročito kako prisustvo metalnih oksida (Fe, Co) može uticati na mehanizam. Razumevanje svakog pojedinačnog koraka ovog mehanizma bi omogućilo istraživačima da 'kroje' efikasnije i stabilnije materijale za široki spektar primena, a naročito unapređenje gorivnih ćelija [52, 53] i katoda za redukciju kiseonika [54]. Istraživanje Maldonado et al. su pokazala da ugrađivanje azota u ugljenične nanocevi (CNT)

povećava udeo ivičnih ravni, a poznato je da su ove ravni aktivna mesta koja povećavaju elektrohemijsku reaktivnost [55]. Takođe, više istraživačkih grupa je pokazalo da ugrađivanje azota u ugljenične materijale (NCNT) poboljšava redukciju O_2 kroz uticaj na elektrokatalitičko ponašanje, ili kroz favorizovanje rasta aktivnijih struktura ili vođenjem reakcije kroz paralelni mehanizam [4, 56-58]. Pokazano je takođe da male količine zaostalih metalnih oksida ne utiču na elektrohemijski odgovor NCNT u neutralnim rastvorima [59] i daju rezultate koji idu u prilog odvijanju redukcije O_2 kroz peroksidni mehanizam, čija je pojednostavljena shema data jednačinama 6–8. Od strane nekoliko autora je pretpostavljeno da se reakcija redukcije O_2 na ugljenicima sa ugrađenim azotom, u prisustvu prelaznih metala, odvija kroz direktni $4e^-$ mehanizam (jednačina 5), umesto odvijanja na gorepomenuti način (jednačine 6–8) [2, 60, 61].

U direktnoj suprotnosti sa ovim studijama, mnoge grupe teoretičara i eksperimentera koje proučavaju ORR na ovim materijalima podržavaju odvijanje reakcije kroz peroksidni mehanizam [4, 62, 63]. Wang et al. [64] su pokazali da dodatak Fe u ugljenični katalizator pozitivno utiče na ugrađivanje azota i da prisustvo azotovih atoma uvodi elektronske nivoe oko Fermijevog nivoa, što povoljno utiče na prenos naelektrisanja kod redukcije O_2 . Takođe, ukazano je da je direktni $4e^-$ -mehanizam na N_4 -Fe aktivnom mestu malo verovatan, pokazivanjem da elektronska svojstva NCNT znatno zavise od količine ugrađenog azota, dok vrlo malo zavise od odstranjivanja tragova Fe [59]. Ovakvi rezultati su dalje podržani teorijskim radom koji pokazuje da ugrađivanje azota na odgovarajućim mestima podstiče njihovu aktivnost za ORR [65]. Teorijski proračuni ukazuju da se molekuli O_2 preferencijalno adsorbuju na ugljeničnim atomima koji se nalaze pored piridinskog azota, što ide u prilog mehanizmu koji uključuje radikale adsorbovane na površini i peroksi intermedijere nakon formiranja HO_2^- jona adsorbovanog na površini [63]. Pokazano je da se inicijalni korak redukcije (jednačina 6) odvija kroz površinski vođeni trostepeni mehanizam prikazan jednačinama 12-14, u kojima se O_2 prvo redukuje do površinski vezanog superoksidnog radikala ($(O_2^-)_{ads}$, jednačina 12), koji potom prelazi u adsorbovani hidroksiperoksidni

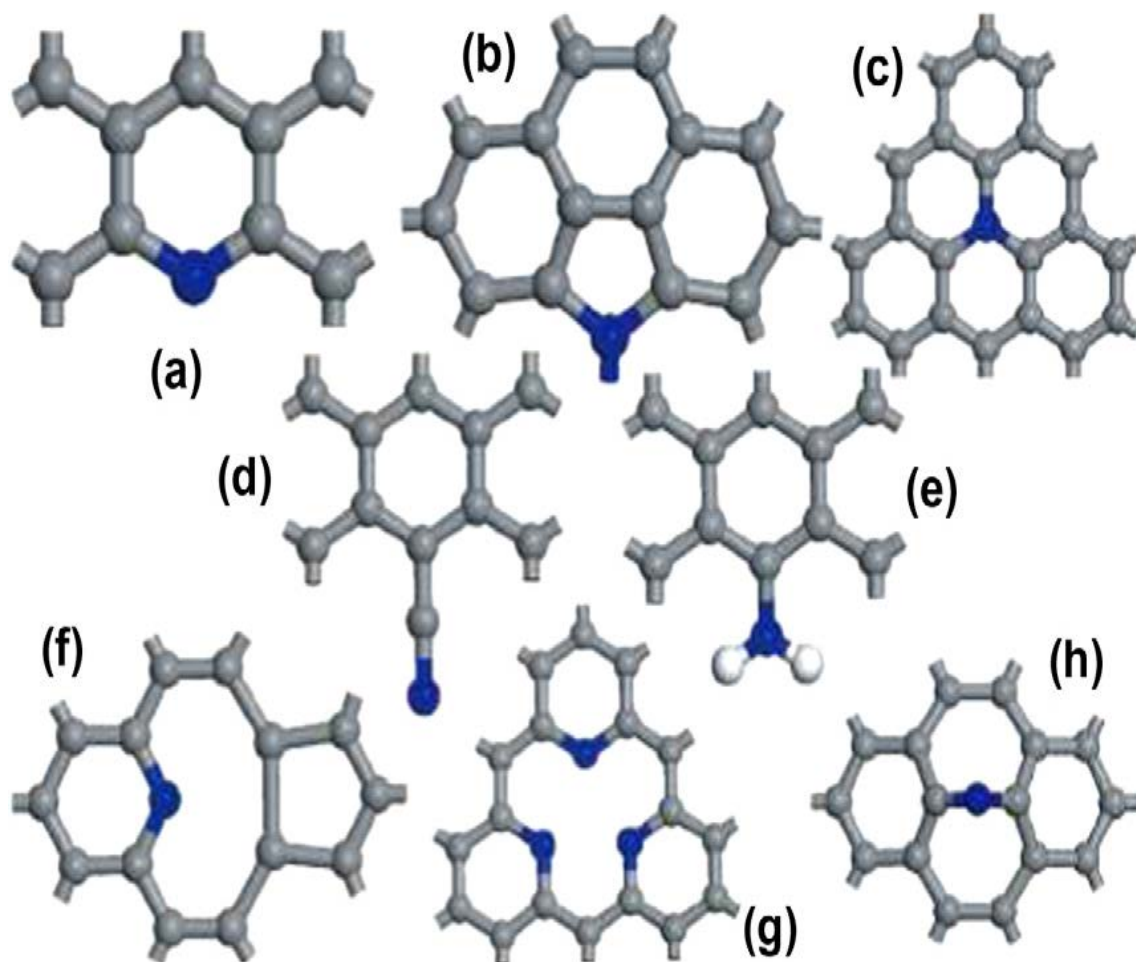
radikal $(HO_2^{\cdot})_{ads}$, jednačina 13), koji se dalje redukuje do hidroksiperoksidnog jona (HO_2^-) , jednačina 14) [66].



Specifični mehanizam dalje disocijacije i redukcije HO_2^- jona (jednačine 7–8) nije dobro razjašnjen i postoji dosta oprečnih stavova u literaturi po pitanju daljeg odvijanja procesa. Pokazano je da nedopirane CNT i NCNT redukuju HO_2^- jon kroz različite mehanizme, gde nedopirane CNT prolaze kroz dva sukcesivna dvoelektronska prenosa dok se na NCNT odvija elektrohemijski–hemijski mehanizam redukcije [66]. U slučaju CNT, nakon elektrohemijske redukcije O_2 , HO_2^- intermedijer se dalje redukuje do OH^- jona kroz drugi dvoelektronski transfer, što je pokazano i teorijskim studijama [67]. Sa druge strane, na NCNT se nakon dvoelektronske redukcije O_2 odvija veoma brza heterogena hemijska disproporcijacija u kojoj se HO_2^- hemijski razlaže na O_2 i OH^- (jednačina 8). Ukazano je da možda bas ova brza disocijacija omogućava elektrokatalitičko poboljšanje uočeno na NCNT, jer se na ovaj način zaobilazi kinetički spor drugi, elektrohemijski redukcionni korak, što efektivno smanjuje nadnapon ukupne reakcije.

Prema literaturnim podacima, atomi azota mogu, procesom supstitucije, biti ugrađeni u grafensku ravan u piridinskoj, pirolskoj i grafitnoj konfiguraciji, kako je već pomenuto. Piridinski azot podrazumeva atome azota na ivicama grafenskih ravni, gde je svaki N atom kovalentno vezan za dva ugljenična atoma i pritom unosi jedan p–elektron u aromatični π -sistem. Pirolski azotni atomi su oni koji učestvuju u izgradnji petočlanih heterocikličnih prstenova gde je svaki N atom kovalentno vezan sa dva ugljenikova atoma i unosi dva p–elektrona u π aromatični sistem. Atomi azota u grafitnoj formi su ugrađeni u grafensku ravan tako da zamenjuju atome ugljenika (slika 7). Smatra se da ugrađivanje azotnih atoma utiče na elektronsku strukturu dopiranih ugljeničnih materijala što rezultuje različitim mehanizmima unapređenja aktivnosti. Stoga je značajno razjasniti vezu između vezivne konfiguracije azota i ORR performansi.

Ovde će biti upoređena elektronska svojstva piridinskog i kvarternarnog azota i raspodela elektrona unutar ovih vrsta kako se one smatraju važnim za ORR. U slučaju piridina, tri sp^2 hibridizovane orbitale azota su popunjene sa četiri elektrona što znači da se dve orbitale popunjavaju sa po jednim elektronom koji formiraju σ veze sa susednim ugljeničnim atomima, dok dva preostala elektrona formiraju slobodni elektronski par. Peti elektron ostaje u atomskoj p -orbitali i koristi se za formiranje π -veze sa susednim ugljeničnim atomom. Lokalizovani elektronski par uzrokuje bazni karakter pošto može donirati jedan elektron elektrofilnim vrstama. Kao i kod piridina, kvarternarni azot, menjajući ugljenični atom u grafitnoj matrici poseduje tri sp^2 -hibridizovane orbitale. Ove orbitale su popunjene sa po jednim elektronom i formiraju tri σ -veze sa susednim ugljeničnim atomima. Jedan elektron popunjava atomsku p -orbitalu i koristi se za formiranje π -veze sa susednim ugljeničnim atomom. Preostali elektron, usled popunjenosti vezivnih orbitala, odlazi u π^* -orbitalu. Ovaj elektron postaje delokalizovan unutar grafenskog sloja [68]. Može se napomenuti da azot, ugrađen unutar ugljeničnog sloja, može pokazati kako donorska svojstva (usled dodatnog elektrona u odnosu na ugljenik), tako i akceptorska svojstva kao posledica veće elektronegativnosti u odnosu na ugljenik [69]. Delokalizovani elektron može imati uticaj na druge azotne vrste što može uzrokovati promene u njihovoj reaktivnosti.



Slika 7. Vešivne konfiguracije azota koje se mogu javiti unutar ugljeničnih nanostruktura: (a) piridinski-N, (b) pirolski-N, (c) kvarternarni-N, (d) nitrilna grupa, (e) amin-NH₂, (f) jednostruka N-piridinska šupljina, (g) trostruka N-piridinska šupljina i (h) intersticijalni-N [44].

Teorijski i eksperimentalno je pokazano da azotni atomi u kvarternarnoj formi mogu služiti kao katalitička aktivna mesta za ORR zbog smanjene energije adsorpcije O₂. Kim et al. su pokazali da hemijske vrste na ivicama grafenskih ravni postaju katalitički aktivnije nakon ugradnje azota u kvarternarnoj formi. Takođe je pokazano da takve strukture ne pospešuje samo prenos prvog elektrona već favorizuju odvijanje ORR kroz 4e⁻ mehanizam [70]. Liu et al. su predložili da znatno poboljšana aktivnost i selektivnost uređenih mezopornih materijala sa ugrađenim azotom potiče od znatnog sadržaja azota u kvarternarnoj formi i pogodne mezostrukture [71]. Lai et al. su pokazali da za grafenske slojeve obogaćene azotom za koje je tip azotnih vrsta dobro definisan, elektrokatalitička aktivnost najviše zavisi od udela kvarternarnog azota koji određuje

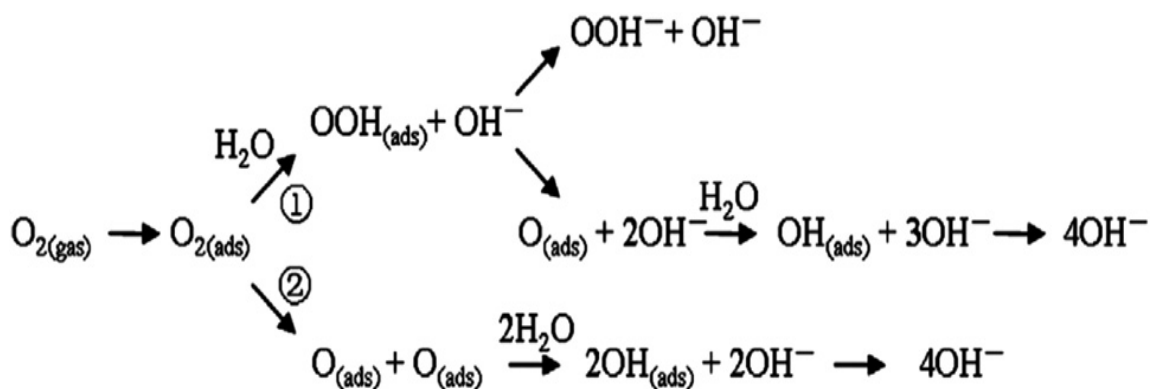
graničnu difuzionu struju. Po istim autorima piridinski azot može uticati na promenu mehanizma ORR sa 2-e^- procesa na 4-e^- proces i na pozitivniji potencijal početka redukcije kiseonika [72]. Pomenuta literatura ukazuje da je kvarternarna forma azota visoko aktivno mesto za ubrzavanje ORR.

Druge studije, suprotno gorepomenutim, dolaze do zaključka o važnosti piridinskog azota. Qu et al. su za azotom dopirani grafen izmerili strujne gustine koje su tri puta veće od onih za 20 wt.% Pt/C, a ovo ponašanje objasnili znatnim udelom piridinskog azota u strukturi [52]. Matter et al. su takođe predložili da aktivniji katalizatori na bazi ugljenika poseduju veliki udeo piridinskog azota kao i ivičnih ravni [7] što je potvrđeno od strane još nekolicine autora [73, 74]. Sa druge strane Luo et al. su pokazali da grafen bogat piridinskim azotom kao dominantnom formom nije pokazao izuzetnu katalitičku aktivnost. Demonstrirano je da se ORR odvija po 2-elektronskom mehanizmu na grafenskom sloju na kojem je prisutna samo piridinska azotna vrsta, što ukazuje da piridinski N možda ne predstavlja elektrokatalitičko mesto za ORR u ugljeničnim materijalima [74]. Do neslaganja u rezultatima dolazi zbog uticaja većeg broja faktora na aktivnost materijala kao i variranja eksperimentalnih uslova. Jasno je da se piridinski i pirolski azot uvek nalaze na ivičnim mestima i predstavljaju meru njihovog prisustva u materijalu. Stoga se ne može sa sigurnošću tvrditi da su piridinski i pirolski azot aktivna mesta na kojima se odvija ORR ili je reakcija ubrzana velikom količinom visoko aktivnih ivičnih i/ili defektnih mesta. Poređenjem različitih elektrokatalitičkih materijala, potvrđuje se da katalizatori sa većim udelom piridinskog azota pokazuju bolju katalitičku aktivnost, sa većim gustinama struje, u poređenju sa katalizatorima bogatim kvarternarnim vrstama. Iako je postignut određeni napredak u određivanju tačne vrste i uloge elektrokatalitičkog centra, precizna veza između katalitičke aktivnosti i azotnih vrsta, posebno piridinske i pirolske, još nije utvrđena [75]. Kako se čini da su azotom dopirani ugljenični materijali potencijalni katalizatori za ORR, potrebno je bolje razumevanje veze između azotnih vrsta, posebno piridinskih, pirolskih i kvarternarnih, i katalitičke aktivnosti.

1.2.2. ORR na model-površinama

Reakcija redukcije kiseonika na N-grafenu, kao katalizatoru na katodi gorivne ćelije, je predmet interesa većeg broja studija. Kroz izučavanje odvijanja ORR na grafenskim površinama sa tačno definisanim formulama, $C_{45}NH_{20}$ i $C_{45}NH_{18}$, u kiseloj sredini Zhang et al. [76] pokazali su da spinska gustina i gustina naelektrisanja na atomima predstavljaju glavne faktore koji određuju katalitički aktivna mesta za ORR. Supstitucija N atoma, koja unosi nesporeni elektron, menja raspodelu naelektrisanja na atomima. Aktivna mesta u N grafenu su najčešće ugljenični atomi koji poseduju visoku spinsku gustinu. Ako je, međutim, spinska gustina negativna i mala, atom sa visokom gustinom naelektrisanja će biti aktivno mesto.

Mehanizam ORR na N-grafenu je takođe ispitan. Dobro je poznato da kiseonik može biti redukovan na dva načina. Jedan je direktni četvoroelektronski mehanizam po kojem se O_2 redukuje do vode u kiseloj sredini ili OH^- u alkalnoj. Drugi je dvoelektronski po kome se O_2 delimično redukuje do H_2O_2 u kiseloj ili HO_2^- u alkalnoj sredini. Oba mehanizma su predložena na osnovu teorijskih studija različitih modela N-grafena. Kurak et al. [73] su pokazali mogućnost odvijanja ORR kroz dvoelektronski mehanizam na grafenskom sloju u kojem postoje dva susedna azotova atoma, ali je nakon toga pokazano da je takva struktura energijski nepovoljna i malo verovatna. Zhang et al. [76] su predložili četvoroelektronski ORR mehanizam na N-grafenu u kiseloj sredini. Yu et al. [77] su, uzimajući u obzir uticaj rastvarača, pokrivenosti površine i adsorbovanih molekula, dobili celokupnu shemu odvijanja ORR na N-grafenu u baznoj sredini. Studija je pokazala da su molekuli vode veoma važni u ovoj reakciji. Sama adsorpcija O_2 je znatno poboljšana kao posledica polarizacije indukovane formiranjem vodonične veze sa molekulom vode.



Slika 8. Šema ORR na ugljeniĉnim materijalima sa ugraĉenim azotom u alkalnoj sredini. Reakcioni put (1 – asocijativni mehanizam): Adsorbovani molekul kiseonika interaguje sa molekulom vode gradeći $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ vrstu i do formiranja OH^- na završetku reakcije prolazi kroz tri koraka. Reakcioni put (2): Disocijacijom adsorbovanog molekula kiseonika formira se $\text{O}_{(\text{ads})}$ koji se dalje redukuje do OH^- kroz interakciju sa molekulom vode [77].

Ispitivanjem dva mehanizma ORR, disocijativnog i asocijativnog (slika 8), autori su pokazali da je asocijativni mehanizam energijski povoljniji usled niže barijere za disocijaciju O_2 . Kod asocijativnog mehanizma, barijera za desorpciju $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ do OOH^- je visoka, pa je reakcija sa nižom barijerom $\text{OOH}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{O}_{(\text{ads})} + \text{OH}^-$ verovatnija, što ukazuje na to da se ORR odvija putem četvoelektronskog mehanizma na N grafenu. Brzina reakcije je odreĉena otklanjanjem $\text{O}_{(\text{ads})}$ sa površine N grafena. Interakcije atoma Pt sa površinom N grafena je takoĉe ispitana [78]. Pokazano je da se atom Pt ne vezuje direktno za atom azota već se Pt vezuje za susedni ugljeniĉni atom, što je energijski povoljnije. Ova ĉinjenica znaĉajno doprinosi stabilnosti ovakvog katalizatora jer spreĉava površinsku migraciju Pt klastera i formiranje većih ĉestica.

1.2.3. Uticaj sadržaja azota na ORR

Pored tipa azotnih vrsta, sa aktivnošću NCNT za ORR usko je vezan sadržaj azota. Postoji pozitivna korelacija izmeĉu koliĉine ugraĉenog azota i performansi materijala pri redukciji kiseonika, bez obzira na tip ugraĉenih azotnih vrsta u strukturi nanomaterijala. Geng et al. [79] su pokazali da aktivnosti za ORR raste sa porastom

količine ugrađenog azota u CNT, kako u kiselj tako i u alkalnoj sredini. Slični rezultati dobijeni su i od strane Chen et al. [80] za NCNT sa različitom količinom ugrađenog azota u alkalnoj sredini. Autori su pokazali porast utrošenog broja elektrona po molekulu kiseonika pri porastu količine azota u strukturi materijala, a samim tim i selektivnost samog procesa za formiranje OH^- . Takođe, u studiji Higgins et al. [81] pokazana je povećana selektivnost za formiranje OH^- tokom ORR sa porastom količine azota u CNT uz korišćenje alifatičnih amina kao prekursora. Ipak postoje i rezultati koji dovode ove rezultate u pitanje. U studiji u kojoj N-grafen sadrži samo piridinski azot [82], N-grafen sa većim sadržajem azota (16 at. %) je pokazao manju aktivnost za ORR, od materijala sa manjim sadržajem azota (2,2 at. %). U teorijskoj studiji je pokazano da se grafenska ravan sa većim sadržajem azota lakše katalitički deaktivira formiranjem $\text{O}_{(\text{ads})}$ usled snažnijeg vezivanja adsorbata [83]. Može se zaključiti da optimalna količina ugrađenog azota može biti najvažnija za postizanje visoke aktivnosti za ORR.

1.2.4. Uticaj morfologije azotom-bogatih ugljeničnih materijala na ORR

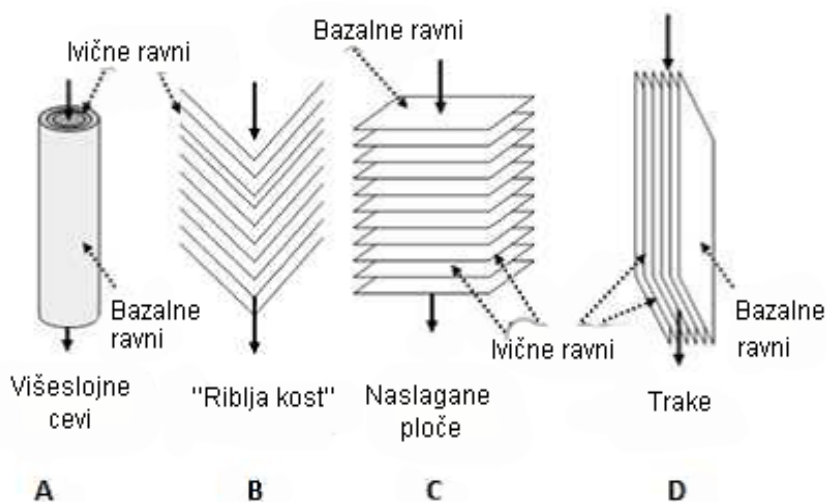
Ugljenici sa ugrađenim azotom se uglavnom sastoje od makroskopskih i mikroskopskih struktura, a sadržaj pojedinih azotnih vrsta varira sa nivoom dopiranog azota. Sama po sebi veća količina ugrađenog azota u ugljeničnoj strukturi ne vodi uvek boljim performansama, što jako zavisi od strukturnih i morfoloških karakteristika [7]. Stoga je kontrola makroskopske i mikroskopske strukture kod ugljeničnih materijala sa ugrađenim azotom veoma bitna. Razvoj materijala sa visokom specifičnom površinom i dobro definisanom strukturom pora, koja omogućava transport reaktanata je potencijalno rešenje za dobijanje NCNT sa visokom aktivnošću za primenu u gorivnim ćelijama. Yang et al. su karbonizacijom nukleinskih baza napravili mezoporozne ugljenične materijale bogate azotom sa specifičnom površinom do oko $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pokazano je da tako dobijeni ugljenični materijali bogati azotom pokazuju visoku katalitičku aktivnost prema ORR, bez prisutnog metala. Sveže pripremljeni materijal je pokazao odličan potencijal početka redukcije u alkalnoj sredini kao i visoku toleranciju na metanol u poređenju sa komercijalnim 20 wt.% Pt/C katalizatorom [84]. Razvoj

dopiranih ugljeničnih materijala sa 3D makro/mezopornom strukturom je jedan od načina za unapređenje performansi ovih materijala.

1.2.5. Potencijalna uloga nanostrukture

Broj različitih nanostrukture je veoma veliki, a neke od njih prikazane su na slici 9. Strukture koje poseduju više izloženih ivičnih ravni u odnosu na druge, kao na primer naslagane ugljenične pločice, imaju izložene ivične ravni celom dužinom nanovlakna. Sa druge strane, višeslojne ugljenične nanocevi (MWNT) poseduju izložene ravni samo na krajevima cevi, dok nanomaterijali sa strukturom luka ne poseduju ivične ravni. Mešane strukture, npr. naslagane kupe, imaju periodično izložene ivične ravni duž celog vlakna. Stoga, izloženost ivičnih ravni može varirati od 0 % do skoro 100 % u zavisnost od nanostrukture materijala. Ovo je veoma značajno pošto se najzastupljenije azotne vrste u pirolizovanim ugljeničnim materijalima, piridinski-N i kvarternarni-N, nalaze u različitim ugljeničnim ravnima, ivičnim, odnosno bazalnim. Značaj posedovanja izloženih ivičnih ravni na površini materijala za unapređenje aktivnosti je dobro poznat koncept. Kinoshita [85] detaljno objašnjava proces sagorevanja ugljenika na ivičnim ravnima. Ovaj proces se dešava, po ovom autoru, na ivičnim ravnima kao najaktivnijim mestima za hemisorpciju kiseonika. Tekst takođe ističe bolje performanse ugljeničnih ivičnih ravni u odnosu na bazalne ravni za reakciju redukcije kiseonika u baznim elektrolitima. Ubrzavanje kinetike reakcije, od 100 do 1000 puta, na ivičnim ravnima pripisano je sposobnosti ivičnih ravni da adsorbuju kiseonik, a ne povećanju električne provodljivosti, sa faktorom od 10^4 , u ugljeničnim bazalnim ravnima. Po literaturnim podacima aktivno mesto za ORR na ugljeničnim katalizatorima sa ugrađenim azotom je najverovatnije piridinski-N [7] lociran u mikroporama na ivičnim ravnima ugljeničnog vlakna. Takođe, uočeno je da izloženost ivičnih ravni, pored aktivnosti za ORR, povećava i hidrofilitnost materijala [8]. Ipak, usled velikog broja ravanskih diskontinuiteta, strukture sa velikom izloženošću ivičnih ravni pokazuju znatno manju provodljivost u odnosu na visoko orijentisani polikristalni grafit (HOPG). Sa druge strane, struktura višeslojnih nanocevi, sa velikim brojem bazalnih

ravni u odnosu na ivične, za rezultat ima manju aktivnost i hidrofilnost i visoku provodljivost. Stoga bi optimalni ORR katalizator trebalo da bude visoko provodan zbog efikasnog prenosa naelektrisanja na celokupnoj površini materija, hidrofilan usled značaja prisustva vode za sam proces i da pri tome poseduje visoku gustinu aktivnih mesta na površini.



Slika 9. Najčešća morfologija nanocevi i nanovlakana [86].

1.3. Ugljenični nanomaterijali sa ugrađenim azotom kao katalitičke podloge

Dobro je poznato da metalni nanočestični katalizatori na odgovarajućoj podlozi pokazuju poboljšanu stabilnost i unapređenu aktivnost u odnosu na masivni metalni katalizator. Specifilna površina, poroznost, električna provodljivost, elektrohemijska stabilnost i površinske grupe su veličine koje karakterišu svaku podlogu. Idealna podloga bi trebalo da poseduje [87]:

- (i) dobru električnu provodljivost
- (ii) zadovoljavajuću interakciju katalizator–podloga
- (iii) visoku specifičnu površinu

- (iv) mezoporoznu strukturu koja omogućava protok reaktanata kroz elektrolit do nanočestica katalizatora, tj. maksimalno povećava trostruku faznu granicu
- (v) odgovarajuću interakciju sa vodom kako bi se izbeglo 'plavljenje'
- (vi) dobru otpornost na koroziju
- (vii) lako recikliranje samog katalitičkog materijala.

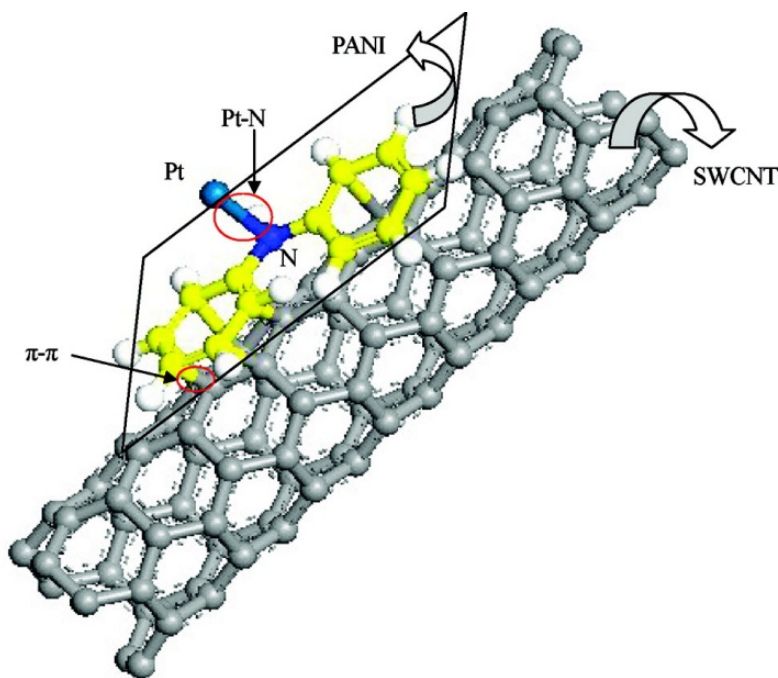
Dobra interakcija između katalizatora i podloge ne samo da poboljšava katalitičku efikasnost i smanjuje gubitak katalizatora već određuje i sam prenos naelektrisanja. Podloga takođe može delimično poboljšati karakteristike i izdržljivost katalizatora kroz smanjenje efekta 'trovanja' (CO, S, itd.); a u nekim slučajevima utiče i na veličinu čestica katalizatora. Stoga je izbor materijala podloge veoma važan jer znatno utiče na ponašanje, performanse, trajnost i cenu katalizatora, a samim tim i na cenu uređaja u kojem se katalizator koristi. Može se reći da se dosadašnji pristupi u postizanju bolje katalitičke efikasnosti mogu podeliti na [87]:

- (i) primenu binarnih i ternarnih katalitičkih sistema baziranih na platini i katalizatora bez prisustva plemenitih metala kako bi se smanjila zavisnost od same platine
- (ii) poboljšanje katalitičke podloge.

Trenutno se, kao podloge elektrokatalizatora u gorivnim ćelijama, najčešće koriste visokoprovodni materijali bazirani na ugljeničnom crnom sa visokim specifičnim površinama, kao što su [87]: Vulcan XC-72R (Cabot Corp, $250\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), Shawinigan (Chevron, $80\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), Black Pearl 2000 (BP2000, Cabot Corp., $1500\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), Ketjen Black (KB EC600JD & KB EC600J, Ketjen International, $1270\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ i $800\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, respektivno) i Denka Black (DB, Denka, $65\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), kako bi se osigurala velika elektrohemijska aktivna površina. Pored ovih, veliki broj različitih materijala je takođe ispitan u cilju njihove upotrebe kao katalitičke podloge. U poslednje vreme fokus se pomerio ka nanostrukturiranim podlogama, pošto one omogućavaju brži prenos naelektrisanja i veću elektrokatalitičku aktivnost [87].

Platinske nanočestice na podlozi od nanostrukturnih ugljeničnih materijala, su opsežno ispitivane [88, 89] u cilju smanjenja količine potrebne platine u elektrodama

gorivnih ćelija zbog visoke cene pripreme Pt elektroda. Uporedo se smanjenjem količine platine, želi se održati ili poboljšati performanse gorivnih ćelija. Dobro je poznato da čak i kod ravnomerno raspoređenih nanočestica na površini ugljenične podloge dolazi do aglomeracije platinskih čestica tokom sinteze i pod uslovima koji vladaju na elektrodama gorivne ćelije [90]. Smatra se da azot ugrađen u ugljeničnoj nanostrukтури može služiti kao vezivno mesto pri depoziciji metalnih nanočestica (slika 10), a uporedo i kao aktivno mesto u katalitičkoj reakciji [91, 92].



Slika 10. Molekulske interakcije kod Pt-PANI/CNT katalizatora [92].

Najčešće se depozicija platinskih nanočestica na ugljeničnoj podlozi, vrši hemijskom redukcijom iz rastvora platine, na primer H_2PtCl_6 sa odgovarajućim redukcionim sredstvom kao što je $NaBH_4$. U skorije vreme, više studija pokazalo je da elektrode sintetisane depozicijom platinskih nanočestica na NCNT podloge, pokazuju izuzetnu elektrohemijsku stabilnost i poboljšanu katalitičku aktivnost [53, 88, 89, 93]. Literaturni podaci ukazuju da različite ugljenične nanostrukture sa ugrađenim azotom kao što su ugljenične nanocevi, nanovlakna i nanotrake pokazuju bolju adsorpciju i disperziju za Pt i nanočestice drugih metala. Do skora malo pažnje bilo je posvećeno istraživanju depozicije nanočestica na ugljeničnim materijalima bogatim azotom. Na

osnovu eksperimentalnih rezultata Lepro et al. [94] su predložili da protonovane azotne grupe u ugljeničnom materijalu služe kao centri nukleacije na kojima dolazi do formiranja hemijske veze sa platinom i daljeg rasta platinskih čestica. Li et al. [95] su izmerili veću katalitičku aktivnost hibridnog Pt/NMCC katalizatora u poređenju sa konvencionalnim Pt/C katalizatorom usled smanjenja veličina Pt nanočestica (3,7 nm u poređenju sa 4,0 nm), što doprinosi većoj masenoj aktivnosti i u saglasnosti je sa rezultatima dobijenim od strane Saha et al. [96]. Jafri et al. [97] su demonstrirali sinergijski efekat između azotom-bogatih ugljeničnih nanozavojnica i Pt na ORR aktivnost u PEM gorivnoj ćeliji. Veće gustine snage (540 mWcm^{-2}) su izmerene sa Pt/NMWNC u poređenju sa Pt/MWNC (490 mW cm^{-2}) [97]. Novija istraživanja Jiang et al. [98] su potvrdila da Pt nanočestice dispergovane na azotom-dopiranom CNF imaju manju veličinu čestica u poređenju sa nedopiranim materijalom i da Pt deponovana na NCNT elektrodi pokazuje veću elektrokatalitičku aktivnost prema ORR, usled sinergijskog efekta. Unapređena elektrokatalitička aktivnost je takođe uočena za platinu dispergovanu na azotom modifikovanom mezoporoznom ugljeniku od strane Guo et al. [99]. Toebes et al. [99, 100] su pretpostavili da elektronska svojstva platinskih nanočestica ostaju nepromenjena nakon vezivanja za površinu nanocevi. Stoga, promene u selektivnosti i katalitičkoj aktivnosti su verovatnije posledica uslova depozicije, koji su poboljšali raspodelu veličina čestica i površinsku strukturu katalizatora, poboljšavajući na taj način masenu aktivnost katalizatora.

1.4. Aktivacija i modifikacija površine ugljenika

Ugljenični nanomaterijali poseduju jedinstvena električna i strukturna svojstva što ih čini veoma korisnim i skoro nezamenljivim u uređajima za konverziju i skladištenje energije (kao elektrodnih materijala), katalitičkim procesima (kao katalizatora ili u ulozi podloge) i prečišćavanju (kao adsorbenata). Jedan od glavnih faktora koji ograničava njihovu primenu je relativno mala specifična površina (u opsegu od $200 - 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Aktivirani ugljenici su materijali sa visokom poroznošću i sastoje se od hidrofobnog grafenskog sloja kao i hidrofilnih površinskih funkcionalnih grupa što

ih čini pogodnim za primenu u katalizi, bilo kao katalizatora ili katalitičke podloge. Struktura mikroporoznog aktiviranog ugljenika je prikazana na slici 11. Mikroporozni ugljenični materijali su uglavnom visoko neuređeni, a strukturu čine aromatične površi i trake. Sama mikroporoznost jako zavisi od ugljeničnog prekursora i metoda pripreme [101].



Slika 11. Struktura aktiviranog ugljenika - šematski prikaz [102].

Veliki broj različitih aktivirajućih supstanci je korišćen za dobijanje aktiviranih ugljenika sa željenom strukturom pora. Smisao same aktivacije je da napravi novu ili razvije postojeću poroznost (kako samu zapreminu tako i odgovarajuću veličinu pora) u ugljeničnom materijalu i na taj način poveća aktivnost same površine za različite primene. Poznato je više metoda aktivacije koje povećavaju poroznost i specifičnu površinu ugljeničnih materijala.

Pitanja od interesa prilikom aktivacije su:

- (i) koje su moguće reakcije između ugljeničnog materijala i aktivirajuće supstance?
- (ii) kako reakcija doprinosi razvoju poroznosti i pratećem povećanju specifične površine?
- (iii) kako se menja hemija površine ugljeničnog materijala tokom i nakon aktivacije?

(iv) kako proces aktivacije povećava upotrebnu vrednost nastalog ugljeničnog materijala?

Uprkos dostupnosti velike količine podataka o različitim metodama aktivacije namenjenih poboljšanju performansi ugljeničnih materijala, detaljno razumevanje procesa aktivacije i dalje nedostaje. Sve do danas, opisane metode aktivacije se mogu klasifikovati na dva tipa i to na fizičku aktivaciju i hemijsku aktivaciju, u zavisnosti od toga da li se za aktivaciju koristi gasovita ili čvrsta supstancija. Svaka od metoda poseduje svoje prednosti i mane.

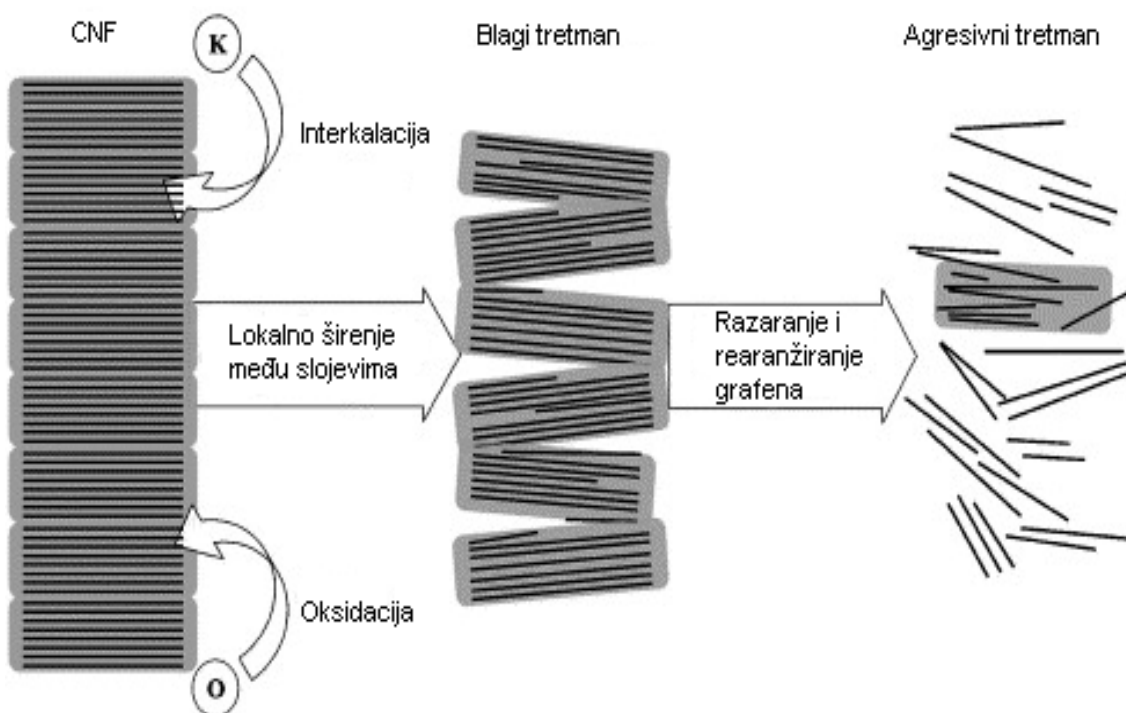
1.4.1. Hemijski metod aktivacije

Hemijska aktivacija je jednostepeni proces za pripremu aktiviranih ugljenika, gde se karbonizacija organskog prekursora odvija u prisustvu aktivirajuće supstance. U ovoj metodi se koriste čvrste aktivirajuće supstancije kao sto su jedinjenja koje sadrže alkalne i zemnoalkalne metale i neke kiseline. Upotrebljena aktivirajuća supstancija ima ulogu dehidrirajućeg agensa, što utiče na dekompoziciju tokom pirolize. Temperature koje se koriste u hemijskoj aktivaciji su niže od onih pri fizičkoj aktivaciji. Kao posledica niže temperature razvijanje porozne strukture je bolje u slučaju hemijske aktivacije. Uprkos ovome, glavni nedostatak hemijske aktivacije je potreba za ispiranjem produkata aktivacije, kako bi se odstranile neorganske nečistoće.

1.4.2. Fizički metod aktivacije

Fizička aktivacija se sastoji iz dva koraka i to, karbonizacije ugljeničnog prekursora u inertnoj atmosferi i aktivacije rezultujućeg materijala u prisustvu aktivirajućeg gasovitog jedinjenja. Kao aktivacione supstancije najčešće se koriste ugljen dioksid, vodena para ili vazduh, ili njihova pogodna kombinacija. Pri fizičkoj aktivaciji dolazi do reakcije ugljeničnih atoma na površini i oksidujućeg gasa. Usled ove reakcije dolazi do stvaranja i/ili razvijanja pora, usled nejednake reaktivnosti molekula na površini

materijala (slika 12). Tokom ove reakcije ako dolazi do odstranjivanja ugljeničnih atoma sa unutrašnjih zidova pora, nastalih oslobađanjem gasova tokom procesa karbonizacije, dolazi do povećanja zapremine otvorenih mikropora i otvaranja zatvorenih mikropora. U slučaju odstranjivanja ugljenika sa površine čestica ne dolazi do stvaranja novih pora ali dolazi do smanjenja dimenzija samih čestica. Postoji se pri fizičkoj aktivaciji koriste gasovi za samu aktivaciju, ovaj postupak se smatra pogodnim za životnu sredinu jer se u otpadu ne javljaju kiseline i baze. Nedostatak procesa fizičke aktivacije je taj što zahteva dosta vremena i energije. Takođe, pri ovakvom tretmanu dolazi do znatnog gubitka mase ugljeničnog materijala pri dobijanju dobro razvijenih materijala, pa su prinosi kod ovakvih postupaka relativno mali.



Slika 12. Model procesa aktivacije ugljeničnih nanovlakana pomoću KOH na 773–1273 K u inertnoj atmosferi [103].

1.4.3. Hidrotermalna modifikacija

Uticao hidrotremalne modifikacije na strukturu pora i svojstva površine različitih aktiviranih ugljeničnih materijal je ispitana od strane više autora [104-107].

Hidrotermalni tretman (HTT) ugljeničnih materijala uzrokuje parcijalnu degradaciju makroporozne i mikroporozne structure, utičući na taj način na specifičnu površinu i zapreminu pora. Ovaj proces je praćen promenom površinskih funkcionalnih grupa tretiranog uzorka. Efekti modifikacije vezani za promenu strukturnih parametara i hemije površine zavise od vrste aktivne vrste (vodena para, H_2O_2 , NH_3 , NaOH , KOH , itd.), vrste ugljeničnog materijala i temperature tretmana. Tako se za aktivirane ugljenike sa visokom specifičnom površinom ($S_{\text{BET}} \approx 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i $V_p = 0.5\text{--}1.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) modifikacijom pomoću vodene pare i H_2O_2 , dobijaju materijali sa smanjenom specifičnom površinom i zapreminom pora od oko 25% [107]. Ovaj proces se odvija kroz transformaciju dela mikropora u mezopore, a takođe dolazi i do stvaranja pora različitog oblika. Sa druge strane, za ugljenike sa manjim specifičnim površinama i zapreminama pora ($S_{\text{BET}} \approx 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i $V_p \approx 0.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) promene su pozitivne, sa povećanjem S_{BET} i V_p od oko 2 puta. HTT aktiviranih ugljenika u autoklavu uzrokuje znatan porast količine površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa, povećavajući na taj način adsorpcioni kapacitet u odnosu na polarne supstance: vodu, amonijak i benzen. Stoga, ovaj metod omogućava promenu porozne strukture ugljeničnog materijal, u manjoj meri, i modifikaciju njihove površinske strukture u većoj meri, što je veoma značajno pri ciljanoj modifikaciji polaznih materijala. Pored toga, hidrotermalna modifikacija delimično smanjuje energijsku heterogenost same površine materijala.

Aktivacija karbonizovanih polianilina je pokušana upotrebom različitih supstanci kako bi se dobio C-PANI sa što većom specifičnom površinom. Xiang et al. [108] su pripremili aktivirani C-PANI korišćenjem ZnCl_2 kao aktivirajuće supstance. Li et al. [109, 110] su izvršili aktivaciju pomoću H_3PO_4 i KOH na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 sata u atmosferi azota. Aktivirani ugljenični materijal sa ugrađenim azotom je takođe pripremljen tretiranjem C-PANI sa K_2CO_3 [110, 111]. Međutim, KOH se najčešće koristi za aktivaciju C-PANI [109, 110, 112-116]. Pokazano je da se hemijskom aktivacijom C-PANI-NT sa KOH može povećati SSA sa $217 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ na čak $1958 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [116].

1.5. Uređaji za skladištenje električne energije

U proteklih nekoliko decenija napravljen je značajan pomak u razvoju tehnologija za skladištenje energije. Među različitim tipovima uređaja za akumulaciju/isporuku energije, elektrohemijski superkondenzatori (ES) zauzeli su značajno mesto. Oni mogu biti komplementarni baterijama ili ih čak u potpunosti zameniti u određenim uređajima kada je potrebno isporučiti ili skladištiti veliku količinu energije u kratkom roku. Pomenuti napredak u razvoju ovih uređaja i njihovih performansi postignut je kroz primenu novih nanostrukturnih elektrodnih materijala i to pre svega ugljenika sa visokom specifičnom površinom, oksida prelaznih metala i provodnih polimera [117].

Konvencionalni (elektrostatički) kondenzatori, baterije i elektrohemijski kondenzatori odlikuju se različitim mehanizmima skladištenja naelektrisanja. Akumuliranje naelektrisanja se kod konvencionalnih kondenzatora postiže elektrostatički, na elektrodama koje su razdvojene dielektrikom ili vakumom, a sam proces punjenja/praznjenja je skoro u potpunosti reverzabilan i ne-faradejski. Baterije su bazirane na hemijskoj reakciji između elektrode i elektrolita, a proces punjenja je po prirodi faradejski sa promenom faze [118], dok se ES baziraju na elektrosorpciji ili redoks reakcijama koje se odvijaju na elektrodama kroz faradejske i/ili ne-faradejske procese [119].

Postoje dva bitna parametra za opisivanje svojstava uređaja za skladištenje energije: specifična energija i specifična snaga. Specifična energija predstavlja skladištenu energiju po jedinici mase, proporcionalna je kvadratu napona, a računa se po jednačini:

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \quad (15)$$

gde je C specifični kapacitet (kapacitet po jedinici mase materijala, u $F g^{-1}$), a U napon. Specifična snaga predstavlja isporučenu snagu po jedinici mase i računa se na sledeći način:

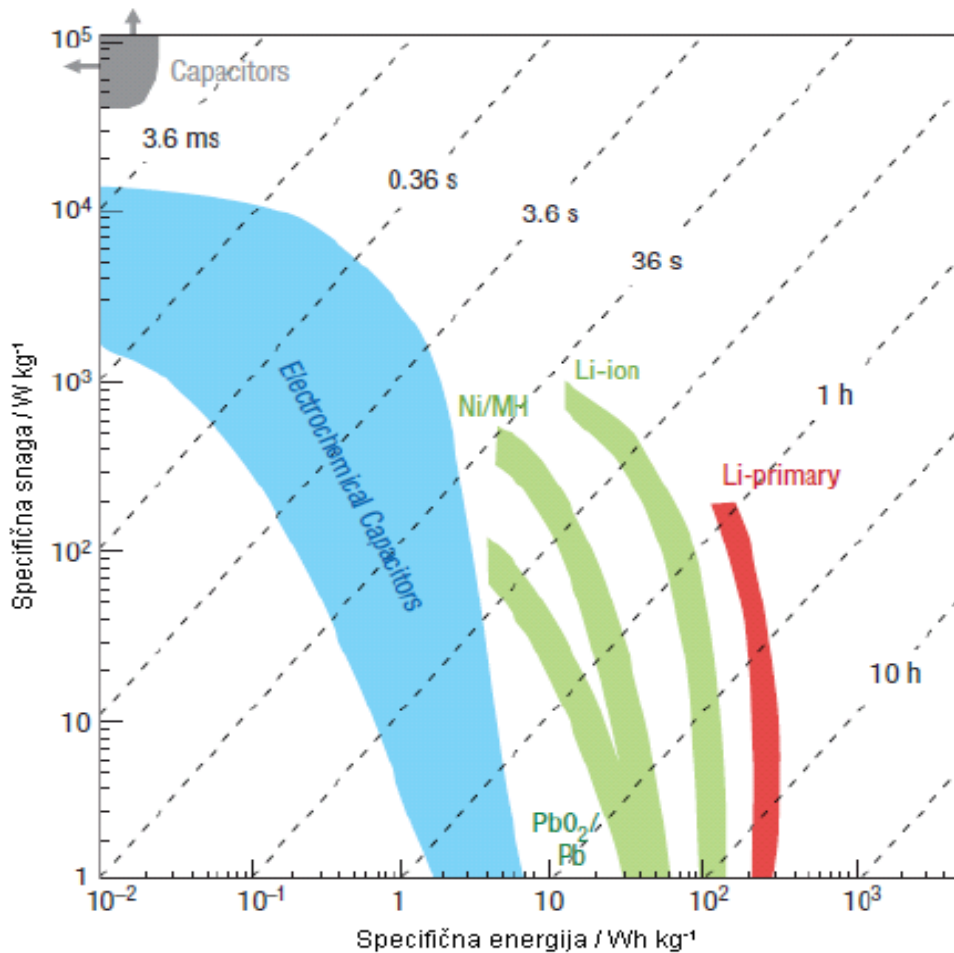
$$P = IU \quad (16)$$

gde je I jačina struje po jedinici mase materijala. Maksimalna snaga dobija se kao:

$$P_{max} = \frac{1}{4R} U_i^2 \quad (17)$$

gde je R otpor redne veze, a U_i početni napon.

Poređenje različitih tipova uređaja za skladištenje energije vrši se korišćenjem Ragone prikaza (Ragone plot) [120], koji predstavlja specifičnu snagu u funkciji specifične energije (slika 13).



Slika 13. Specifična snaga u funkciji specifične energije za različite uređaje koji skladište električnu energiju. Prikazana vremena predstavljaju vremenske konstante ovih uređaja dobijana deljenjem specifične energije specifičnom snagom [117].

Može se uočiti da baterije pokazuju veoma visoku specifičnu energiju (između 10–1000 Wh kg⁻¹), što ukazuje da mogu skladištiti znatnu količinu energije, ali im je potrebno dugo vremena da se isprazne ili napune zbog male snage. Konvencionalni kondenzatori imaju visoku specifičnu snagu (do 10⁷ Wkg⁻¹), ali sa druge strane mogu skladištiti male

količine energije koja je nedovoljna za duže periode korišćenja. ES kombinuju karakteristike baterija u pogledu akumulirane energije, sa odličnim svojstvima konvencionalni kondenzatora u vidu brzog punjenja/pražnjenja. ES mogu skladištiti do hiljadu puta veću količinu naelektrisanja u odnosu na konvencionalne kondenzatore, zbog znatno veće realne površine elektroda, dok skladištena energija može biti iskorišćena na kontrolisan način. Stoga bi idealni superkondenzator morao posedovati visoku snagu, visoku specifičnu energiju, odličnu ciklabilnost (preko 10^5 ciklusa), visoku efikasnost (preko 90–95%), pogodne ekološke karakteristike, kao i nisku cenu [121]. Poređenje različitih karakteristika pomenutih tipova uređaja za skladištenje energije data su u tabeli 1 [122].

Tabela 1. Poređenje karakteristika baterija, konvencionalnih kondenzatora i ES [122].

	Baterije	Elektrostatički kondenzatori	ES
Vreme pražnjenja	0,3–3 h	10^{-3} do 10^{-6} s	0,3–30 s
Vreme punjenja	1–5 h	10^{-3} do 10^{-6} s	0,3–30 s
Specifična energija (Wh/kg)	10–100	<0,1	1–10
Specifična snaga (W/kg)	50–200	>10,000	≈1000
Efikasnost punjenja/pražnjenja	0,7–0,85	≈1	0,85–0,98
Ciklabilnost	500–2000	>500 000	>100 000

1.5.1. Mehanizam skladištenja energije u elektrohemijским superkondenzatorima

Istraživanja u oblasti ES su dugo vremena bila zanemarena zbog male energije koja se mogla skladištiti i njihove relativno visoke cene u odnosu na baterije. Razvojem novih materijala i napretkom u pripremi elektroda za ES, količina energije koja se može skladištiti je značajno povećana pa se samim tim javio novi interes za proučavanje ovih uređaja. Na osnovu mehanizma skladištenja naelektrisanja kao i aktivnog materijala

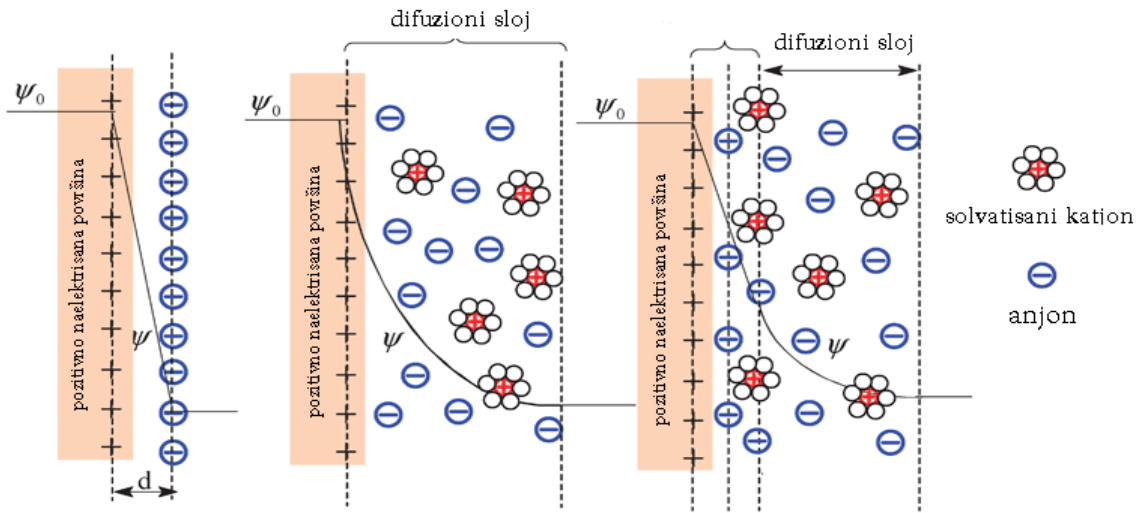
koji se koristi razlikujemo tri tipa ES: elektrohemijske kondenzatore sa dvojnim električnim slojem (EDLC), pseudo–kondenzatore ili redoks superkondenzatore i hibridne elektrohemijske kondenzatore [122].

1.5.1.1. Elektrohemijski kondenzatori sa dvojnim električnim slojem (EDLC)

Elektrohemijski kondenzatori sa dvojnim električnim slojem, skladište naelektrisanje kroz reverzibilnu adsorpciju jona elektrolita na aktivni materijal, koji je elektrohemijski stabilan i poseduje visoku specifičnu površinu dostupnu jonima. Pri primeni odgovarajuće polarizacije dolazi do razdvajanje naelektrisanja na granici elektronski provodnik–elektrolit i formiranja dvojnog električnog sloja, čiji je kapacitet po Helmholtz-u:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (18)$$

gde je ϵ_r dielektrična konstanta elektrolita, ϵ_0 dielektrična konstanta vakuuma, d debljina dvojnog električnog sloja i A površina elektrode. Model EDLC je dalje unapređen od strane Gouy i Chapman-a, a zatim i Stern-a, uzimajući u obzir postojanje difuznog sloja u elektrolitu zbog nagomilavanja jona u blizini površine elektrode (slika 14) [123].

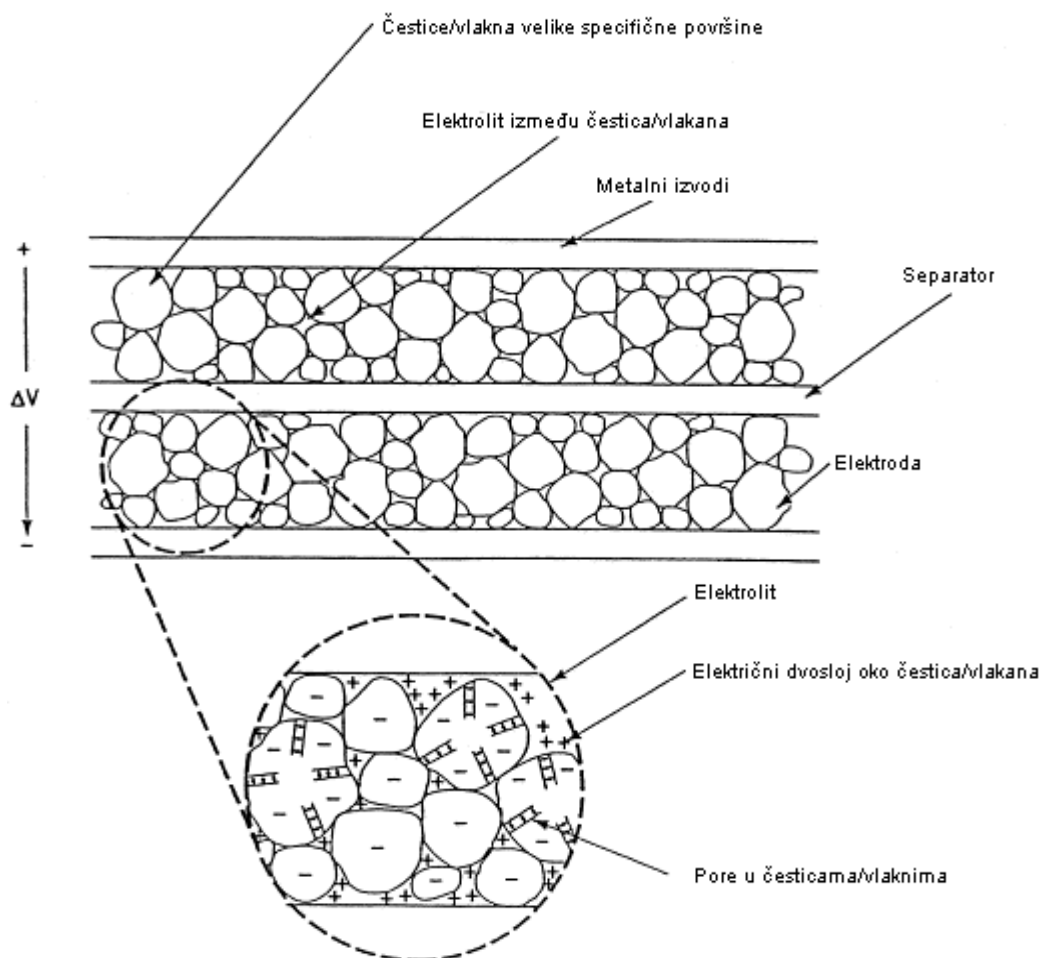


Slika 14. Šematski prikaz strukture dvostrukog električnog sloja [123].

U poređenju sa konvencionalnim kondenzatorom, debljina EDL je veličine 0,5-1 nm, što je znatno manje od razdaljine između ploča elektrolitičkog ili dielektričnog kondenzatora, pa odgovarajuće električno polje može dostići i vrednosti od 10^6 V cm^{-1} . Kao rezultat elektrostatičkog skladištenja energije, nema oksido–redukcionih procesa na EDLC elektrodama. Mehanizam skladištenja energije na faznoj granici omogućava veoma brzo punjenje i pražnjenje, što je veoma bitan faktor kod praktične primene ovih uređaja. Kako bi se dalje povećao kapacitet, specifična površina elektrode se može dodatno povećati upotrebom poroznih ugljeničnih materijala sa izuzetno velikim efektivnim površinama, koje imaju vrednosti specifične površine $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. U poređenju sa konvencionalnim kondenzatorima, gde kapacitet ima vrednosti reda veličine μF i pF , kombinacija dostupne visoke specifične površine i razdvajanja naelektrisanja na nivou nekoliko atomskih slojeva ima za rezultat veoma visok kapacitet EDLC od nekoliko F. Šematski dijagram, prikazan na slici 15 [124], pokazuje jednostavnu konstrukciju EDLC. Celokupna ćelija se može posmatrati kao redna veza dva kondenzatora gde svaka granica elektroda/elektrolit predstavlja kondenzator. Tako se za simetrični kondenzator kapacitet ćelije može izračunati po formuli [120]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (19)$$

gde C_1 i C_2 predstavljaju kapacitete granica elektroda/elektrolit.



Slika 15. Šema elektrohemijškog superkondenzatora [124].

1.5.1.2. Pseudo–Superkondenzatori

Pseudokapacitet se javlja u slučaju kada je, iz termodinamičkih razloga, prenos naelektrisanja (q), koji je posledica faradejskih procesa na površini ili u blizini površine elektrodnog materijala, funkcija potencijala. Izvod $\frac{dq}{dU}$ odgovara faradejskom kapacitetu i naziva se pseudokapacitet [125]

$$C = \frac{dq}{dU} \quad (20)$$

Postulirana su tri tipa procesa prenosa naelektrisanja odgovornih za pseudokapacitivno ponašanje [126], koji uključuju površinsku adsorpciju jona iz elektrolita, redoks reakcije

i dopiranje/dedopiranje aktivnih provodnih polimera. Prva dva procesa su usko vezani za specifičnu površinu elektrodnog materijala, dok je treći proces vezan za ukupnu masu materijala, ali je ograničen prisustvom mikropora neophodnih za prenos jona [124].

Pseudokapacitivni materijali su interesantni zbog činjenice da je broj razmenjenih elektrona tokom redoks procesa (između 1 i 2) znatno veći od onog pri elektrostatičkom punjenju EDL, koji iznosi oko 0,18 elektrona. Materijali koji pokazuju višestruke redoks reakcije unutar određenog opsega potencijala dodatno doprinose povećanju skladištene energije. Na ovaj način, pseudokapacitet može biti 10 do 100 puta veći od EDLC [119]. Mora se istaći da su oba pomenuta mehanizma skladištenja električne energije istovremeno prisutna u skoro svim superkondenzatorskim sistemima. Uglavnom je jedan od mehanizama dominantan dok je drugi prisutan u malom procentu (2–5 %) [127].

1.5.1.3. Hibridni kondenzatori

Upotrebom materijala koji skladište energiju u dvojnem električnom sloju i onih koji pokazuju pseudokapacitivno ponašanje, u asimetričnoj konfiguraciji, dobija se hibridni tip elektrohemijskih kondenzatora [128]. Na ovaj način povećava se specifična energija ovog tipa kondenzatora u poređenju sa ES sa simetričnim elektrodama, usled šireg opsega potencijala. Dve elektrode se pune u različitim režimima: jedna se elektostatički puni/prazni (EDLC elektroda), dok se na drugoj odvija faradejski proces koji počinje na odgovarajućem potencijalu (pseudokapacitivna elektroda). Porast gustine energije i radnog napona kao i smanjenje otpora u ćeliji dovode do značajnog poboljšanja performansi.

1.5.2. Elektroliti

Elektroliti igraju važnu ulogu u performansama ES, jer je radni napon limitiran razlaganjem elektrolita na visokim potencijalima. Takođe, otpor elektrolita može

ograničiti specifičnu snagu, dok koncentracija jona i radni napon mogu odrediti specifičnu energiju ES [119]. U ispitivanjima kapacitativnih svojstava koriste se tri različita tipa elektrolita: vodeni, organski i jonski. Njihove karakteristike su prikazane u tabeli 2 [129].

Tabela 2. Svojstva različitih elektrolita [129].

Elektrolit	Gustina (g cm^{-3})	Specifični otpor (Ωcm)	Radni napon (V)
KOH	1,29	1,9	1,0
Sumporna kiselina	1,2	1,35	1,0
Propilen karbonat	1,2	52	2,5–3,0
Acetonitril	0,78	18	2,5–3,0
Čvrsti rastopi	1,3-1,5	125 (100°C)	(25°C)/28 4,0/3,25

1.5.2.1. Vodeni elektroliti

Glavni razlozi za upotrebu vodenih elektrolita u ES je njihova visoka specifična provodljivost ($0,8 \text{ S cm}^{-1}$ za H_2SO_4), lako rastvaranje većine jonskih soli, mala opasnost po okolinu i niska cena. Mora se napomenuti da veličina pora poroznih materijala i karakteristike jona odgovarajućih elektrolita utiču na otpor ćelije. Pokazano je da redni otpor ćelije opada u nizu $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$, a ovakvo ponašanje je posledica porasta jonske pokretljivosti hidratiranih jona u elektrolitu i unutar pora aktivnog materijala elektrode po redoleđu $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ [130]. Glavni nedostatak vodenih elektrolita je maksimalan napon elektrohemijske ćelije, koji je ograničen na oko 1V, pa je na taj način značajno smanjena dostupna energija u odnosu na organske elektrolite. Takođe, procesi prečišćavanja i sušenja su manje zahtevni u poređenju sa organskim elektrolitima. Kako bi se izbegao problem gubitka elektrolita tokom ciklusa punjenja i pražnjenja ES, njegova koncentracija mora biti visoka. Ovaj problem je izraženiji kod organskih elektrolita kako je u njima manja rastvorljivost jonskih soli [120].

1.5.2.2. Organski elektroliti i čvrsti rastopi

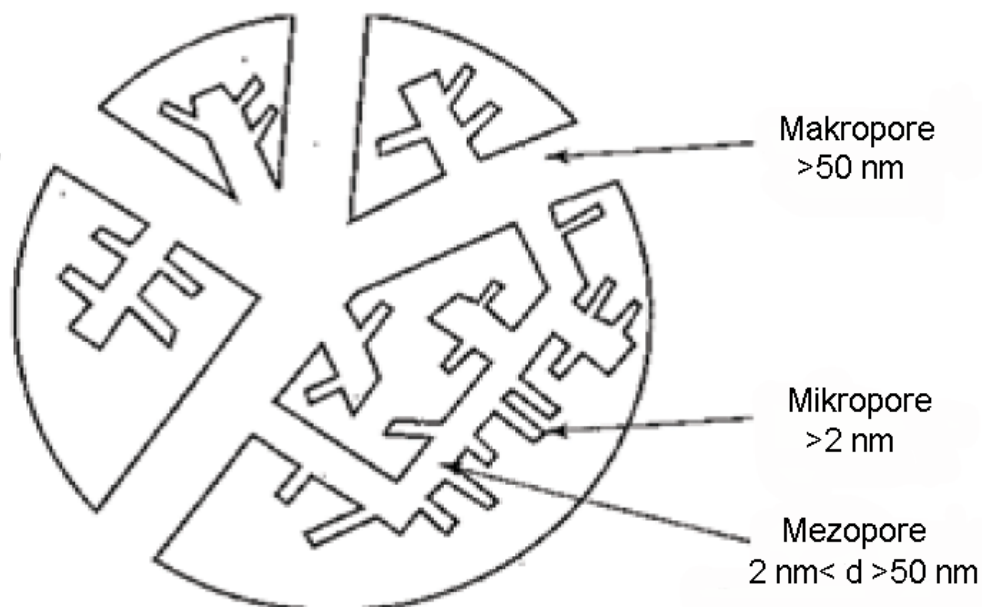
Najznačajnija prednost upotrebe organskih elektrolita u ES je viši radni napon zbog većeg opsega potencijala u kome ne dolazi do razlaganja elektrolita. Pri upotrebi organskih elektrolita mogu se postići radni naponi između 2 V i 2,5 V. Pošto je energija proporcionalna kvadratu napona (jednačina 15), količina skladištene energije se na ovaj način znatno povećava, što predstavlja značajnu prednost u odnosu na vodene elektrolite. Sa druge strane otpor organskih elektrolita ima relativno visoke vrednosti (20–60 Ω), što je više od 20 puta veća vrednost od onih za vodene elektrolite. Tako visoka vrednost otpora elektrolita znatno povećava vrednost otpora unutar poroznih materijala i na taj način smanjuje maksimalnu snagu sistema. Ovo smanjenje snage je delimično nadoknađeno višom vrednošću radnog napona ćelije [120]. Kako su organski molekuli većih dimenzija, veličina pora takođe igra bitnu ulogu [124]. Čvrsti rastopi poseduju poželjne karakteristike u vidu visoke jonske provodljivosti, niskog napona pare, nezapaljivosti i širokog opsega potencijala u kome su stabilni [131, 132]. Kako ovaj tip elektrolita u potpunosti čine joni, opseg potencijala u kome su stabilni je određen samo elektrohemijском stabilnošću samih jona. Jonska provodljivost ovih tečnosti je mala na sobnoj temperaturi, pa je njihova primena ograničena na više temperature.

1.5.3. Uticaj specifične površine i veličine i raspodele pora na kapacitet ugljeničnih materijala

Ugljenični materijali različitih formi (prahovi, vlakna, aerogelovi, listovi, nanocevi, itd.), se najčešće koriste za pravljenje elektroda EDLC zbog njihove visoke specifične površine, dobre električne provodljivost, visoke hemijske stabilnosti, lake obrade, relativno niske cene i širokog opsega temperaturske stabilnosti [122]. Pored ovih karakteristika, Pandolfo et al. [133] su istakli da na povećanje kapaciteta dvojnog električnog sloja utiču još neki bitni faktori, kao što su kvašljivost površine, elektrohemijска stabilnost, priroda elektrolita i poroznost materijala.

Aktivirani ugljenici su posebno atraktivni materijali za EDLC zbog visoke specifične površine, niske cene i komercijalne dostupnosti. Prekursori aktiviranih ugljenika se dobijaju tretiranjem ugljenikom-bogatih organskih materijala na visokoj temperaturi u inertnoj atmosferi. Sam proces aktivacije podrazumeva selektivni oksidativni proces pomoću vodene pare, CO_2 , KOH ili K_2CO_3 , kako bi se dobili materijali sa visokom specifičnom površinom i zapreminom pora [117]. Nakon aktivacije u ugljениčnom materijalu nastaju tri tipa pora: mikropore ($d < 2 \text{ nm}$), mezopore (d u opsegu $2\text{--}50 \text{ nm}$) i makropore ($d > 50 \text{ nm}$) (slika 16) [129].

Nastale makropore doprinose zanemarljivo malo SSA, dok mezopore imaju relativno mali udeo u SSA, ali su važne za difuziju jona do mikropora [133]. Zhou et al. [134] su došli do zaključka da specifični kapacitet raste sa porastom SSA i mezoporoznosti



Slika 16. Šematski dijagram mreže pora i njihove veličine unutar čestice aktiviranog ugljenika [129].

elektrode od aktiviranog ugljenika. Sa druge strane, mikropore imaju najvećeg udela u SSA i, u teoriji, bi sa povećanjem specifične površine ugljenika trebalo da raste i specifični kapacitet. Pokazano je međutim da ne postoji linearna zavisnost između SSA i kapaciteta [135, 136].

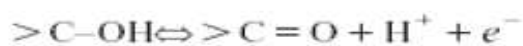
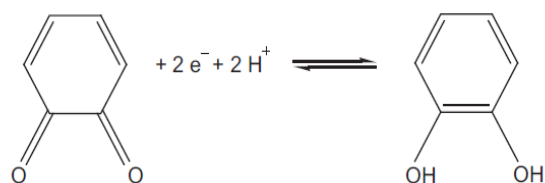
Iako je SSA primarni parametar koji određuje performanse EDLC, veličina pora, raspodela pora po veličini (PSD), geometrija i struktura pora, kao i površinske funkcionalne grupe, mogu bitno uticati na elektrohemijsko ponašanje [137-140]. Ovo

je navelo istraživače da pokažu da li su za najefektivnije iskorišćenje SSA u formiranju dvojnog električnog sloja bitne: samo mikropore [141, 142], kombinacija mikropora i mezopora [143, 144] ili samo mezopore [145, 146]. Chimiola et al. [147] su, suprotno dosadašnjim saznanjima, ponudili drugačije objašnjenje pristupa jona mikroporama. Njihovi rezultati ukazuju na to da su pore, čiji dijametar odgovara veličini elektrosorbovanih jona ($d < 1$ nm u organskim elektrolitima), najvažnije u formiranju EDL, tj. da dolazi do desolvatacije jona prilikom ulaska u mikropore materijala. Huang et al. su nedavno predstavili univerzalni teorijski model mehanizma skladištenja energije, koji se može primeniti na materijale sa različitom poroznošću i raspodelom pora uz uzimanje u obzir uticaja elektrolita [148], koji delimično objašnjava raznolikost dobijenih rezultata. Takođe, pokazano je da struktura pora aktiviranih ugljenika utiče na EDLC ponašanje u različitim elektrolitima i da se najviše vrednosti kapaciteta dobijaju u vodenim elektrolitima [140].

1.5.4. Efekat ugrađenog kiseonika i azota u ugljeničnim materijalima na elektrohemijski kapacitet

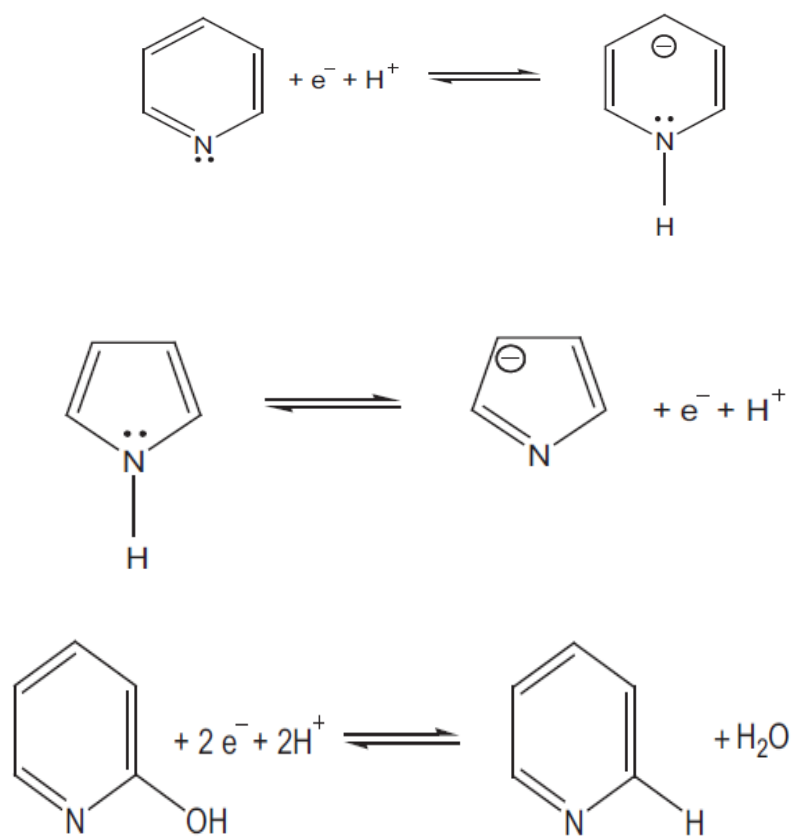
Uticaj funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik i azot na kapacitivna svojstva materijala je intenzivno ispitivan poslednjih desetak godina [149-152]. Utvrđeno je da su heteroatomne površinske vrste na ugljeničnom materijalu odgovorne za pojavu donorsko/akceptorskih svojstava [153] i faradejskih pseudokapacitivnih reakcija [119]. Predloženo je, ali ne i potvrđeno, da pseudokapacitet azotom bogatih ugljenika potiče od oksidacije/redukcije negativno naelektrisanih azotnih grupa lociranih na ivici grafenskog sloja [151].

U slučaju kiseonika, od strane više autora pokazano je da ugrađeni kiseonik učestvuje u reakcijama na način prikazan na slici 17 [154-156]. Hinonski tip grupa odgovoran je za pseudokapacitivno ponašanje dok su ostale kiseonične grupe manje aktivne. Oksido–redukциони procesi kvinonske grupe zavise od pH sredine i pritom su izraženiji u rastvorima elektrolita čiji je pH manji od 3 [156].



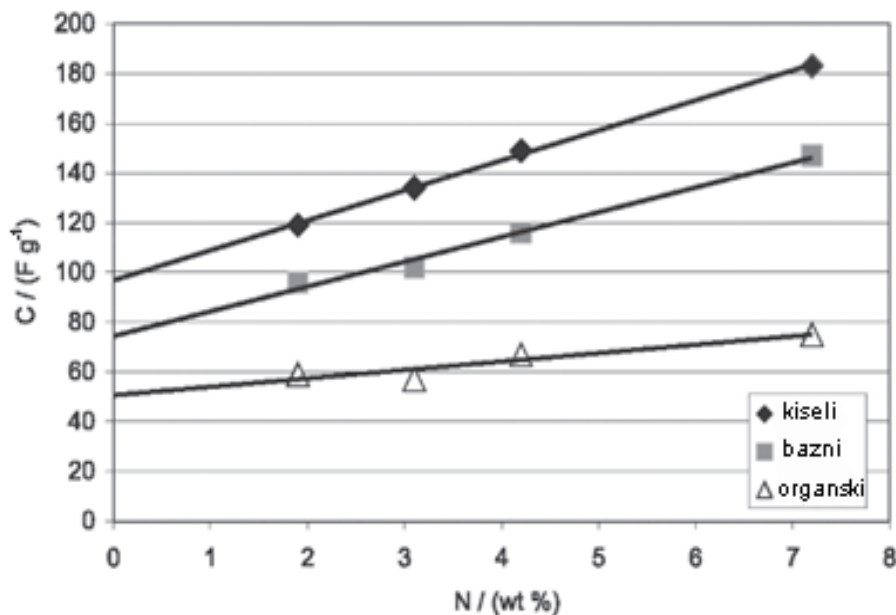
Slika 17. Moguće pseudofaradejske reakcije kiseoničnih vrsta u vodenim rastvorima [156].

Za seriju mikro/mezoporoznih aktiviranih ugljenika sa ugrađenim azotom pokazano je da kapacitet znatno zavisi od hemije površinskih vrsta kao i poroznosti samog materijala [157]. Zaključeno je da se pseudokapacitivne interakcije odvijaju na negativno naelektrisanom pirolskom i piridinskom azotu, dok pozitivno naelektrisani kvarternarni azot i piridinski-N-oksidi potpomažu prenos naelektrisanja u celom materijalu, što je veoma značajno pri većim gustinama struja kada je pseudokapacitivni efekat izraženiji. Mikropore su pritom najznačajnije za formiranje dvojnog električnog sloja dok mezopore nemaju pozitivan efekat na elektrohemijske performanse [157]. Takođe, pokazano je da pseudofaradejski procesi vezani za azotne funkcionalne grupe mogu znatno povećati kapacitet materijala [151, 158-160] i to kroz učešće u sledećim reakcijama (slika 18).



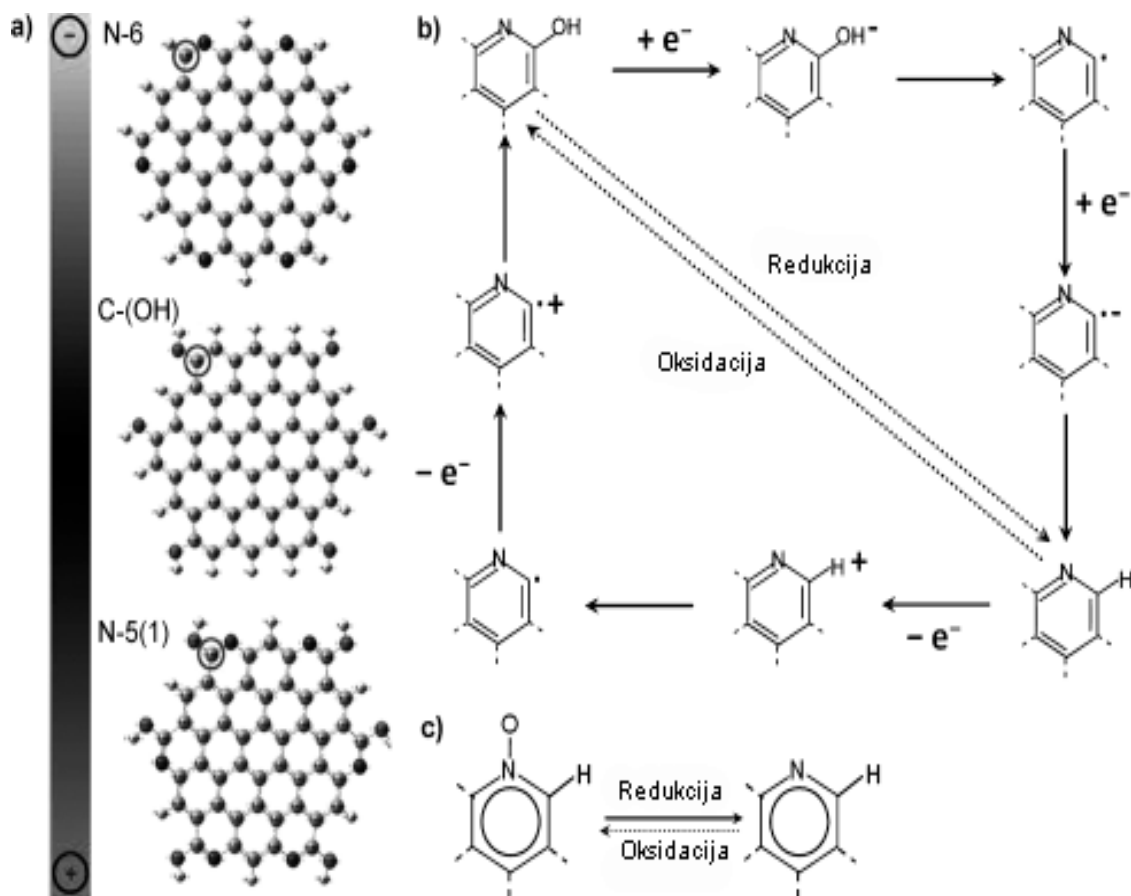
Slika 18. Moguće pseudofaradejske reakcije azotnih vrsta u vodenim rastvorima (a) piridinski-N, (b) pirolski-N i (c) piridonski-N [156].

Stoga, delimična supstitucija ugljenika azotom, naročito u aktiviranim ugljenicima, indukuje sinergiju između visoke specifične površine samog aktiviranog ugljenika i pseudofaradejskih karakteristika azotnih vrsta. Pored toga, hidrofobnost ugljениčne površine se smanjuje formiranjem kiseoničnih i azotnih grupa na površini, pa dolazi do poboljšane interakcije između elektrolita i samog materijala. Poređenjem materijala sa sličnim nanoteksturalnim i površinskim karakteristikama, pokazano je da kapacitet ugljениčnih materijala dopiranih azotom linearno raste sa sadržajem azota u materijalu (slika 19) [151, 161].



Slika 19. Vrednosti specifičnog kapaciteta ($F g^{-1}$) u funkciji sadržaja azota (wt.%) u različitim tipovima elektrolita [161].

Teorijski proračuni imaju značajnu ulogu u pretpostavljanju pseudokapacitivnih mehanizama vezanih za pojedine azotne grupe. Tretiranjem model-sistema mogu se razdvojiti međusobni efekti funkcionalnih grupa i na taj način interpretirati uloga svake od njih. Predlog pseudokapacitivnog mehanizma za dva tipa azotnih vrsta dat je od strane H.-M. Cheng et al. [162] na osnovu DFT proračuna. Pokazano je da N-5 vrsta prihvatanjem jednog elektrona slabi vezu između ugljenika, koji je vezan za azot, i kiseonika iz hidroksilne grupe, što za rezultat ima odvajanje hidroksilne grupe u formi OH^- jona što na kraju dovodi do formiranja N-6 vrste (slika 20). Obrnut proces, oksidacije N-6 do N-5 počinje odlaskom elektrona sa piridina što slabi vezu između ugljenika, koji je vezan za azot i vodonika i dovodi do odvajanja vodonika u vidu protona. Tako nastala nezasićena piridinska grupa kroz još jedan stupanj oksidacije biva zasićena hidroksilnom grupom čime ponovo nastaje N-5 tip azota. Direktni prelazak N-X u N-6 je takođe prikazan na slici 20, a sam mehanizam je dosta jednostavniji. Sistematski pristup, kako sa eksperimentalne, tako i sa teorijske strane, dovodi do boljeg razumevanja pseudokapacitivnih mehanizama u ugljeničnim sistemima.



Slika 20. a) Naelektrisanje ugljeničnog atoma (zaokruženi) u nedopiranoj i dopiranoj grafenskoj ravni sažičenoj sa H ili OH grupama. b) mehanizam transformacije N-5 u N-6 i c) međusobni prelazak N-X u N-6 i obrnuto [162].

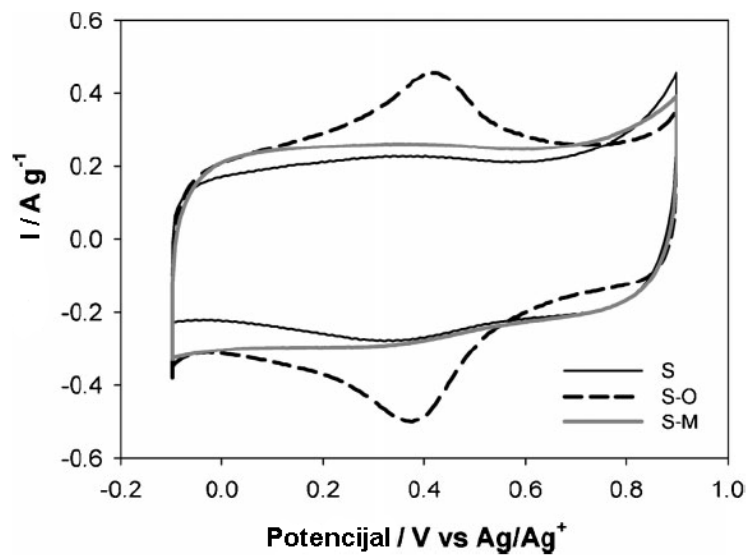
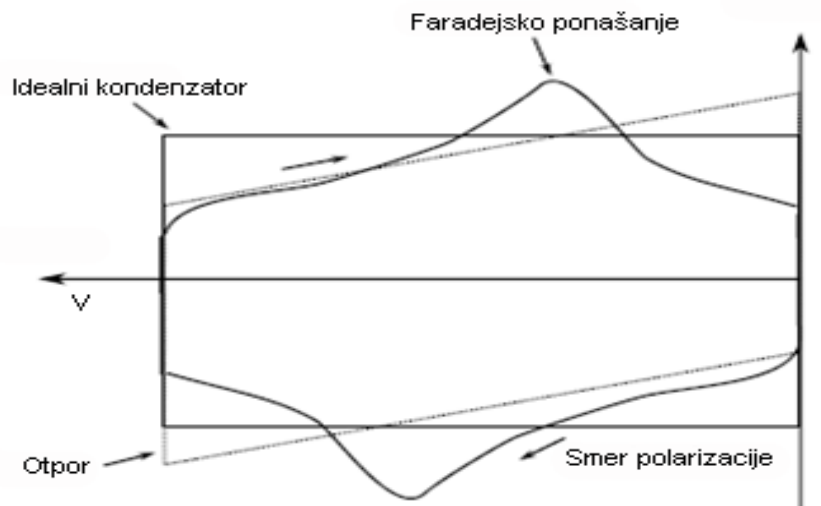
1.6. Karbonizovani polianilin kao elektrodni materijal u superkondenzatorima

Karbonizacija odgovarajućih prekursora, bogatih heteroatomima (N, B, P, S, itd.), predstavlja najjednostavniji način dobijanja ugljeničnih materijala bogatih azotom. Pokazano je da se na ovaj način mogu dobiti nanostrukturni materijali pogodni za primenu u superkondenzatorima [159, 163, 164]. U poslednjih par godina pokazano je da i karbonizovani, granularni, provodni polimeri, sa kovalentno vezanim azotom, mogu biti iskorišćeni kao aktivni materijali u superkondenzatorima [108, 110, 165, 166]. Kako se karbonizacijom nanostrukturnih PANI (koji su pogodni prekursori zbog lake pripreme, niske cene i jednostavne hemije dopiranja/dedopiranja [23]), efikasno mogu pripremiti različiti tipovi ugljeničnih nanostrukture sa ugrađenim azotom [167,

168], posebna pažnja je posvećena ispitivanju kapacitivnih svojstava karbonizovanih PANI nanostruktura [16, 169]. Yang et al. [169] su za ugljenične nanocevi sa ugrađenim azotom, dobijene karbonizacijom PANI nanocevi, relativno male specifične površine izmerili specifični kapacitet od 163 F g^{-1} , pri gustini struje od $0,1 \text{ A g}^{-1}$, i pokazali odličnu ciklabilnost u alkalnoj sredini. Yuan et al. [16] su dobili specifični kapacitet od 327 F g^{-1} , pri istoj gustini struje, za ugljenične nanožice sa ugrađenim azotom, dobijene karbonizacijom PANI nanožica na $700 \text{ }^\circ\text{C}$, što je pripisano povećanom udelu mezopora i odgovarajućem sadržaju azota.

1.7. CV na primeru superkondenzatora

Tipičan voltamogram superkondenzatora ima četvorougaoni oblik kao što je to prikazano na slici 21 [170].



Slika 21. Teorijski oblik CV superkondenzatora (gore) [170]. CV realnih superkondenzatora gde su: S – ugljenični materijal, S-O – oksidovani ugljenični materijal i S-M – ugljenični materijal sa ugrađenim azotom [155].

Strujni odgovor superkondenzatora pri promeni potencijala je, u idealnom slučaju, veoma brz što je posledica elektrostatičkog mehanizma skladištenja. Promena smera polarizacije će tako izazvati oštar pad ili rast u izmerenoj struji, što je vidljivo na graničnim potencijalima. Takođe može se videti da struja, u idealnom slučaju, zadržava konstantnu vrednost unutar celog opsega potencijala. Ova struja se naziva struja punjenja dvojnog električnog sloja, I_{dl} , i pritom se mora naglasiti da je prisutna u svim elektrohemijским sistemima. Ipak, strujni odgovor faradejskih procesa je najčešće mnogostruko veći od onog za punjenje dvojnog električnog sloja, prikrivajući time njegov udeo u ukupnoj struji i prividno maskirajući nefaradejske elektrodne procese. Pri određivanju kapaciteta materijala, I_{dl} se često očitava sa voltamograma (naročito u slučaju onih koji pokazuju idealno ponašanje), a kapacitet računa po sledećoj formuli:

$$C = I \frac{dt}{dU} \quad (21)$$

gde je $\frac{dt}{dU}$, recipročna vrednost brzine polarizacije. Na slici se takođe vidi efekat otpora elektrode i elektrolita. Pri povećanju otpora voltamogram poprima sve nakrivljeniji oblik i struja više nije konstantna u celom opsegu potencijala. Veće brzine polarizacije odgovaraju punjenju/pražnjenju pri većim specifičnim snagama. I-E krive, pri različitim brzinama polarizacije, se često prikazuju na istom grafiku, kako bi se ilustrovalo uticaj snage na karakteristike punjenja/pražnjenja. Na takvim graficima evidentan je pad kapaciteta pri većim brzinama cikliranja.

II – CILJ RADA

Glavne prepreke na putu komercijalizacije nisko temperaturnih gorivnih ćelija su njihova visoka cena, relativno mala izlazna snaga i nedovoljna stabilnost pri dugoj upotrebi. Većina nabrojanih nedostataka je posledica primene platinskih katalizatora. Platinski katalizator je neophodan za efikasno odvijanje reakcije oksidacije vodonika (eng. hydrogen oxidation reaction – HOR) na anodi i reakcije redukcije kiseonika (eng. oxygen reduction reaction – ORR) na katodi. Zbog značajnih nedostataka gorivnih elemenata teži se razvoju novih superiornih katalitičkih materijala, ali i novih sistema za skladištenje i konverziju energije. Među njima značajno mesto zauzimaju elektrohemijski kondenzatori u kojima se kao elektrodni materijali najčešće koriste materijali na bazi ugljenika.

Najčešće korišćeni postupci za poboljšanje aktivnosti za ORR i stabilnosti pri dužem radu katalizatora na bazi platine su: a) kombinovanje platine sa drugim metalima u cilju dobijanja legura sa poboljšanim svojstvima, b) razvijanje katalizatora različite morfologije, npr. nanotube, nanožice, tanki filmovi itd. i c) razvoj i upotreba novih katalitičkih podloga kako bi se poboljšala interakcija katalizator–podloga, ubrzali transport mase i naelektrisanja. Pored poboljšanja performansi platinskih katalizatora, vrše se intenzivna istraživanja na razvoju elektrokatalizatora na bazi ne-platinskih metala (npr. Fe, Co) ili katalizatora koji ne sadrže metale pri čemu zadržavaju visoku aktivnost za ORR i operativnu stabilnost. Uspešan razvoj ovakvih materijala dao bi izuzetan ekonomski doprinos komercijalizaciji nisko temperaturnih gorivnih ćelija. Značajni pomaci su postignuti u oblasti katalizatora koji ne sadrže plemenite metale, međutim, pri upotrebi u realnim sistemima aktivnost i stabilnost još nisu na nivou potrebnom za njihovu komercijalnu upotrebu. Ispitivanja katalizatora na bazi ugljenika dopiranih azotom (N-CNT) dobila su značajno mesto u poslednjih nekoliko godina zbog njihovih izuzetnih osobina kao i male štetnosti po okolinu. Rad na ovom polju je još uvek u povoju, ali su već razvijeni materijali sa značajnom aktivnosti za ORR.

Elektrohemijski kondenzatori spadaju u grupu izvora energije komplementarnih nisko-temperaturnih gorivnih ćelijama. Za razliku od gorivnih ćelija, u elektrohemijskim kondenzatorima energija se skladišti punjenjem dvojnog električnog sloja. Kao elektrodni materijali tipično se koriste različite forme ugljenika.

Osnovni cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje ugljeničnih nanomaterijala, dobijenih karbonizacijom polianilina dopiranih fenolnim kiselinama (3,5-dinitrosalicilna kiselina - DNSA, i 5-sulfosalicilna - SSA), kao i polianilina dopiranog sumpornom kiselinom, označenih redom C-PANI.DNSA, C-PANI.SSA i C-PANI, kao:

- (i) alternativnih materijala za reakciju redukcije kiseonika u alkalnoj sredini,
- (ii) inertnih podloga za platinske katalizatore za redukciju kiseonika u kiseloj i alkalnoj sredini,
- (iii) elektrodnih materijala u elektrohemijским kondenzatorima.

Takođe, ispitana je i mogućnost post-sintetičke modifikacije ispitivanih materijala u cilju maksimiziranja performansi pod tačkama (i) - (iii). Prema pregledu dosadašnje literature, navedeni nanostrukturirani materijali nisu prethodno ispitani kao alternativni materijali za reakciju redukcije kiseonika, niti kao elektrodni materijali u elektrohemijским kondenzatorima od strane drugih istraživača.

Ispitivani materijali analizirani su pomoću više različitih eksperimentalnih tehnika kako bi se odredili faktori koji određuju njihove elektrohemijske osobine. Eksperimentalne tehnike uključuju: difrakciju X-zraka na prahu, skenirajuću elektronsku mikroskopiju, transmisionu elektronsku mikroskopiju, elementarnu analizu, fotoelektronsku spektroskopiju X-zračenjem, ramansku spektroskopiju, infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom analizom, termogravimetrijsku analizu, analizu fizisorpcije azota, Hg porozimetriju, cikličnu voltometriju i galvanostatsko cikliranje.

Rezultati detaljne fizičko-hemijske karakterizacije C.PANI-DNSA, C.PANI-SSA i C.PANI povezani su sa elektrohemijским merenjima i identifikovani glavni činioci koji određuju elektrohemijško ponašanje ovih materijala. Rezultati sakupljeni u toku izrade ove doktorske disertacije doprineli su boljem razumevanju elektrohemijškog ponašanja ugljeničnih materijala dopiranih azotom, kao i mogućnostima njihove primene u gorivnim elementima i elektrohemijским kondenzatorima.

Iz navedenog sledi da ugljenični materijali nalaze značajne primene kako u oblasti gorivnih elemenata, tako i u slučaju elektrohemijških kondenzatora. Stoga je razvoj jedinstvenih ugljeničnih materijala, koji mogu da se koriste u više različitih

oblasti konverzije energije bez kompromitovanja performansi, od izuzetnog praktičnog značaja, dok je razumevanje svojstava koje određeni materijal mora da poseduje kako bi se efikasno primenio u određenoj oblasti od velikog teorijskog značaja.

*III – MATERIJALI, METODE
KARAKTERIZACIJE I USLOVI MERENJA*

III.1. Materijali

Materijali koji su ispitivani u ovoj tezi, karbonizovani polianilini C-PANI.SSA i C-PANI.DNSA, dobijeni su od Dr G. Ćiric-Marjanović sa Univerziteta u Beogradu, Fakultet za fizicku hemiju i Dr A. Janošević, sa Univerziteta u Beogradu, Farmaceutski fakultet i sintetisani su prema procedurama opisanim u referencama [17, 18, 168, 176]. Karbonizovani polianilin C-PANI je dobijen od prof. G. Ćiric-Marjanović sa Univerziteta u Beogradu, Fakultet za fizicku hemiju, i sintetisan je prema proceduri opisanoj u referenci [176]. Detalji sinteza ovih karbonizovanih polianilina mogu se naći u navedenim publikacijama.

III.2. Metode karakterizacije

(a) Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM 6610 LV (JEOL Ltd, Japan) korišćen je pri ispitivanju morfologije svih ispitivanih uzoraka. Fino sprášeni uzorci naneti su na adhezivnu traku i fiksirani na nosač uzoraka, a potom su jonskim naparavanjem prevučeni zlatom, koristeći BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater (Balyers, Liechtenstein).

(b) Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Uređaj JEOL JEM 2000FX (JEOL Ltd, Japan) korišćen je za detaljniju karakterizaciju morfologije sintetisanih uzoraka C-PANI, C-PANI.DNSA i C-PANI.SSA. TEM snimanjima je prethodila priprema uzoraka koja je obuhvatala dispergovanje materijala u vodi pomoću ultrazvučnog kupatila, u trajanju od 30 minuta, a zatim njegovo pipetiranje na mrežice prevučene slojem bakra.

(c) Elementarna analiza

Sadržaj C, H, N i S u uzorcima C–PANI, C–PANI.DNSA i C–PANI.SSA određen je aparatom Vario EL III (Elementar, Germany). Sadržaj kiseonika određen je iz razlike ukupne količine materijala i količine ostalih elemenata.

(d) Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS)

XPS spektri su snimljeni na uređaju Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Manchester U.K.), korišćenjem monohromatskog Al K_{α} X-zraka (1486,69 eV) sa snagom od 150 W. Pregledni spektri su snimljeni sa energijom prelaza od 160 eV, dok je snimanje unutrašnjih nivoa atoma vršeno sa energijama od 20 eV. Tokom eksperimenta, unutrašnji pritisak u sistemu je bio 2×10^9 Torr. Analizirana površina sa koje su sakupljeni podaci korišćenjem hibridnog elektrostatičkog i elektromagnetnog sistema sočiva je oko 300 x 700 mm. Podaci su analizirani korišćenjem CasaXPS softverskog paketa uz upotrebu Kratos faktora relativne osetljivosti. Skeniranja unutrašnjih nivoa atoma su kalibrisana baziranjem na fitovanju C1s snimka, sa komponentom koja potiče od aromatičnog ugljenika postavljenom na 284,7 eV. Shirley pozadina je korišćena za sve dekonvolucije. Pri fitovanju su korišćeni Gaussian–Lorentzian profili maksimuma sa 30 % težinskim udelom Lorentzian-a.

(e) Rendgenostruktorna analiza (XRD)

Merenja difrakcije X-zraka na prahu izvedena su na uređaju Philips 1050, korišćenjem Ni-filtera za Cu K_{α} zračenje i Bragg–Brentano geometrije fokusiranja. Difraktogrami su snimani u opsegu 2θ od 5° do 65° sa korakom od $0,05^{\circ}$ i vremenom ekspozicije od 10 s po koraku.

(f) Određivanje teksturalnih parametara: sorpcija N_2

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (na 77 K) karbonizovanih PANI uzoraka dobijene su korišćenjem uređaja Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Merenje adsorpcije je prethodilo degaziranje uzoraka u trajanju od 1 h na sobnoj temperaturi pod vakuumom, a zatim daljih 16 h na 383 K pri zaostalom pritisku gasa. Softver ADP

Version 5.17 CE Instruments je korišćen za analizu dobijenih izoterma. Vrednosti ukupne zapremine pora (V_{tot}) i specifične površine uzoraka po Brunauer-u, Emmet-u i Teller -u (BET, označene kao S_{BET}) određene su primenom Gurevitsch-evog pravila na relativnom pritisku od $p/p^0 = 0.98$ (p i p^0 predstavljaju ravnotežni i saturacioni pritisak azota na temperaturi adsorpcije), primenom BET jednačine na linearni deo izoterme adsorpcije azota, respektivno [171]. Dubinin–Radushkevich (DR) jednačina je primenjena na dobijene izoterme da bi se odredila zapremina mikropora (V_{mic}), odnosno pora sa dijametrom < 2 nm, (V_{mic-DR}) [172], dok je Dubinin-ov metod modifikovan od strane Kaganer-a upotrebljen za dobijanje specifične površine mikropora (S_{mic-DK}) [171]. Zapremina mezopora (2 nm $<$ dijametar < 50 nm) (V_{meso}), površina mezopora ($S_{meso-DH}$) i distribucija mezopora po veličini određene su korišćenjem metode po Dollimore-u i Heal-u [173]. Horvath–Kawazoe metod je upotrebljen za određivanje distribucije veličina mikropora i srednje veličine pora u mikroporoznom regionu, kao i površinu mikropora (S_{mic-HK}) [174]. Zapremina mikropora je takođe određena pomoću α_s -metode [171], korišćenjem standardne izoterme prema Lecloux et al. [175]. Procena realnih specifičnih površina (S_{tot}) ispitivanih materijala dobijena je sumiranjem S_{mic} i S_{meso} . Kako su svi ispitivani karbonizovani PANI dominantno mikroporozni, a BET metoda nije pogodna za procenu specifične površine mikroporoznih materijala [171], vrednosti S_{tot} dobijene ovim putem smatraju se pouzdanijim od S_{BET} . Vrednosti S_{BET} su navedene u tabelama radi poređenja.

(g) Hg porozimetrija

Specifična zapremina pora ispitivanih uzoraka određena je metodom živine porozimetrije, korišćenjem uređaja Porosimeter 2000 Carlo Erba, opremljenog Milestone 100 softverskim paketom. Operativni opseg pritisaka instrumenta omogućava određivanje zapremine pora sa dijametrom između $14 \mu\text{m}$ i $7,5$ nm. Pretpostavljen je model cilindričnih pora.

III.3. Elektrohemijska merenja

III.3.1. Elektrokataliza reakcije redukcije kiseonika i kapacitivna svojstva

Rotirajući disk od staklastog ugljenika (GC disk), površine $0,196 \text{ cm}^2$, korišćen je kao podloga za nanošenje ispitvanih materijala. Pre svakog eksperimenta, GC disk je poliran do finog sjaja vodenom suspenzijom aluminijum-oksida. Suspenzije ispitvanih materijala su dobijene dispergovanjem željene količine ugljeničnih nanomaterijala dopiranih azotom, izvedenih iz PANI, u rastvoru etanol/voda (40 v/v%). Nakon homogenizacije u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 30 min, $10 \mu\text{l}$ suspenzije je nanoseno na površinu GC diska, a nakon sušenja u struji argona, ovako pripremljena elektroda je prekrivena sa $10 \mu\text{l}$ 0.05 wt% rastvora Nafion-a i ponovo osušena. U zavisnosti od količine dispergovanog ugljeničnog nanomaterijala, očekivane količine ispitvanih ugljeničnih materijala na elektrodi su $250 \mu\text{g cm}^{-2}$ i $500 \mu\text{g cm}^{-2}$ (izraženo u odnosu na geometrijsku površinu GC diska).

Pri elektrohemijskim ispitivanjima korišćena je konvencionalna troelektrodna elektrohemijska ćelija. Platinska elektroda velike površine korišćena je kao pomoćna elektroda, a zasićena kalomelska elektroda (SCE) kao referentna. Uređaj Gamry PCI4/750 Potentiostat/Galvanostat opremljen Pine rotatorom korišćen je pri voltametrijskim ispitivanjima. Rastvori elektrolita, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KOH, zasićeni su azotom ili kiseonikom visoke čistoće (99,999 vol.%). Tokom pojedinačnih merenja vršeno je uvođenje gasa, veoma malog protoka, odmah ispod površine elektrolita. ORR je ispitivana korišćenjem tehnike voltametrije na rotirajućem disku (RDE), pri brzinama rotacije između 300 i 3600 obrtaja u minuti (rpm). Potencijal je menjan u granicama između $+0,27$ i $-0,97 \text{ V vs. SCE}$ brzinom od 20 mVs^{-1} , osim ako nije drugačije napomenuto. Gustine struje su dobijene deljenjem izmerenih jačina struje sa vrednošću površine GC diska. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi ($25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ispitivanja kapacitivnih karakteristika cikličnom voltametrijom (CV) vršena su u vodenom rastvoru KOH koncentracije 6 mol dm^{-3} na instrumentu Gamry PCI4/750

Potentiostat/Galvanostat (Gamry Instruments, USA). Korišćena je elektrohemijaska ćelija iste konstrukcije kao za merenje ORR. Ćelija za galvanostatska merenja je konstruisana na sledeći način: dve elektrode od nerđajućeg čelika, identičnih površina ($\approx 50 \text{ mm}^2$), prekrivene su homogenim tankim filmom aktivnog materijala, razdvojene filter papirom natopljenim sa 6 M KOH i fiksirane jedna naspram druge u odgovarajućem držaču. Ćelija je zatim hermetički zatvorena i osigurana kako bi se obezbedila mehanička stabilnost. Ovako pripremljene ćelije držane su na sobnoj temperaturi 30 min pre elektrohemijskog merenja kako bi se ostavilo dovoljno vremena da elektrolit prodre u materijal. Ćelije su zatim podvrgnute ciklusima punjenja/pražnjenja pod galvanostatskim uslovima, u opsegu potencijala 0–0,9 V. Za ova merenja korišćen je uređaj ARBIN (Arbin Instruments, USA). Specifični kapaciteti (C_{spec} , u F g^{-1}) procenjeni su iz galvanostatskih merenja korišćenjem sledeće jednačine:

$$C_{\text{spec}} = \frac{2I\Delta t}{\Delta V m} \quad (22)$$

gde I predstavlja struju pražnjenja (u A), Δt vreme pražnjenja (u s), ΔV širinu prozora potencijala tokom procesa pražnjenja (u V), dok je m masa aktivnog materijala na svakoj od elektroda (u g). Merenja su vršena na sobnoj temperaturi ($25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$).

III.3.2. Hidrotermalni tretman karbonizovanog polianilina u alkalnoj sredini

Korišćeni nanostrukturni C-PANI je sintetisan po proceduri koja omogućava dobijanje nekoliko grama materijala, oksidativnom polimerizacijom anilina pomoću amonijum-peroksidisulfata u vodi, bez dodatka kiseline, po proceduri opisanoj od strane Mentus et al. [176]. Hidrotermalni alkalni tretman (HAT) urađen je na sledeći način. Ukupno 50 mg C-PANI dispergovano je u 25 ml 1 M rastvora KOH u politetrafluoroetilenskom sudu, zapremine 32 ml, koji je potom postavljen u autoklav od nerđajućeg čelika. Zatvoreni autoklav je potom zagrevan do temperature od $200 \text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini zagrevanja od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, i držan na krajnjoj temperaturi 6 h. Nakon hlađenja do sobne temperature, dobijena emulzija je centrifugirana i temeljno isprana

0,1 M hlorovodoničnom kiselinom, a potom i vodom. Na kraju, uzorak je osušen na 60 °C preko noći. Ovako dobijeni uzorak je označen sa C–PANI.HAT200.

Elektrode su pripremljene na ranije opisan način (str. 56), dok je za ciklovoltametrijska metenja korišćena ranije opisana troelektrodna elektrohemijska ćelija (str. 56). Kapacitivna svojstva ispitana su tehnikom ciklične voltametrije u 6 mol dm⁻³ rastvoru KOH, 2 rastvoru mol dm⁻³ KNO₃ i 1 mol dm⁻³ rastvoru H₂SO₄. ORR je ispitivan u 0,1 mol dm⁻³ rastvoru KOH, na prethodno opisan način (str. 56). Za pomenuta merenja korišćen je uređaj Gamry PCI4/750 Potentiostat/Galvanostat, opremljen Pine rotatorom.

III.3.3. Hemijska aktivacija uzoraka, priprema MEA i uslovi testiranja gorivne ćelije

Hemijska aktivacija provodnog C–PANI izvedena je rastvorima 3 M HNO₃, 30 % H₂O₂ i 1 M NaOH u ultrazvučnom kupatilu, u trajanju od 6 h. Uzorci su u daljem tekstu označeni kao C–PANI.(hemijski agens). PtNP su deponovane modifikovanom etilen-glikolnom metodom (polyol method,[177]). C–PANI je dispergovan u etilen-glikolu (EG), a zatim je heksahloroplatinska kiselina, iz EG rastvora, dodavana kap po kap dok je celokupan rastvor mešan pomoću magnetne mešalice. pH vrednost je podešena na 10 dodatkom rastvora NaOH u etilen-glikolu. Homogena mešavina je potom zagrejana na 120 °C i držana na toj temperaturi 2 h kako bi rastvarač ispario. Nakon hlađenja do sobne temperature, materijal je isfiltriran. Potom je filtrat ispran etanolom i destilovanom vodom, a zatim osušen. Dobijeni fini crni prahovi su grejani na temperaturi od 300 °C u trajanju od 2 h, pod atmosferom H₂/Ar, čime su dobijeni uzorci PtNP/C-PANI.(hemijski agens). Maseni udeo platine u odnosu na C–PANI u početnoj mešavini je 20 %.

Elektrode za gorivne ćelije su pripremljene korišćenjem AvCarb™ P75T ugljeničnog papira kao sloja propusnog za gas (GDL). GDL je formiran nanošenjem 1,25 % rastvora politetrafluoroetilena (PTFE) na ugljenični papir površine 5 cm², praćenim sinterovanjem u trajanju od 1 h na 360 °C u atmosferi azota. Količina korišćenog

PtNP/C-PANI podešena je tako da količina platine bude $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ i $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$, na katodi i anodi, respektivno. Radi poređenja, korišćen je komercijalni 40 % Pt/C katalizator (Alfa Aesar, HiSPECTM 4000, broj proizvoda no. 42204, srednje veličine čestica od 3,9 nm [178]). U slučaju komercijalnog katalizatora, količina platine je podešena tako da se na obe elektrode nalazi $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$. Sa pomenutim količinama platine, postignuto je da se na katodi nalaze identične ukupne količine katalizatora (2 mg cm^{-2} , Pt + podloga). Na ovaj način, debljina katalitičkog sloja bila je konstantna, što je omogućilo poređenje rezultata dobijenih za različite katalizatore. Većim brojem merenja proverena je ponovljivost rezultata.

Membrana tipa Nafion 117 (DuPont) prokuvana je u 5 % rastvoru H_2O_2 u toku 1 h, kako bi se odstranile organske nečistoće, a potom i u 10 % rastvoru H_2SO_4 tokom jednog sata da bi se potpuno odstranile sve metalne nečistoće, kao i da bi se membrane prevela u potpuno protonovanu formu [179]. Na kraju je u trajanju od jednog sata iskuvana u destilovanoj vodi. MEA (membrane electrode assembly) je pripremljena toplim presovanjem Nafion membrane između katode i anode na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ u toku 10 min.

MEA je zatim ubačena u kućište za gorivnu ćeliju i povezana na test-stanicu (HepasMini150) opremljenu ovlaživačem vazduha, kontrolerom protoka mase i kontrolerom temperature. Sastavljena gorivna ćelija je snabdevana kiseonikom (katoda) i vodonikom (anoda) sa protocima gasa od $0,3 \text{ dm}^3/\text{min}$ i $0,6 \text{ dm}^3/\text{min}$, respektivno. I–E krive su merene pod uslovima konstantne temperature ćelije ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) i relativne vlažnosti (100 %).

IV – REZULTATI I DISKUSIJA

IV.1. Elektrokataliza reakcije redukcije kiseonika i kapacitivna svojstva ugljeničnih nanočestica, na bazi polianilina, sa kovalentno vezanim azotom

Značaj površinskih grupa koje sadrže azot za efikasnu elektrokatalizu reakcije redukcije kiseonika na ugljeničnim materijalima sa kovalentno vezanim azotom dokazan je od strane više istraživačkih grupa [4, 180-182]. Ipak, konačan odgovor na pitanje uloge i značaja različitih površinskih grupa za ORR još nije dat [57, 62, 76, 183-189].

IV.1.1. Fotoelektronska spektroskopija (XPS) i elementarna mikroanaliza

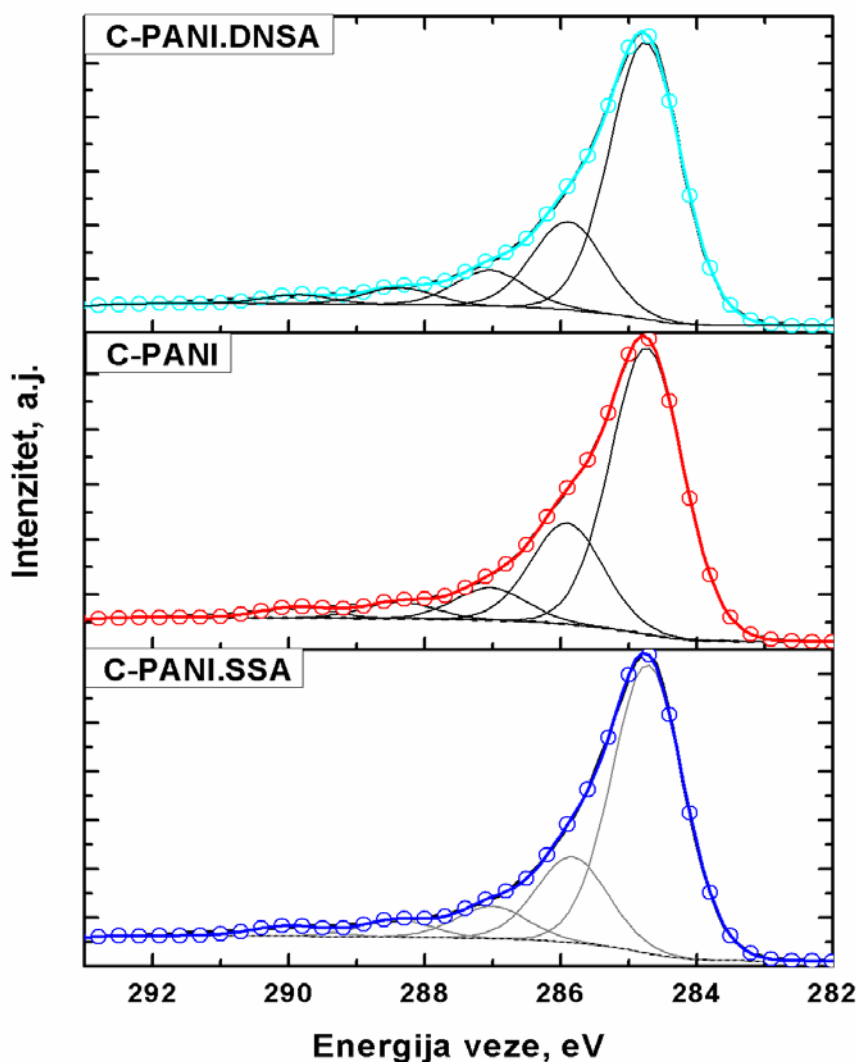
U cilju boljeg razumevanja elektrohemijskog ponašanja ispitivanih materijala C.PANI, C-PANI.SSA i C-PANI.DNSA, izvršena je analiza metodom XPS, kako bi bile određene površinske funkcionalne grupe i površinska koncentracija atoma. Njihove empirijske formule, dobijene elementarnom analizom, jesu $C_{30}H_{10}N_3O_4$, $C_{67}H_{18}N_7O_5$ i $C_{64}H_{21}N_7O_7$, respektivno. Površinski sadržaji ugljenika i azota rastu po sledećem nizu C-PANI.DNSA < C-PANI < C-PANI.SSA, dok površinska koncentracija kiseonika opada po istom redosledu. Rezultati elementarne analize i XPS (uzimajući u obzir činjenicu da XPS analiza određuje elementarni sastav površine, a elementarna analiza sastav celokupnog materijala), dati u tabeli 3, ukazuju na heterogenu strukturu ispitivanih materijala, koja ukazuje na to da materijali poseduju znatno veću površinsku koncentraciju ugljenika (at.%) od one u celokupnom materijalu. Dobijeni rezultati mogu se objasniti efikasnijom karbonizacijom površinskog sloja polaznih PANI nanostruktura u odnosu na unutrašnjost materijala.

Tabela 3. Elementarni sastav C–PANI.SSA, C–PANI i C–PANI.DNSA, određen XPS analizom i elementarnom mikroanalizom

	C–PANI.SSA			C–PANI			C–PANI.DNSA		
	XPS		Elementarna analiza	XPS		Elementarna analiza	XPS		Elementarna analiza
	at.%	wt.%	wt.%	at.%	wt.%	wt.%	at.%	wt.%	wt.%
Ugljenik	88,3	86,0	80,2	87,9	85,3	74,8	87,6	84,8	76,5
Azot	7,0	8,0	9,9	5,8	6,6	8,9	5,5	6,2	9,8
Kiseonik	4,6	6,0	8,0	6,3	8,1	14,2	7,0	9,0	11,6

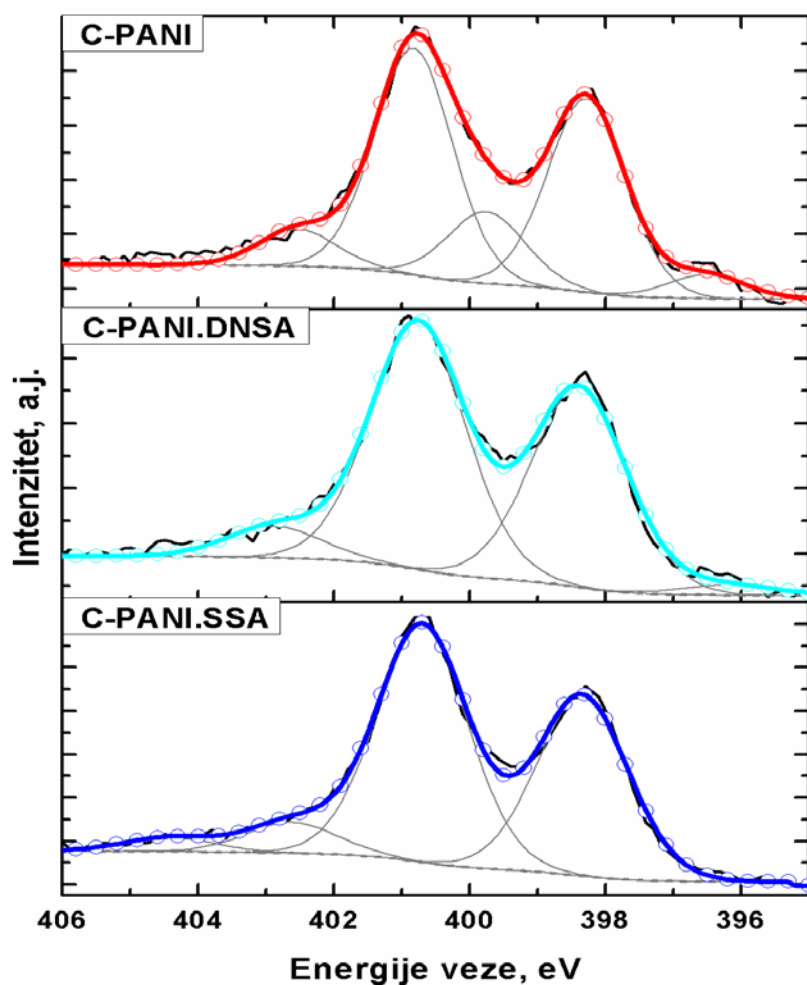
Površinske funkcionalne grupe određene su dekonvolucijom odgovarajućih C1s, O1s i N1s XPS signala (tabela 4).

Asimetrija C1s maksimuma i njegov pomerač ka višim energijama veže [7, 55], u odnosu na sp^2 hibridizovani ugljenik, ukazuje na ugrađivanje atoma azota u strukturu ovih materijala. Kako bi bila postignuta odgovarajuća dekonvolucija C1s, maksimum je razložen na pet komponenta (slika 22). Prva komponenta, locirana na 284,7 eV, najčešće se pripisuje sp^2 hibridizovanom ugljeniku [55]. Maksimumi na oko 285,5 eV i 287,0 eV interpretirani su kao sp^2 i sp^3 hibridizovani ugljenik vezan za sp^2 i sp^3 hibridizovani azot, respektivno [180]. Maksimum na 288,4 eV pripisan je ugljeniku iz karboksilne ili estarske grupe, dok maksimum na 289,9 eV odgovara ugljeniku u formi karbonata i/ili adsorbovanim CO i CO₂ [190].



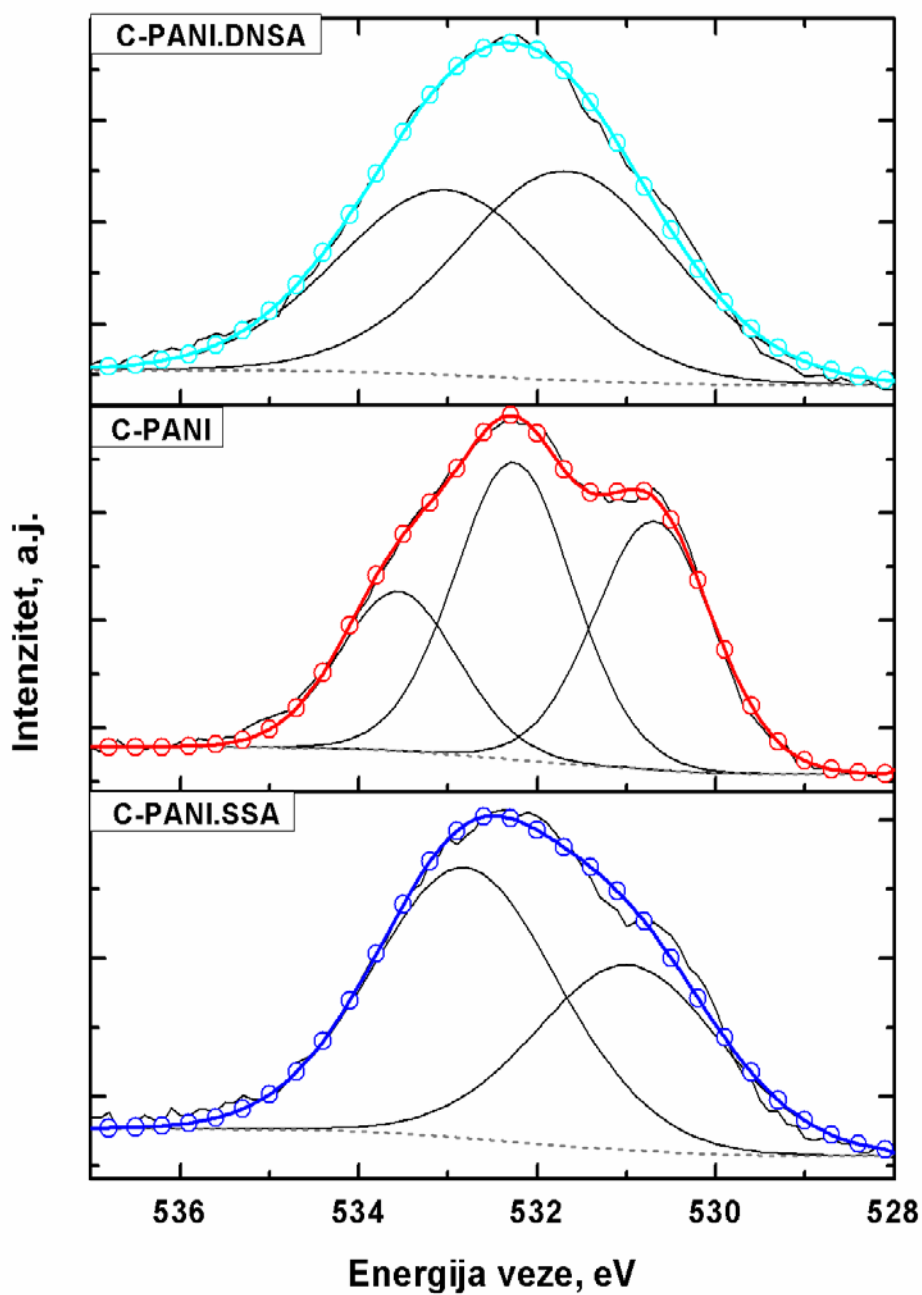
Slika 22. C1s XPS spektri ispitivanih uzoraka i njihova dekonvolucija.

Veživne energije maksimuma na 398,3 eV, 400,7 eV i onih između 402,6 eV i 404,4 eV, identifikovanih dekonvolucijom N1s signala (slika 23), pripadaju piridinskom azotu (N-6), kvarternarnom (N-Q) i azotu u različitim oksidnim grupama (N⁺-O⁻), respektivno [6, 40, 191-193]. Pored ovih, identifikovani su i maksimumi na 396,5 eV i 399,7 eV, koji su pripisani tetraedarskom sp³ azotu vezanom za sp³ hibridizovani ugljenik (N-1) [6] i pirolskom azotu (N-5) [192, 194], respektivno.



Slika 23. N1s XPS spektri ispitivanih uzoraka i njihova dekonvolucija.

Kiseonične površinske grupe su određene razlaganjem O1s signala (slika 24). U regionu XPS spektra u kojem se javlja signal kiseonika, maksimumi na 530,7 eV, 531,7 eV i 533,0 eV pripisani su C=O hinonskom tipu grupa (O-I), C-OH fenolnim grupama (O-II) i -COOH karboksilnim grupama (O-III), respektivno [155].



Slika 24. O1s XPS spektri ispitivanih uzoraka i njihova dekonvolucija.

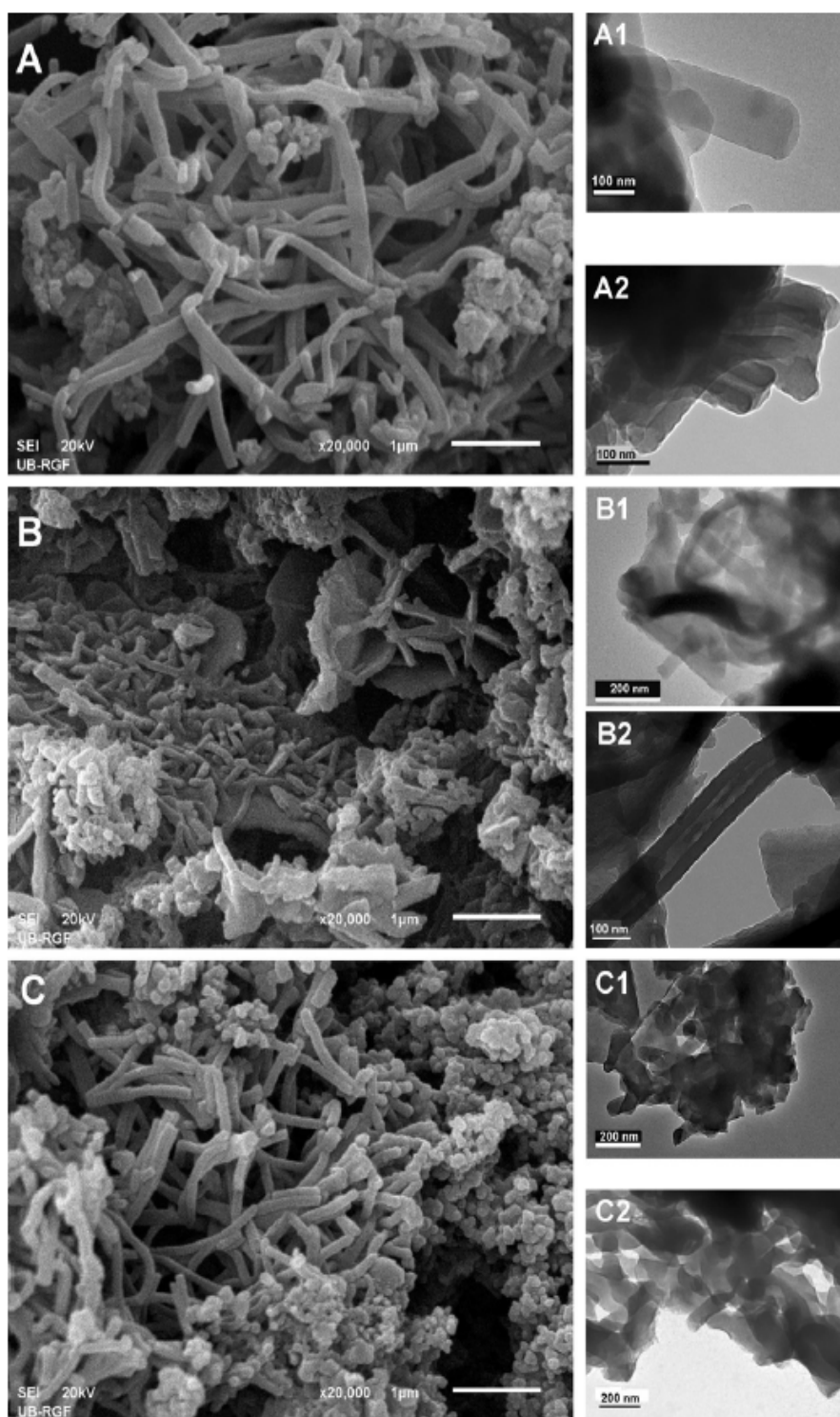
Tabela 4. Pozicije maksimuma u XPS spektrima i relativni sadržaj azotnih i kiseoničnih vrsta u C-PANI.SSA, C-PANI i C-PANI.DNSA. Procena udela je izvršena na osnovu površine ispod odgovarajućeg maksimuma.

C-PANI.SSA			C-PANI		C-PANI.DNSA	
Azotne vrste	Pozicija maksimuma (eV)	% N atoma	Pozicija maksimuma (eV)	% N atoma	Pozicija maksimuma (eV)	% N atoma
N-1	–	–	396,5	4,4	396,2	2,1
N-6	398,3	51,3	398,3	35,0	398,4	40,9
N-5	–	–	399,8	13,0	–	–
N-Q	400,7	39,0	400,8	40,9	400,8	50,6
N ⁺ -O ⁻	402,6–404,4	9,7	402,5	6,7	402,9	6,5
Kiseonične vrste	Pozicija maksimuma (eV)	% O atoma	Pozicija maksimuma (eV)	% O atoma	Pozicija maksimuma (eV)	% O atoma
O-I	530,7	40,6	530,7	35,3	530,7	–
O-II	531,7	–	532,3	42,1	531,7	53,1
O-III	533,0	59,4	533,6	22,6	533,0	46,9

Na osnovu doprinosa individualnih grupa azota i ugljenika u ukupnoj površinskoj koncentraciji, izračunatih na osnovu površine ispod odgovarajućih spektralnih maksimuma, može se zaključiti da je u površini svih ispitivanih karbonizovanih polianilina dominantno prisutan azot u piridinskoj i kvarternarnoj formi, dok ugljenik prevladava u formi C=N veza i C=C/C-C veza, sličnim onima u grafitu. Odnos broja C=N veza i grafitnih C=C/C-C veza u površinskom sloju je skoro identičan u svim ispitanim uzorcima (19,8–22,6 % C atoma u C=N vs. 64,0–66,4 % C atoma u C=C/C-C vezama). Važno je istaći da je količina piridinskog azota u površini veća od one koja odgovara kvarternarnom azotu u slučaju C-PANI.SSA (51,3 prema 39,0 % N-atoma), dok ovaj odnos ima opadajući trend u slučaju C-PANI (35,0 prema 40,9 % N-atoma) i C-PANI.DNSA (40,9 prema 50,6 % N atoma). U slučaju površinskih grupa koje sadrže kiseonik, C-PANI.SSA ima najveći sadržaj C=O hinonskih (O-I) i –COOH karboksilnih grupa (O-III), dok ne sadrži C-OH fenolne grupe (O-II). Hinonske grupe nisu detektovane u uzorku C-PANI.DNSA.

IV.1.2. Morfologija ispitivanih materijala

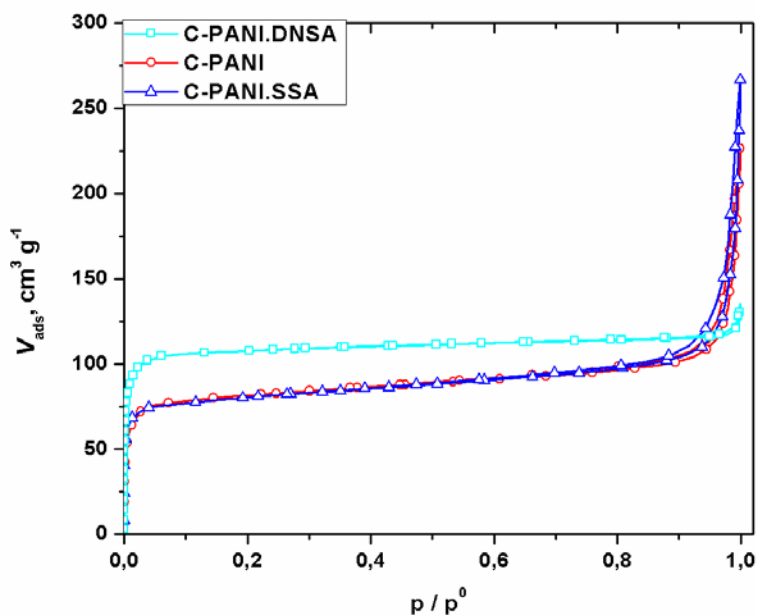
Poređenjem SEM mikrografija svih uzoraka, pre i nakon karbonizacije, može se uočiti da karbonizacija unosi zanemarljivo male promene u morfologiji [17, 168, 176]. Morfologije pripremljenih karbonizovanih polianilina, korišćenjem različitih PANI prekursora, pokazuju znatan stepen sličnosti, sa nanocilindrima (nanoštapići/nanocevi) kao dominantnom formom [17, 168, 176]. Ipak, moraju se istaći i pojedine različitosti u njihovoj morfologiji. Naime, C-PANI.SSA poseduje najuniformniju morfologiju sa izduženim nanocilindrima i malim brojem kraćih i aglomerisanih nanocilindara (slika 25), C-PANI je u formi kratkih aglomerisanih nanocilindara koji su često deponovani na nanopločicama (slika), dok se kod C-PANI.DNSA mogu uočiti i kratki i izduženi nanoštapići (slika) [17, 168, 176]. Dijametar nanocilindara opada u sledećem nizu $d_{\text{C-PANI.SSA}} (85\text{--}220 \text{ nm}) \geq d_{\text{C-PANI.DNSA}} (50\text{--}150 \text{ nm}) \geq d_{\text{C-PANI}} (35\text{--}75 \text{ nm})$. Iz TEM rezultata (slika 25.) može se uočiti da C-PANI.SSA i C-PANI sadrže i frakciju nanocevi (šupljih nanocilindara) pored nanoštapića koji preovladavaju, dok je C-PANI.DNSA samo u formi nanoštapića. Nanocevi imaju spoljašnji dijametar između 95 nm i 250 nm kod C-PANI.SSA i ≈ 100 nm kod C.PANI, dok su dijometri unutrašnjih šupljina između 10 nm i 50 nm za C-PANI.SSA i ≈ 40 nm za C.PANI. Granularna frakcija je takođe prisutna u svim uzorcima.



Slika 25. SEM (A–C) i TEM (A1, A2, B1, B2, C1, C2) mikrografije C–PANI.SSA (A, A1, A2), C–PANI (B, B1, B2) i C–PANI.DNSA (C, C1, C2).

IV.1.3. Analiza sorpcije N_2

Izoterma C–PANI.DNSA uzorka pripada tipu I po IUPAC klasifikaciji [195] i tipična je za mikroporozne materijale. Sa druge strane, C–PANI.SSA i C.PANI pokazuju takođe izotermu tipa I pri nižem odnosu p/p^0 , dok na višim relativnim pritiscima prelaze u izotermu tipa II. Izuzetno brza saturacija pri niskim relativnim pritiscima kod svih uzoraka ukazuje na prisutvo mikropora. Mali pozitivni nagib u oblasti relativnih pritisaka $p/p^0 = 0,20–0,70$, koji se uočava kod izoterme C–PANI i C–PANI.SSA, ukazuje na prisustvo relativno malog udela mezopora u ovim karbonizovanim polianilinima (slika 26). Nagli porast u količini sorbovanog N_2 na relativnim pritiscima p/p^0 preko 0,95, koji se javlja kod C–PANI i C–PANI.SSA, može se objasniti sorpcijom N_2 u veoma velikim prazninama, npr. međučestičnim prazninama i/ili makroporama sa dimenzijama preko 50 nm [196]. Dobijene vrednosti za S_{BET} kreću se u opsegu 317–441 m^2g^{-1} (tabela 5), gde najveću vrednost S_{BET} poseduje C–PANI.DNSA.

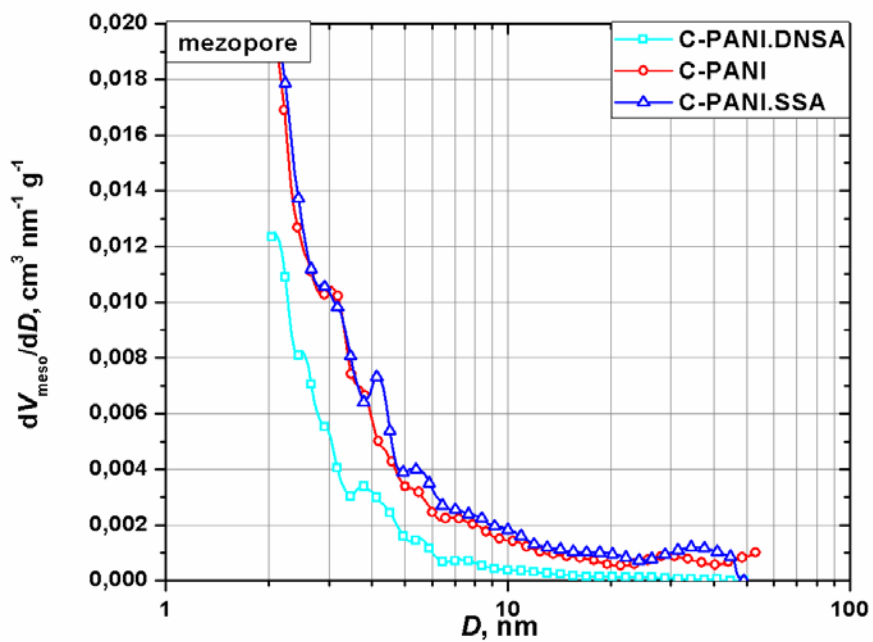
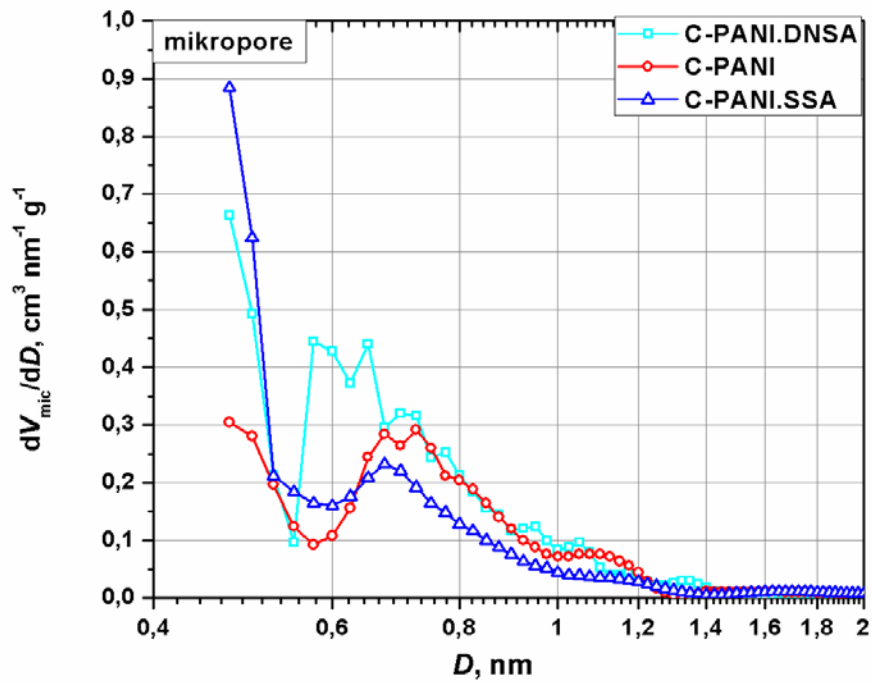


Slika 26. Adsorpciono–desorpcione izoterme ispitivanih uzoraka.

Distribucije pora po veličinama čestica (PSD) ispitivanih materijala, u mikroporoznom i mezoporoznom regionu, dobijene su korišćenjem Horwath–Kawazoe i Dollimore i Heal metoda, tim redosledom (slika 27). Posmatrajući srednji dijametar mikropora uočava se sledeći trend: C–PANI.DNSA (0,61 nm) < C–PANI.SSA (0,69 nm) < C–PANI (0,74 nm) [17, 168]. Specifična površina mikropora dobijena primenom HK metode kao i Dubinin-ovog metoda modifikovanog od strane Kaganer-a je najveća za C–PANI.DNSA. Vrednosti $V_{mezo-DH}$ i $S_{mezo-DH}$ rastu u sledećem nizu: C–PANI.DNSA < C–PANI < C–PANI.SSA. Najveća vrednost za zapreminu mikropora, određena metodom DR, dobijena je u slučaju C–PANI.DNSA ($V_{mik-DR} = 0,185 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), dok je najniža vrednost dobijena u slučaju C–PANI.SSA ($V_{mik-DR} = 0,128 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Primenom α -plot metoda dobijaju se slične vrednosti za zapreminu mikropora. Trend rasta zapremine mikropora, C–PANI.SSA < C–PANI < C–PANI.DNSA, suprotan je trendu porasta zapremine i površine mezopora, C–PANI.DNSA < C–PANI < C–PANI.SSA, što ukazuje na uticaj različite molekulske i supramolekulske strukture PANI prekursora, a posebno različitih anjona (kontra-jona), na razvijanje strukture pora tokom procesa karbonizacije.

Tabela 5. Teksturalne karakteristike C–PANI.SSA, C–PANI i C–PANI.DNSA.

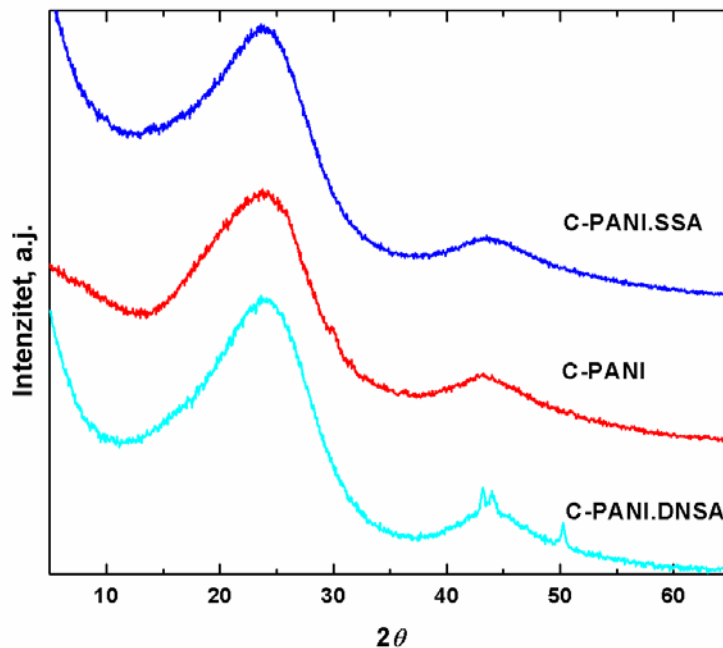
	C–PANI.SSA	C–PANI	C–PANI.DNSA
$S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	317	322	441
$V_{0,98} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,224	0,209	0,181
$V_{mik-DR} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,128	0,138	0,185
$S_{mik-DK} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	360	388	520
$S_{mik-HK} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	366	336	478
$V_{mik-\alpha_s} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,128	0,133	0,174
$S_{mezo-DH} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	50,1	47,7	20,9
$V_{mezo-DH} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,076	0,071	0,020
$V_{mezo-Hg} (\text{mm}^3 \text{ g}^{-1})$	53,7	49,9	14,2
$V_{mik-DR}/(V_{mik-DR} + V_{mezo-DH}) (\%)$	62,7	66,0	90,2
$S_{mik-DK} + S_{mezo-DH} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	410,1	435,7	540,9



Slika 27. Raspodele veličina pora, dV_{mic}/dD vs. D (gore) i dV_{meso}/dD vs. D (dole), za ispitivane uzorke (D označava dijametar pore).

IV.1.4. Rendgenostruktorna analiza (XRD)

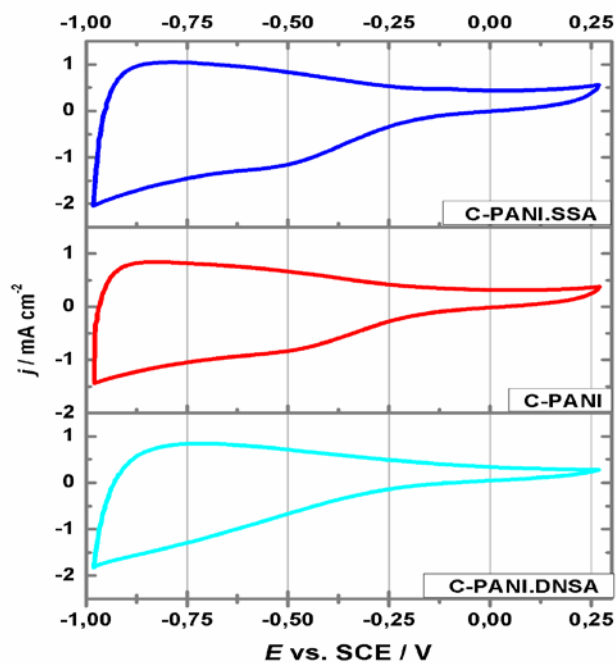
Difraktogrami ispitivanih uzoraka ukazuju na znatnu sličnost u strukturi karbonizovanih polianilina (slika 28). Dva široka maksimuma, na pozicijama od oko 24° i 44° vrednosti 2θ , prisutni u svim difraktogramima, pripisuju se refleksijama grafitnih ravni sa indeksima (002) i (101) [25]. Najznačajnija zajednička odlika difraktograma jeste prisustvo širokog maksimuma na 24° , što ukazuje na dominantno prisustvo neuređene ugljenične faze u svim ispitivanim materijalima. Sa druge strane, široki maksimum manjeg intenziteta na 44° ukazuje na postojanje slojeva grafita malih dimenzija i malom uređenošću na daljinu [197]. Na difraktogramu C-PANI.DNSA još se mogu uočiti uski maksimumi slabog intenziteta na $\approx 44^\circ$ i $\approx 50^\circ$, koji potiču od male količine kristalne grafitne faze.



Slika 28. Difraktogrami ispitivanih uzoraka.

IV.1.5. ORR performanse

Razlike strukturnih, morfoloških i teksturalnih karakteristika ispitivanih karbonskih nanomaterijala sa kovalentno vezanim azotom, uzrokovane različitim molekulskim strukturama i svojstvima odgovarajućih PANI soli, korišćenih kao prekursora, odražavaju se na njihova elektrohemijska svojstva. Ovo se može zaključiti posmatranjem baznih linija ispitivanih uzoraka, nanesenih na GC disk, snimljenih cikličnom voltametrijom u 0,1 mol dm³ rastvoru KOH iz kojeg je odstranjen kiseonik produvavanjem azota (slika 29). Razlike u pseudokapacitivnosti uočene u oblasti potencijala od -0,25 V do -1 V vs. SCE, a posebno u oblasti potencijala između -0,5 V i -0,25 V vs. SCE, kao i između -1 V i -0,75 V vs. SCE, mogu se pripisati međusobnoj kombinaciji uticaja azotnih funkcionalnih grupa, ugrađenih u površinu ovih materijala i različitim veličinama pora u ova tri ugljenična materijala, što dovodi do različite dostupnosti azotnih grupa pod istim elektrohemijskim uslovima.



Slika 29. Ciklični voltamogrami ispitivanih uzoraka na GC elektrodi u 0.1 mol dm⁻³ KOH, zasićenom sa N₂ (količina materijala 500 mg cm⁻², brzina polarizacije 20 mV s⁻¹).

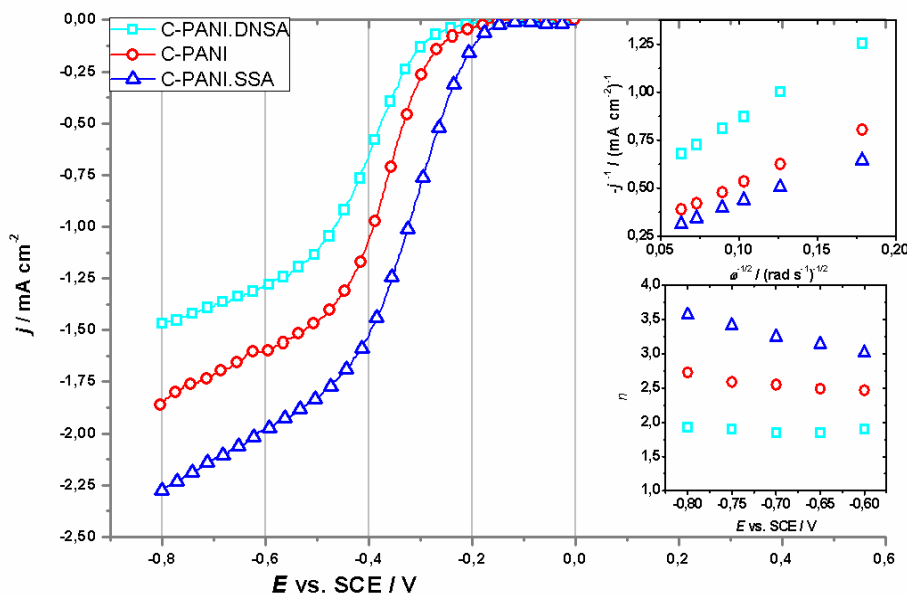
Odgovarajuće ORR RDE polarizacione krive u 0,1 M rastvoru KOH zasićenim kiseonikom, za količinu katalizatora od 250 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (slika 30), ukazuju na velike razlike u aktivnosti za ORR ispitivanih PANI izvedenih ugljeničnih nanomaterijala. Ovaj zaključak važi za sve brzine rotacije. Jasno se vidi da aktivnost za ORR raste od C–PANI.DNSA preko C–PANI do C–PANI.SSA. Potencijal početka redukcije O_2 za C–PANI.DNSA nalazi se na oko $-0,22 \text{ V vs. SCE}$, a katodna struja postepeno raste pri sve negativnijim potencijalima. RDE krive za C–PANI i C.PANI.SSA ukazuju na primetno veću aktivnost ova dva materijala u poređenju sa C–PANI.DNSA. Poboljšana kinetika redukcije se ogleda u pozitivnijim početnim potencijalima redukcije (manjim katodnim nadnaponima za ORR), koji imaju vrednosti od $-0,18 \text{ V}$ i $-0,15 \text{ V vs. SCE}$ za C–PANI i C–PANI.SSA, respektivno. Ovo je prva indicija da oba materijala predstavljaju izuzetne elektrokatalitičke materijale za ORR u alkalnoj sredini. Takođe, veće gustine struje za ORR na odgovarajućim brzinama rotacije, izmerene na ova dva materijala, podrazumevaju poboljšanu kinetiku, što ukazuje na veći broj elektrona po molekulu O_2 uključen u reakciji redukcije.

RDE podaci su obrađeni koristeći Koutecky–Levich (K–L) analizu [50]. Ova metoda predstavlja elegantnu alternativu metodi rotirajućeg prstena, omogućujući određivanje broja elektrona utrošenih po molekulu O_2 (n), što daje uvid u mehanizam ORR na ovim materijalima. Broj elektrona se određuje iz nagiba K–L krivih definisanih na sledeći način:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} - \frac{1}{0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot c} \quad (23)$$

U jednačini (23) j , j_k i j_d su izmerena gustina struje, kinetička gustina struje (gustina struje koja je određena samo brzinom prenosa elektrona) i granična difuziona gustina struje, redom. Pritom, ν predstavlja kinematičku viskoznost, a D difuzioni koeficijent vrste čija je koncentracija data sa c (u ovom slučaju rastvoreni O_2). Prilikom K–L analize korišćeni su podaci iz literature za ove parametre [198], bazirani na jednačini (23). K–L dijagrami redukcije O_2 , konstruisani za sva tri uzorka, pokazuju linernu zavisnost sa odsečkom koji se razlikuje od nule, što ukazuje na to da je, za sva tri materijala, u

posmatranom opsegu potencijala redukcija kiseonika pod mešanom kinetičko-difuzionom kontrolom. K–L analiza takođe otkriva znatno različita ponašanja ispitivanih ugljeničnih nanomaterijala.



Slika 30. RDE voltamogrami reakcije redukcije kiseonika na ispitivanim uzorcima (u smeru anodne polarizacije), nanesenim na GC electrode. Elektrolit je kiseonikom zasićeni 0,1 mol dm⁻³ KOH (količina materijala 250 mg cm⁻²; brzina rotacije 600 rpm, brzina polarizacije 20 mV s⁻¹). Koutecky–Levich dijagrami na 0.6 V vs. SCE (gore desno) i procenjeni utrošeni broj elektrona po molekulu O₂ (dole desno).

Za C–PANI.DNSA K–L analiza ukazuje da se ORR odvija po 2e⁻ mehanizmu (slika 30, gore desno). Na osnovu ovog rezultata, ovaj materijal se može smatrati veoma pogodnim za elektrohemijsku sintezu vodonik-peroksida u alkalnim rastvorima [17]. Ako posmatramo preostala dva uzorka, vrednost za n je veća od 2 (slika 30, dole desno), što ukazuje na to da se formirani peroksid, bar delimično, dalje redukuje do H₂O (OH⁻). Broj utrošenih elektrona, n , povećava se sa povećanjem katodnog nadnapona za oba materijala. Ako ih međusobno uporedimo, više vrednosti za n na svim potencijalima su određene za C–PANI.SSA, u skladu sa očekivanjima iz RDE merenja (slika 30, dole desno). Ovi rezultati čine C–PANI.SSA i C–PANI odličnim elektrokatalizatorima za ORR, sa karakteristikama koje su uporedive sa onima koje

pokazuju vertikalno uređene ugljenične nanocevi sa azotom (NCNT) [199], sa potencijalom početka redukcije oko $-0,15$ V vs. SCE u $0,1$ M KOH i vrednošću n oko 3 na potencijalima pozitivnijim od $-0,8$ V vs. SCE. Publikovani rezultati pokazuju da NCNT pripremljene različitim postupcima imaju potencijal početka redukcije od $-0,1$ V vs. Ag/AgCl ($-0,145$ vs. SCE) u alkalnim rastvorima, sa vrednostima n između 2,76 i 3,63, u zavisnosti od načina pripreme [200]. Rezultati prikazani ovde su takođe uporedivi sa onima dobijenim za NCNT sintetisanih korišćenjem različitih alifatičnih amina kao izvora azota i ugljenika [81]. Potencijali početka redukcije C-PANI.SSA i C-PANI slični su ili bolji od onih izmerenih za NCNT koje su bile sintetisane tehnikom jednostepene depozicije iz parne faze, u kojoj je gvožđe(II)-ftalocijanin upotrebljen kao katalizator, a piridin kao izvor ugljenika i azota [80]. U poređenju sa različitim nanostrukturnim ugljeničnim materijalima ispitivanim od strane Kruusenberg et al. [200], oba materijala, C-PANI.SSA i C-PANI, pokazuju za do 100 mV pozitivnije potencijale početka redukcije, odnosno manje katodne nadnapone, sa većim brojem elektrona utrošenim po molekulu O_2 u ispitivanom opsegu potencijala. Ova poređenja ukazuju na mogućnost primene ispitivanih nanostrukturnih ugljeničnih materijala u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama i metal-vazduh baterijama.

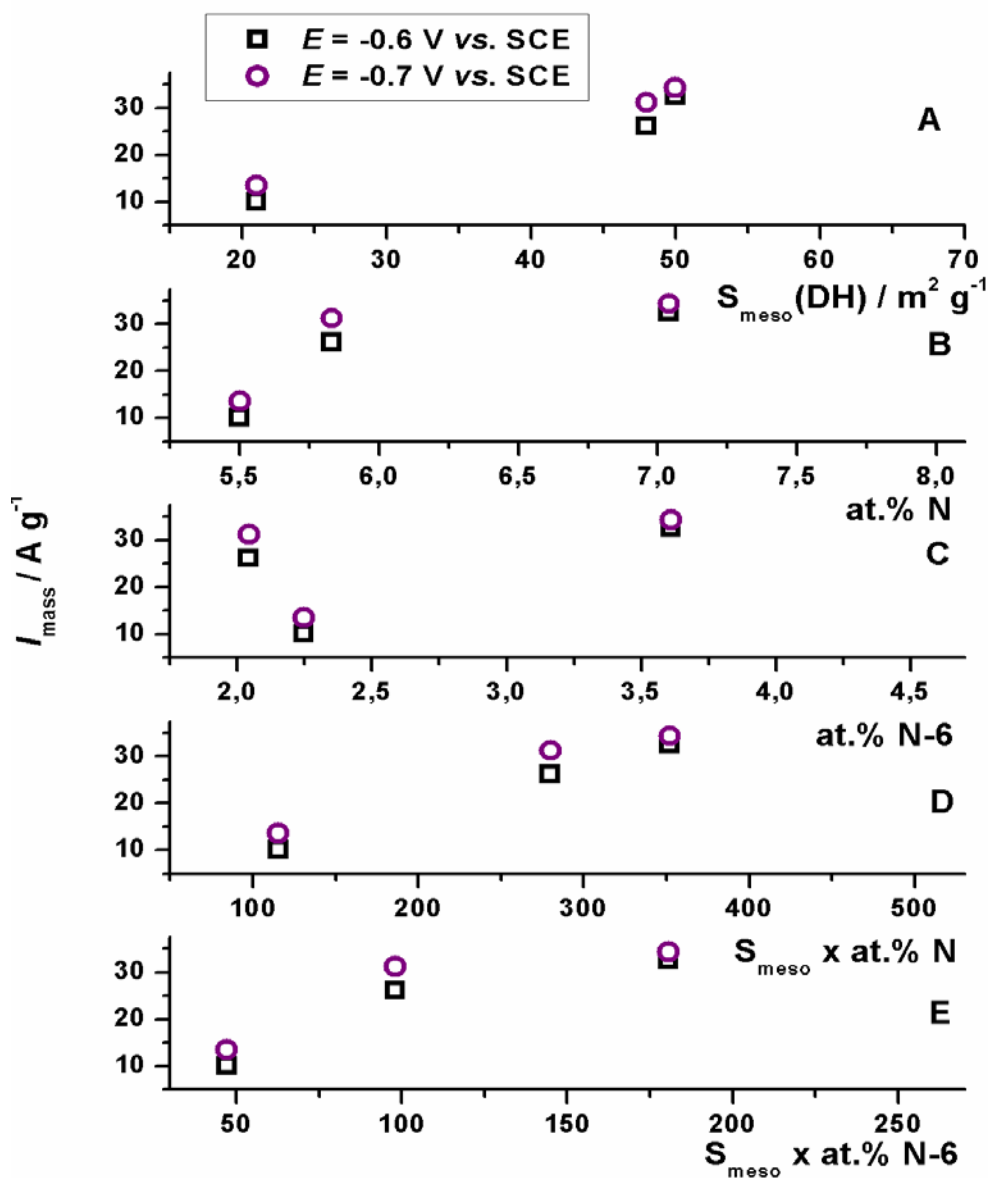
Metodologija koja je primenjena ovde za procenu aktivnosti katalizatora za ORR mora se dopuniti razmatranjem uticaja količine katalizatora na kinetiku ORR. Subramanian et al. [201] istakli su važnost ovog uticaja u slučaju nanokatalizatora baziranih na ugljeniku, a isti efekat je uočen i u ovoj studiji u slučaju ugljeničnih nanomaterijala izvedenih iz PANI. Nakon dupliranja količine katalizatora na $500 \mu\text{g cm}^{-2}$, u RDE voltamogramima redukcije kiseonika, u poređenju sa onima sa $250 \mu\text{g cm}^{-2}$, uočavaju se tri jasna efekta za svaki od materijala (slika 30): (i) potencijal početka ORR se pomera ka pozitivnijim potencijalima, (ii) izmerene su veće gustine struje, (iii) veći broj elektrona utrošen tokom redukcije po molekulu O_2 , na osnovu K-L analize. Svi ovi efekti otkrivaju značajno poboljšanje elektrokatalitičke aktivnosti usled povećanja količine katalizatora. Potencijali početka ORR izmereni pri količini katalizatora od $500 \mu\text{g cm}^{-2}$ iznose $-0,05$ V, $-0,12$ V i $-0,1$ V prema SCE za C-PANI.SSA, C-PANI i C-PANI.DNSA, respektivno. Najpozitivniji početak redukcije je izmeren u slučaju C-

PANI.SSA, što ukazuje na njegovu visoku inherentnu aktivnost za ORR. Može se zaključiti da povećanje količine katalizatora dovodi do povećanja jačine struja, merenih u RDE eksperimentima ORR, i broja elektrona utrošenih po molekulu O₂, što je u skladu sa podacima iz literature [202].

IV.1.6. Veza između elektrokatalitičkih performansi i svojstava materijala i novi uvid u mehanizam ORR na ugljeničnim nanomaterijalima sa kovalentno vezanim azotom

Najbolje ORR performanse mogu se povezati sa povećanjem količine azotnih atoma u površinskom sloju, kao i sadržajem azota u piridinskim funkcionalnim grupama (tabela 4). Ova veza je najizraženija za C–PANI.SSA, sa 7,04 at.% azotnih atoma na površini (od čega je 3,61 at.% u piridinskoj formi), koji pokazuje najpozitivniji početak redukcije. Negativniji potencijal početka redukcije O₂ za C–PANI i C–PANI.DNSA mogu se povezati sa nižim sadržajem azota u površini, 5,83 at.% (od čega je 2,04 at.% u piridinskoj formi) i 5,5 at.% (od čega je 2,25 at.% u piridinskoj formi), respektivno. Treba istaći da C–PANI pokazuje pozitivniji potencijal početka redukcije uprkos tome što ima niži sadržaj piridinske frakcije azota od C–PANI.DNSA (2,04 at.% vs. 2,25 at.%). Slična neslaganja su prethodno pripisivana: i) mogućim promenama svojstava mase NCNTs, uzrokovanim ugrađivanjem azotnih atoma i čime se povećava elektronska provodljivost materijala [203, 204], ii) mogućim doprinosima aktivnih N–C funkcionalnih grupa koje nisu piridinskog tipa [56] i iii) poboljšanoj adsorpciji reaktanata i intermedijera [66, 205]. Iako razlike u elektronskoj provodljivosti idu u prilog visokoj aktivnosti C–PANI.SSA za ORR, veoma slične vrednosti provodljivosti su izmerene za C–PANI i C–PANI.DNSA [168]. Sa druge strane, znatne razlike su pronađene u strukturi pora ispitivanih materijala. Stoga, pored aktivnih azotnih funkcionalnih grupa, količine azota u površini i elektronske provodljivosti, dostupnost aktivnih mesta mora biti osigurana odgovarajućom strukturom pora. Dobijeni rezultati ukazuju na to da visok stepen mikroporoznosti koju pokazuje C–PANI.DNSA [168] ometa elektrohemijski odgovor materijala tokom ORR, smanjujući pristup

molekulskom O₂ aktivnim mestima unutar mikropora. Može se pretpostaviti da se ORR uglavnom odvija na površini ugljeničnih čestica i unutar mezopora, dok reaktant (O₂) veoma sporo stiže do aktivnih mesta unutar mikropora.



Slika 31. Korelacija masenih aktivnosti ($I_{\text{mas}}, \text{Ag}^{-1}$) dobijenih K-L analizom sa strukturnim i teksturalnim karakteristikama ispitivanih nanomaterijala na bazi polianilina.

Do sličnog zaključka došli su Kruusenberg et al. [200] u njihovoj studiji ORR u alkalnoj sredini (0,1 M KOH), na GC elektrodi modifikovanoj sa višeslojnim ugljeničnim nanocevima, ugljeničnim crnim i dva ugljenika izvedena iz karbida. Ako se posmatra

oblast visokih gustina struja, jasno se uočava da viši sadržaj azota u površinskom sloju dovodi do porasta gustine struja na dubokim negativnim potencijalima (slika 30). Porast u sadržaju azota je ranije povezan sa većim graničnim difuzionim strujama za ORR, bez uzimanja u obzir teksturalnih karakteristika ispitivanih materijala, i malim uticajem na ORR u kinetičkom regionu [54]. Pa ipak, uzimajući u obzir značaj strukture pora, još uvek je teško u potpunosti identifikovati sve bitne faktore koji određuju kinetiku ORR. Mora se razmotriti mogućnost da distribucija i zapremina pora, zajedno sa količinom azota u površini, daju sinergijski efekat. Kako bi se pokazao značaj ugrađivanja azota u površinu i poželjne teksturalne karakteristike, procenjene su masene aktivnosti (I_{mass}) u regionu visokih gustina struja ispitivanih materijala i povezane sa određenim strukturnim i teksturalnim karakteristikama materijala (slika 31).

Na slici 31A može se uočiti postojanje skoro linearne zavisnosti između I_{mass} i S_{meso} , dok kod ukupne količine površinskog azota postoji samo rastuća zavisnost (slika 31B). Kao što je već pomenuto, zapaženo je delimično neslaganje između površinskog sadržaja piridinskih funkcionalnih grupa (N-6), koje se smatraju presudnim za dobru aktivnost materijala, i ORR performansi (slika 31C). Ipak, ako se uzmu u obzir oba faktora, površina mezopora i ukupni sadržaj azota (ili površinski udeo N-6 u mezoporama), uočava se veoma dobro slaganje sa izračunatim I_{mass} (slika 31D i 31E). Sve ovo potkrepljuje zaključak donesen ranije: da bi se postigla visoka aktivnost materijala za ORR, aktivna mesta formirana inkorporacijom azota moraju biti dostupna molekulima O_2 , što omogućava odgovarajuća struktura pora. Stvarni mehanizam ubrzavanja ORR ugrađivanjem azota u površinu još uvek nije precizno određen, posebno zbog isprepletanosti uticaja azotnih funkcionalnih grupa i teksturalnih karakteristika, čija ispitivanja je teško izvršiti razdvojeno. Ipak, dve uloge azotnih grupa se mogu predvideti: i) poboljšanje kinetike transfera naelektrisanja i ii) promena energije interakcija reagujućih vrsta i intermedijera tokom ORR [56].

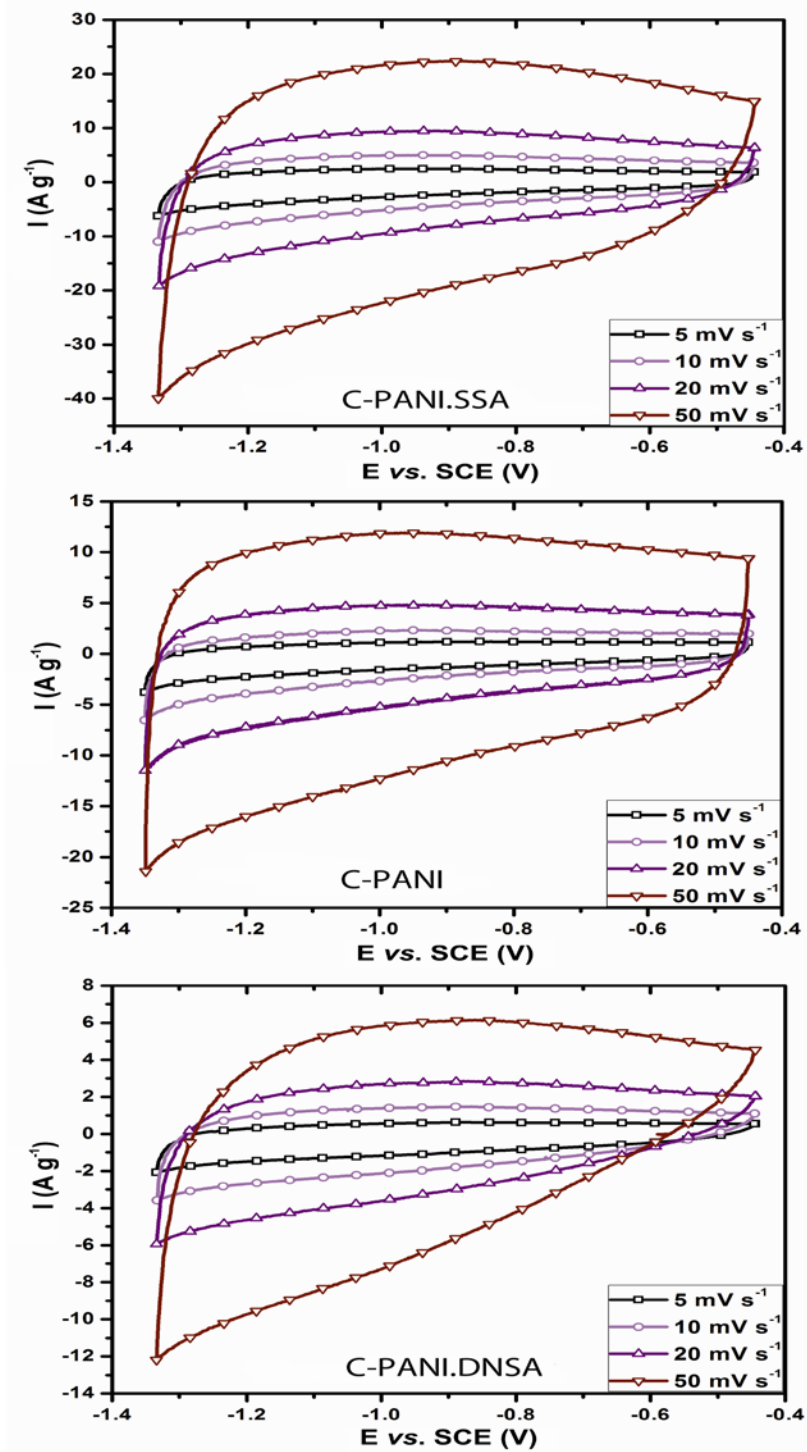
Efekat količine katalizatora, koji je diskutovan ranije, daje zanimljiv pogled u vezi sa mogućim mehanizmom ORR na katalizatorima bez plemenitih metala. Porast u

prividno utrošenom broju elektrona po molekulu O_2 može se smatrati posledicom debljine katalitičkog sloja koji, ako se poveća, može uticati na verovatnoću transformacije peroksida do vode [202]. Ipak, ovaj zaključak nije lako potkrepiti pošto ovde govorimo o materijalima slične gustine, ali sa znatno različitim morfologijama, strukturom pora i različitim relativnim odnosima površinskih azotnih funkcionalnih grupa. U skladu sa ranijim publikacijama [66, 206], može se sa sigurnošću pretpostaviti da redukcija O_2 teče po pseudo-4-elektronskom mehanizmu. Po tom mehanizmu, O_2 se elektrohemijski redukuje do HO_2^- na površinskoj azotnoj grupi (najverovatnije piridinskoj, što je najčešća pretpostavka [7, 201]), posle čega sledi katalitički regenerativni proces u kojem se HO_2^- intermedijer hemijski disproporcioniše na OH^- i O_2 . Ako je materijal izrazito mikroporozan, O_2 može biti redukovan do HO_2^- na površini ugljenične nanočestice, ali ne i u mikroporama, što pod uslovima ubrzanog transporta mase u uslovima RDE eksperimenata dovodi do toga da HO_2^- brzo odlazi sa površine materijala u rastvor, a to za rezultat ima naizgled 2-elektronsku redukciju. Ako materijal poseduje znatan udeo mezopora, HO_2^- se formira i unutar mezopora, pa ubrzani maseni transport ima manji uticaja na odstranjivanje formiranog HO_2^- intermedijera, a to produžava vreme za odigravanje hemijskog koraka disproporcijacije HO_2^- do OH^- i O_2 unutar pora materijala. Zatim, hemijski formirani O_2 može dalje stupiti u elektrohemijsku redukciju, što dovodi do porasta u prividno utrošenom broju elektrona u redukciji O_2 preko 2. U slučaju NCNTs dopiranih metalom, potvrđeno je da je disproporcijacija HO_2^- katalizovana na metalnim česticama [206]. Može se pretpostaviti da površinske funkcionalne grupe u ugljeničnim nanomaterijalima bez dodatog metala mogu na sličan način poboljšati kinetiku ORR i povećati broj elektrona utrošenih po molekulu O_2 preko 2. Povećanje količine katalizatora može imati istu ulogu kao i odgovarajuća distribucija pora: gusto nanaseni katalizator može zarobiti O_2 formiran nakon disproporcijacije unutar međučestičnog prostora (čak i u slučaju mikroporoznog materijala) i time poboljšati kinetiku ORR sa većim brojem utrošenih elektrona po molekulu O_2 . Sumiranjem dolazimo do sledećeg – različit prividno utrošen broj elektrona po molekulu O_2 i poboljšana kinetika ORR upotrebom specifičnog ugljeničnog materijala ili promenom debljine katalitičkog sloja ne mora označavati

promenu mehanizma reakcije redukcije kiseonika. Naime, promene u broju utrošenih elektrona mogu biti uslovljene teksturalnim karakteristikama ugljeničnog materijala, kao i debljinom katalitičkog filma. Ovaj zaključak postaje veoma bitan kada je potrebno utvrditi trendove katalitičke aktivnosti za različite materijale. Teorijski proračuni i detaljna *in situ* istraživanja o površinskim reakcijama neophodna su kako bi se u potpunosti razjasnio mehanizam ORR na ugljeničnim materijalima sa kovalentno vezanim azotom i mehanizam ubrzanja ORR usled dopiranja azotom.

IV.1.7. Ispitivanje kapacitivnih svojstava - Ciklična voltametrij

Ciklovoltamogrami ispitivanih materijala u alkalnoj sredini (slika 32) zadržavaju blago zakrivljeni pravougaoni oblik pri rastućim brzinama polarizacije, što ukazuje na stabilno i reproduktivno kapacitivno ponašanje ovih materijala. Specifični kapaciteti nanostrukturnih karbonizovanih PANI, izračunati na osnovu CV merenja pri različitim brzinama polarizacije, opadaju po sledećem redosledu: C–PANI.SSA > C–PANI > C–PANI.DNSA (tabela 6). Najveću mogućnost skladištenja električne energije od 410 F g^{-1} , pri brzini polarizacije od 5 m Vs^{-1} , pokazuje C–PANI.SSA. Takođe, može se primetiti da C–PANI.SSA zadržava veoma visoku vrednost kapaciteta od 341 F g^{-1} i pri brzinama cikliranja od 50 mV s^{-1} . Ova vrednost je znatno veća od vrednosti 210 F g^{-1} i 174 Fg^{-1} , izmerenih pri 2 mV s^{-1} koje daju karbonizovani PANI, aktivirani sa K_2CO_3 [166] i ZnCl_2 [108], respektivno.

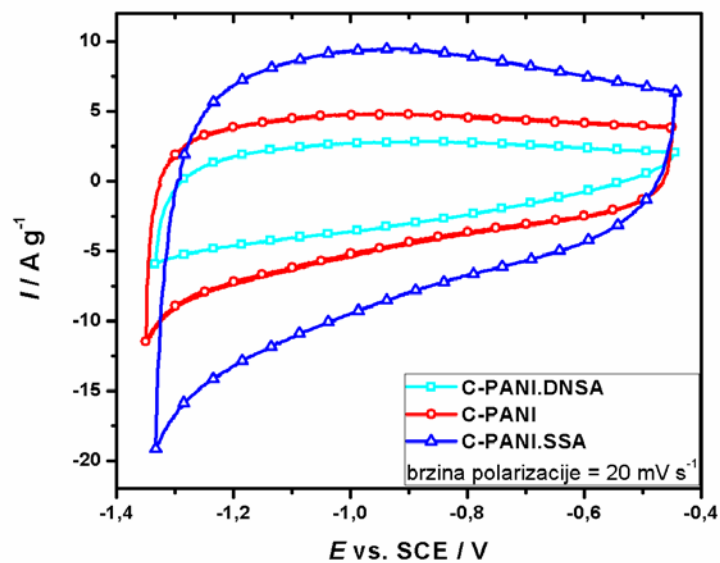


Slika 32. Ciklični voltamogrami ispitivanih ugljeničnih materijala snimljeni u opsegu potencijala između -1.35 i -0.45 V vs. SCE, u 6 M rastvoru KOH pri različitim brzinama polarizacije.

Tabela 6. Specifični kapaciteti (Fg^{-1}) C–PANI.DNSA, C–PANI i C–PANI.SSA izračunati na osnovu CV merenja pri različitim brzinama polarizacije i galvanostatskih merenja pri istim strujama pražnjenja od 0,2 i 1 Ag^{-1}

Uzorak	Brzina polarizacije ($mV s^{-1}$)				Gustina struje ($A g^{-1}$)	
	5	10	20	50	0,2	1
Specifični kapacitet ($F g^{-1}$)						
C–PANI.DSSA	119	111	106	91	145,1	103,7
C–PANI	182	182	197	201	209,6	197,5
C–PANI.SSA	410	391	363	341	351,0	281,7

Za razliku od tipičnih ECDL kondenzatora, čiji su CV pravougaoni, dobijeni ciklični voltamogrami su asimetrični. Asimetrija se ogleda u izraženijem nagibu krive snimljene u smeru negativnijih potencijala. U literaturi je slična vrsta distorzije CV pripisana pseudofaradejskim procesima na površini materijala, koji verovatno uključuju kovalentno vezani azot [150, 152, 169]. U našem slučaju (slika 33), izraženost distorzije se može povezati sa srednjim dijametrom mikropora, koji pokazuje sledeći trend: C–PANI.DNSA < C–PANI.SSA < C–PANI. Ipak, veća je verovatnoća da je pseudokapacitivnost usled prisustva površinskih grupa koje sadrže azot i/ili kiseonik odgovorna za distorziju ciklovoltamograma nego moguće usporeno kretanje jona u mikroporama. Ovaj zaključak je u skladu sa rezultatima Kawaguchi et al. [150], koji pokazuju da ugljenik sa kovalentno vezanim azotom ima kapacitet oko 200 $F g^{-1}$ sa izuzetno malom vrednošću BET specifične površine.



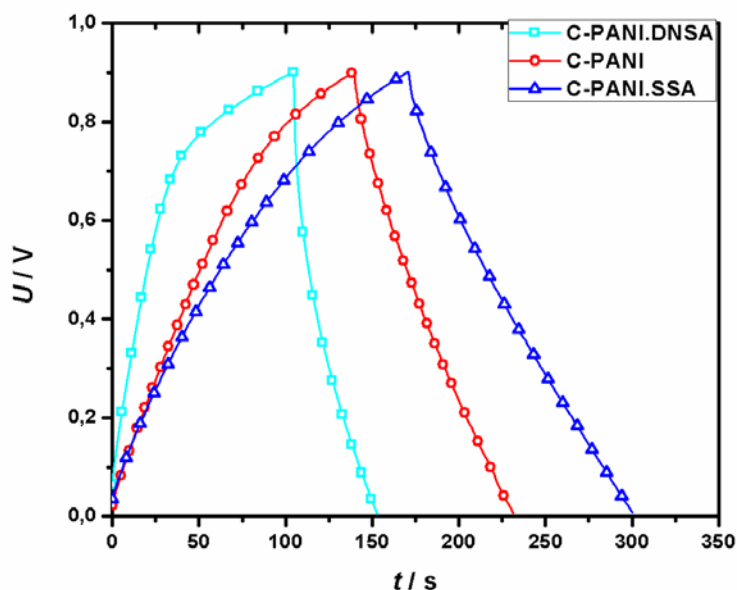
Slika 33. Poređenje cikličnih voltamograma ispitivanih materijala snimljenih u opsegu potencijala od –1.35 do –0.45 V vs. SCE, u 6 M rastvoru KOH, pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹.

Pri većim brzinama cikliranja, u opsegu potencijala od –0,7 V do –1,15 V, mali porast struje se javlja u svim cikličnim voltamogramima, što potkrepljuje pretpostavku o pseudokapacitetu na površinskim azotnim grupama [207]. Najjasniji porast struje, u vidu širokog maksimuma, uočava se na ciklovoltamogramu C–PANI.SSA, koji ima najveći procenat površinskog azota, dok je ova pojava manje ispoljena kod C–PANI i C–PANI.DNSA. Takođe, moguće je da je, u ograničenoj meri, pseudokapacitet vezan za proces adsorpcije/desorpcije vodonika na energijski pogodnim mestima na površini [208].

IV.1.8. Ispitivanje kapacitivnih svojstava - Galvanostatsko punjenje/pražnjenje

Krive galvanostatskog punjenja/pražnjenja, snimljene pri gustini struje od 1 A g⁻¹, za sve uzorke imaju blago iskrivljen trouglasti oblik (slika 34). Kao i kod ciklovoltamograma, iskrivljenost krive galvanostatskog punjenja/pražnjenja je najizraženija kod C–PANI.DNSA. Slično ponašanje kod određenog broja karbonskih

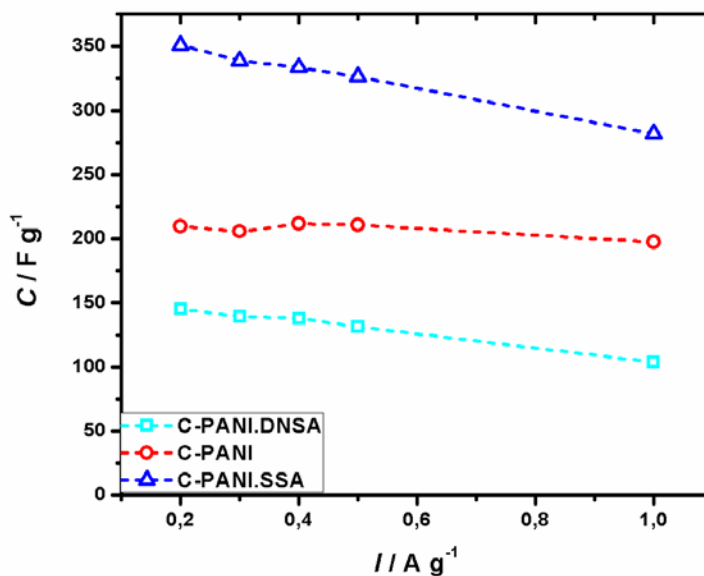
materijala u literaturi je povezano sa njihovom velikom specifičnom površinom i velikom zapreminom mikropora [18]. Veća specifična površina i veći udeo mikropora kod C-PANI.DNSA u odnosu na preostala dva uzorka u skladu je sa ovim objašnjenjem iz literature.



Slika 34. Galvanostatske krive punjenja/praznjenja ispitivanih materijala u 6 M rastvoru KOH, pri gustini struje od 1 Ag^{-1} .

Zavisnost specifičnih kapaciteta od gustine struje pražnjenja, izračunatih na osnovu krivih galvanostatskog punjenja/praznjenja, prikazana je na slici 35. Vrednosti kapaciteta određene pri gustinama struje od $0,2$ i 1 A g^{-1} prikazane su u tabeli 6. Kapaciteti određeni galvanostatskim merenjima pokazuju porast po istom redosledu kao i oni određeni iz ciklične voltametrije, i to: C-PANI.DNSA < C-PANI < C-PANI.SSA. Relativno mala kapacitivnost, od svega $103,7 \text{ F g}^{-1}$, uočena je kod C-PANI.DNSA. Kapacitet C-PANI ($197,5 \text{ F g}^{-1}$ pri 1 A g^{-1}) oko 50 % je veći od onog koji se nalazi u literaturi za karbonizovani PANI u formi nanocevi (133 F g^{-1} pri 1 A g^{-1} [169]). Pri struji pražnjenja od $0,2 \text{ A g}^{-1}$, C-PANI.SSA pokazuje izuzetno veliki kapacitet od 351 F g^{-1} , što

je više od onog koji ispoljavaju NCNT dobijene karbonizacijom PANI u radu Yuan et al. [16].



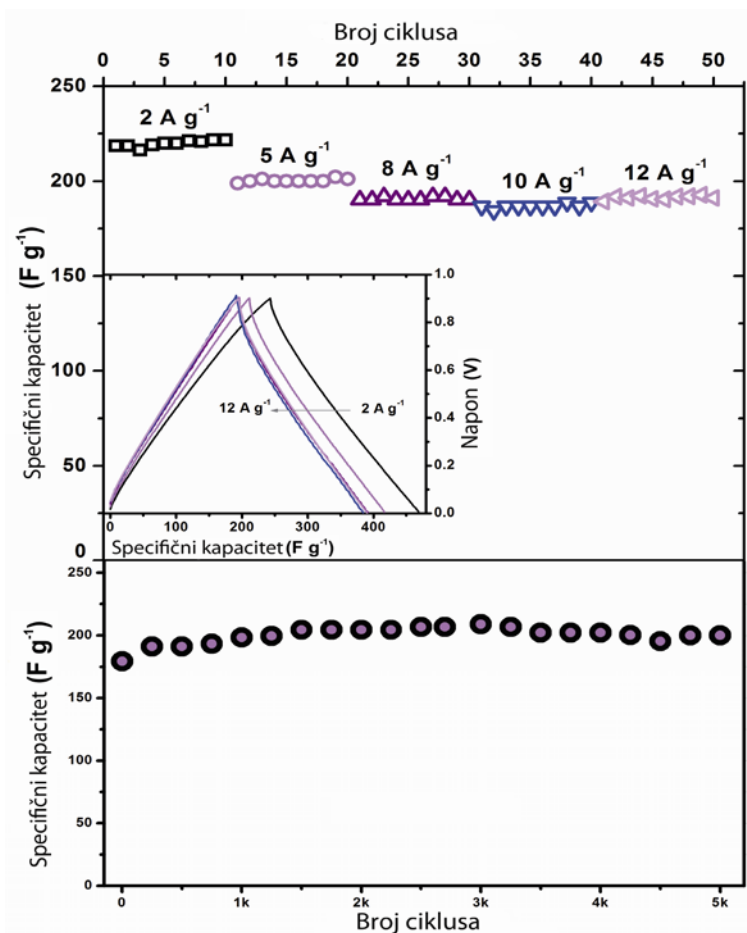
Slika 35. Zavisnost specifičnih kapaciteta ispitivanih materijala od gustine struje pražnjenja.

Porast struje pražnjenja (strujnog opterećenja) dovodi do opadanja kapaciteta kod svih uzoraka, što je česta odlika realnih superkondenzatora. Ovi rezultati potkrepljuju široko prihvaćeno objašnjenje da je, u poroznim ugljenicima, ovaj pad uzrokovan porastom omskog otpora usled prisustva mikropora koje ograničavaju transport mase do površine [136], bez obzira na to da li kapacitet dvojnog električnog sloja potiče od adsorpcije jona ili je pseudokapacitivane prirode.

IV.1.9. Performanse C-PANI.SSA pri velikim strujnim opterećenjima

Od idealnog superkondenzatora očekuje se sposobnost da prilikom porasta struje pražnjenja isporuči električnu energiju bez gubitka kapaciteta. Stoga je C-PANI.SSA, koji je pokazao impresivne karakteristike pri manjim gustinama struja pražnjenja ($0,1-1 A g^{-1}$), podvrgnut ispitivanju elektrohemijskih performansi pri gustinama struja u opsegu od $2 A g^{-1}$ do $12 A g^{-1}$. Odgovarajući profili kapaciteta pri strujnim opterećenjima od $2 A g^{-1}$, $5 A g^{-1}$, $8 A g^{-1}$, $10 A g^{-1}$ i $12 A g^{-1}$ prikazani su na

slici 36, gore. Specifični kapacitet zadržava vrednost od 180 F g^{-1} čak i pri strujama pražnjenja od 12 A g^{-1} , što može biti povezano sa piridinskim i pirolskim azotom, za koje je poznato da su značajni pri visokim strujama pražnjenja [157], a u određenoj meri i zbog odgovarajućeg odnosa mikro/mezo pora. Vrednost kapaciteta izmerena u ovoj studiji, pri 12 A g^{-1} , za više od 20 F g^{-1} je veća od one dobijene od strane Li et al. za aktivirani ugljenik dobijen za H_2SO_4 dopirani, granularni PANI pri 11 A g^{-1} [165]. Stabilnost performansi C–PANI.SSA testirana je pri struji od 10 A g^{-1} u više od 5000 ciklusa (slika 36, dole).



Slika 36. Galvanosatske krive punjenja/pražnjenja za C–PANI.SSA, u 6 M rastvoru KOH, pri gustinama struja od 2, 5, 8, 10, 12 A g^{-1} u 10 sukcesivnih ciklusa (gore). Specifični kapacitet C–PANI.SSA pri 10 A g^{-1} u funkciji broja ciklusa (dole)

Blagi porast kapaciteta uočen u prvih 1000 ciklusa, koji se zatim zadržao na vrednosti bliskoj 200 F g^{-1} u sledećih 4000 ciklusa punjenja/pražnjenja, potvrđuje izuzetnu stabilnost i reverzibilnost ovog ugljeničnog materijala.

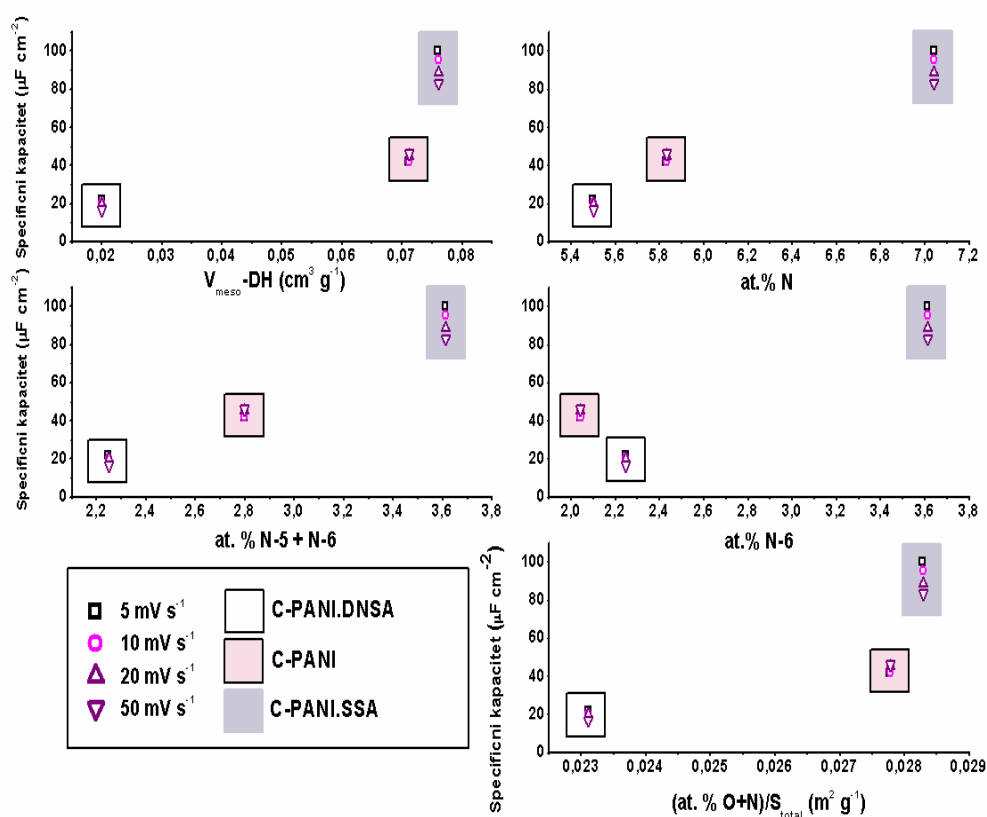
IV.1.10. Uticaj teksturalnih karakteristika i elementarnog sastava na kapacitivna svojstva

Prema podacima iz literature, faktori odgovorni za ponašanje ugljeničnih materijala dopiranih azotom pri skladištenju električne energije jesu teksturalni parametri (među kojima su, na primer, specifična površina, distribucija pora, zapremina pora, dijametar pora), sadržaj azota i kiseonika u celokupnom materijalu, a naročito u površinskom sloju, tip funkcionalne grupe koja sadrži heteroatom i električna provodljivost [16, 152, 155, 207].

Mora se odmah napomenuti da se odgovor na pitanje korelacije između kapaciteta i specifične površine karbonizovanih PANI ne može dati na osnovu BET merenja pošto ovaj metod nije najpouzdaniji kada je reč o prevashodno mikroporoznim materijalima. Suma $S_{total} = S_{mic-DK} + S_{mezo-DH}$ korišćena je kao totalna specifična površina (tabela 5), pritom dajući vrednosti koje su veće od odgovarajućih S_{BET} (tabela 5). Može se uočiti da obe veličine, S_{BET} i $S_{total} = (S_{mic-DK} + S_{mezo-DH})$, rastu po sledećem redosledu C-PANI.SSA < C-PANI < C-PANI.DNSA.

Dok je C-PANI.DNSA skoro potpuno mikroporozan, preostala dva uzorka pokazuju određeni stepen mezoporoznosti, koji iznosi oko 10 % ukupne specifične površine. Određeni deo mezoporoznosti može da potiče od unutrašnjih kanala nanotuba u C-PANI.SSA i C-PANI, pošto su im unutrašnji dijometri u opsegu 10–50 nm. Njihovo prisustvo je uočeno na TEM mikrografijama (slika 25) i vidljivo je na delu PSD profila ovih materijala pri vrednostima $D > 10$ nm (slika 27).

Specifični kapacitet, C_{spec} , opada sa porastom S_{BET} i S_{total} . Sa druge strane, C_{spec} raste sa porastom $S_{meso-DH}$ po redosledu C-PANI.DNSA < C-PANI < C-PANI.SSA. Jasna korelacija između S_{mic-DK} ne može se dobiti budući da C-PANI.DNSA sa najvišom vrednošću S_{mic-DK} ispoljava najmanji specifični kapacitet. Može se, takođe, videti da kapacitet normiran na ukupnu površinu (izražen u $\mu F cm^{-2}$) raste sa porastom vrednosti $V_{mezo-DH}$ (slika 37A) i sa opadanjem zapremine mikropora V_{mic-DR} .



Slika 37. Zavisnost kapaciteta ispitivanih ugljeničnih materijala, normiranih na specifičnu površinu, od: (A) $V_{\text{mezo-DH}}$, (B) ukupne količine azota u materijalu, (C) sume površinskog sadržaja piridinskih (N–6) i pirolskih (N–5) funkcionalnih grupa, (D) površinskog sadržaja piridinske (N–6) funkcionalne grupe (D), sume površinskog sadržaja azota i kiseonika podeljene sa ukupnom površinom $S_{\text{total}} = (S_{\text{mic-DK}} + S_{\text{mezo-DH}})$, (E). Ukupan sadržaj površinskog azota i kiseonika kao i površinski sadržaj piridinskih (N–6) i pirolskih (N–5) funkcionalnih grupa određeni su XPS analizom.

Dostupni literaturni podaci se razlikuju u pogledu značaja dimenzija pora, njihove zapremine i distribucije pri određivanju kapaciteta dvojnog električnog sloja poroznih ugljeničnih materijala [157, 209-214]. Određene grupe istraživača su pokazale da postoji neometan pristup elektrolita porama u visokomikroporoznim materijalima [157, 209-211]. Sa druge strane, druge istraživačke grupe favorizuju dobro balansiran odnos između mikro i mezo pora, kao prednost koja omogućava brzo kretanje jona migracijom i difuzijom [212-214]. Pokazano je da aktivirani ugljenici sa znatnim sadržajem mezopora zadržavaju veći specifični kapacitet pri većim brzinama punjenja/praznjenja jer mezopore predstavljaju kanale i/ili rezervoare za transport elektrolita [214]. Xia et al. [212] ukazali su na značaj dobrog balansa između mikro i

mezo poroznosti za dobro kapacitivno ponašanje ugljenika bez ugrađenih azotnih atoma. Ipak, iako su proizveli ugljenike sa veoma visokom specifičnom površinom ($2749 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), velikom zapreminom pora i dobrim odnosom mikro i mezo pora, dokumentovani specifični kapacitet je mnogo manji (223 Fg^{-1}) od onog dobijenog za C-PANI.SSA. Stoga je ovde fokus pomeren na ulogu drugih bitnih karakteristika ispitivanih materijala, kao što su površinski elementarni sastav dobijen dekonvolucijom XPS spektara i električna provodljivost.

Dokumentovano je da su za poboljšanje skladištenja električne energije u ugljeničnom materijalu najznačajnije funkcionalne grupe koje sadrže azot – pirolska i piridinska, uporedo sa hinonskom kiseoničnom grupom [110, 155, 207]. Površinske grupe donose kiselo-bazna svojstva ugljeničnim materijalima i utiču na pojavu Faradejskih pseudokapacitivnih reakcija [155]. Piridinski azot obezbeđuje slobodni elektronski par za konjugaciju sa π -konjugovanim prstenovima [110, 207], dok je reverzibilna oksidacija/redukcija pokazana u slučaju hidrohion/hion grupe [155]. Moguća uloga tipa i površinske koncentracije funkcionalnih grupa koje sadrže azot je posebno naglašena od strane Kawaguchi et al. [150], koji su pokazali da skoro potpuno neporozni ugljenik sa ugrađenim atomima azota ima specifični kapacitet od 200 Fg^{-1} .

Ovde je pokazano da specifični kapacitet raste sa porastom ukupne količine azota u ispitivanim materijalima, gde je zavisnost normalizovanih kapaciteta od atomskog sadržaja azota u površini skoro linearna (slika 37B). Sa druge strane, u slučaju tri ispitana materijala uočeno je da specifični kapacitet opada sa porastom ukupnog sadržaja kiseonika u površini (tabela 3). Zatim, pronađeno je da piridinske (N-6) i pirolske (N-5) azotne funkcionalne grupe imaju pozitivan efekat na kapacitet, pošto je povećana linearnost sa povećanjem sume sadržaja (N-6) i (N-5) u površini (at.%) u ispitivanim materijalima (slika 37C). Ovaj zaključak je u skladu sa rezultatima Hulicova-Jurcakova et al. [155]. Iako veza između normalizovanog kapaciteta i sadržaja (N-6) površinske grupe nije linearna, među ispitivanim materijalima za C-PANI.SSA izmeren je najviši sadržaj (N-6) i najveći specifični kapacitet (slika 37D). Kako bi bio određen zajednički efekat heteroatoma na kapacitivno ponašanje, povučena je veza između

normalizovanog kapaciteta i sume sadržaja azotnih i kiseoničnih funkcionalnih grupa podeljene ukupnom površinom materijala $S_{total} = (S_{mic-DK} + S_{mezo-DH})$, (slika 37E). Vidi se da specifični kapacitet raste sa $(at.\% O + N)/S_{total}$, mada ne linearno. Ovaj rezultat pokazuje da kiseonične površinske grupe takođe mogu učestvovati u pseudokapacitetu [155].

Pored navedenog, električna provodljivost proučavanih materijala može takođe biti bitna za objašnjenje njihovih svojstava prilikom sladištenja energije. C-PANI.SSA poseduje znatno veću provodljivost ($0,85 \text{ Scm}^{-1}$) u poređenju sa preostala dva materijala ($0,35 \text{ Scm}^{-1}$ i $0,32 \text{ Scm}^{-1}$ za C-PANI.DNSA, odnosno C-PANI).

Kao zaključak, najbolje kapacitivno ponašanje C-PANI.SSA u poređenju sa druga dva materijala može, u određenom obimu, biti pripisano odgovarajućoj hijerarhijskoj strukturi pora (znatna količina mikropora koje obezbeđuju veliki broj adsorpcionih mesta za jone i prisustvo određene količine mezopora koje su bitne za brzu difuziju jona kroz elektrolit), tj. dobrom odnosu mikroporoznosti i mezoporoznosti. Najviši sadržaj mezopora, od kojih neke potiču usled prisustva nanocevi (unutrašnji kanali predstavljaju mezopore), u C-PANI.SSA mogu takođe doprineti najvećem izmerenom kapacitetu, što je u skladu sa sličnim rezultatima Frackowiak et al. za višeslojne ugljenične nanocevi [215]. Najbolje kapacitivno ponašanje C-PANI.SSA potiče takođe od najvećeg sadržaja azota u površini, najvećeg sadržaja piridinskog azota (N-6) i, na kraju, od znatno veće provodljivosti, tri veoma bitne karakterisitke koje koincidiraju u ovom jedinstvenom materijalu.

IV.1.11. Veza između kapaciteta materijala i elektrokatalitičke aktivnosti za ORR

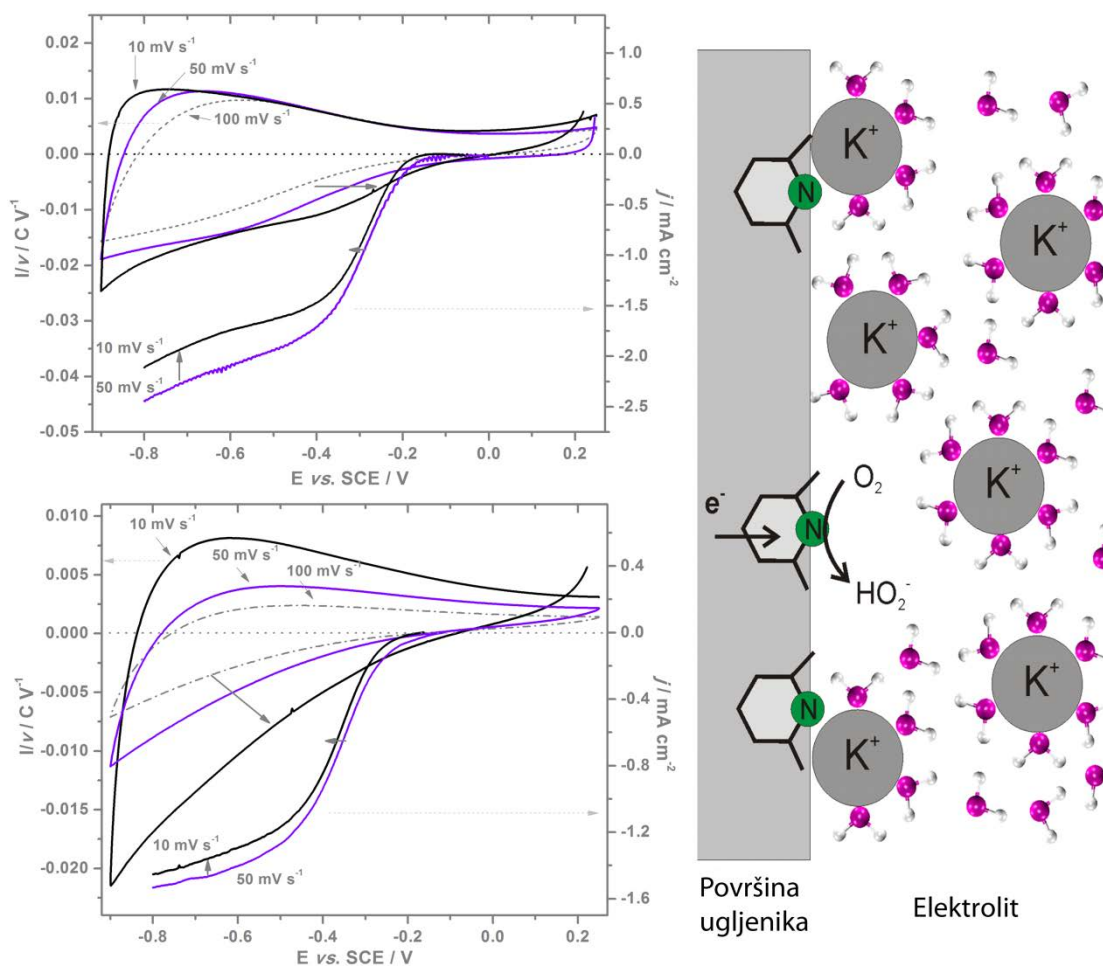
Faktori koji određuju aktivnost pojedinačnog materijala za ORR predstavljaju temu aktivne naučne debate. Na primer, aktivnost elektrokatalizatora za ORR baziranih na Pt smatra se određenim početkom procesa formiranja površinskog oksidnog sloja, koji zaustavlja ORR na ovim materijalima [216]. Ovde su pokazane velike razlike u aktivnosti prema ORR tri ispitivana nanostrukturna ugljenika sa kovalentno vezanim

azotom, utrokovane razlikama u teksturalnim karakteristikama i prisustva različitih azotnih funkcionalnih grupa u površini. Osim toga, ova tri materijala pored izuzetne aktivnosti za ORR imaju izuzetna kapacitivna svojstva sa gravimetrijskim kapacitetima od $\approx 120 \text{ F g}^{-1}$ (C–PANI.DNSA) pa do $\approx 400 \text{ F g}^{-1}$ (C–PANI.SSA) u 6 M KOH. Procesi punjenja električnog dvosloja u ORR eksperimentima tokom potenciodinamičkog cikliranja ne mogu se posmatrati odvojeno od ORR koja se odvija na površini materijala.

Kako bi ovi efekti bili bolje proučeni, kvalitativno su analizirani osnovni ciklovoltamogrami C–PANI.SSA i C–PANI.DNSA, snimljeni pri različitim brzinama polarizacije (10 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} i 100 mV s^{-1}) i normalizovani odgovarajućim brzinama polarizacije (I/v), kao i odgovarajuće korigovane gustine struja iz ORR RDE eksperimenata snimljenih na 10 i 50 mV s^{-1} (slika 38). Ovaj eksperiment nije bio namenjen određivanju kinetičkih parametara ORR, već procenjivanju uticaja punjenja dvojnog električnog sloja na aktivnost za ORR pri različitim potenciodinamičkim uslovima. Pored toga, treba imati u vidu da je u ovom slučaju korišćen $0,1 \text{ M}$ rastvor KOH, pa je struktura dvojnog električnog sloja drugačija od one pod kojima se ispituju kapacitivna svojstva (6 M KOH). Glavni cilj analize koja je data niže je da se pokaže da postoji čvrsta veza između kapacitivnih svojstava ispitivanih materijala i njihove elektrokatalitičke aktivnosti za ORR.

Kada se uporede normalizovani osnovni ciklovoltamogrami C–PANI.SSA i C–PANI.DNSA, prvo što se uočava jeste znatno manja razlika između I/v krivih nakon promena brzine polarizacije u slučaju C–PANI.SSA (slika 38). Kao što je i očekivano, porast merenog kapaciteta se javlja usled smanjenja brzine polarizacije, što daje više vremena za proces difuzije jona unutar mezo i mikro pora tokom punjenja dvojnog električnog sloja [136]. Nasuprot tome, kapacitet meren za C–PANI.DNSA pokazuje ogroman porast usled smanjenja brzine polarizacije sa 100 mV s^{-1} na 10 mV s^{-1} . Ovako velike razlike potiču od razlika u teksturalnim karakteristikama ova dva materijala, a uočeni veliki porast kapaciteta kod C–PANI.DNSA uzrokovan je uključivanjem velike zapremine mikropora tokom sporog punjenja EDL. Istovremeno sa porastom

kapaciteta, usled smanjenja brzine polarizacije, a prilikom promene sa 50 mV s^{-1} na 10 mV s^{-1} , izmereni su negativniji potencijali početka ORR i pad gustina struja ORR u regionu viših nadnapona. Ovo, na prvi pogled, deluje kontradiktorno ranije predloženom pseudo-4-elektronskom mehanizmu. Razumno je očekivati da se, ako elektrodni potencijal bude držan na potencijalima na kojima teče ORR, velika količina formiranog HO_2^- disproporcioniše do O_2 , što bi nakon ulaska ovog O_2 u sledeći korak transfera naelektrisanja dovelo do povećanja n preko 2. Ovo neslaganje se može razumeti, odnosno objasniti povezivanjem sa punjenjem EDL u toku potenciodinamičkog eksperimenta redukcije kiseonika.



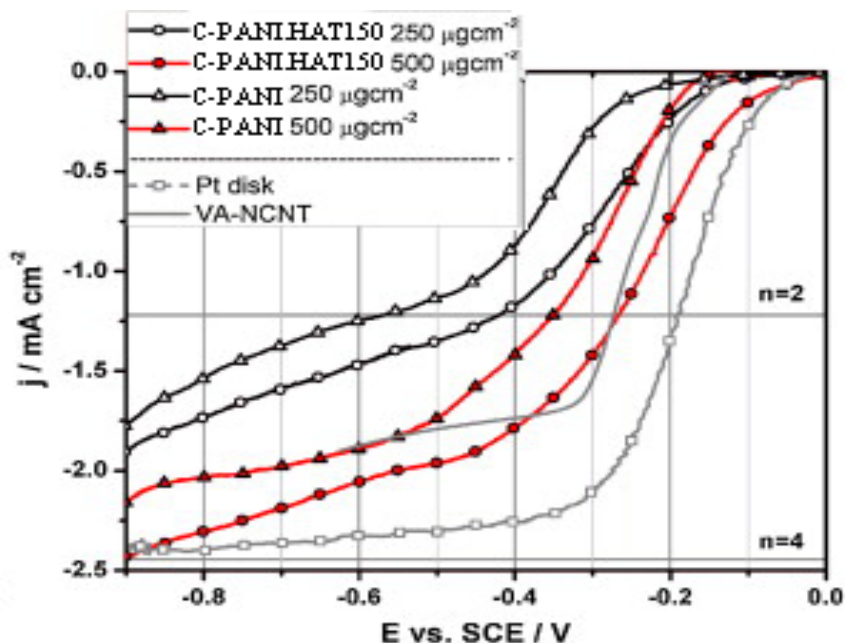
Slika 38. Osnovni ciklični voltamogrami C-PANI.SSA (gore) i C-PANI.DNSA (dole) snimljeni u 0.1 M rastvoru KOH pri različitim brzinama polarizacije ($10, 50$ i 100 mV s^{-1}), normalizovani brzinama polarizacije i odgovarajuće ORR RDE struje snimljene na 10 i 50 mV s^{-1} (brzina rotacije 600 rpm , količina materijala 250 mg cm^{-2}). Na desnoj strani je prikazan kvalitativni model koji opisuje blokiranje ORR aktivnih mesta. ORR se može odvijati na slobodnim aktivnim mestima čiji je broj smanjen pri manjim brzinama polarizacije.

Naime, tokom spore promene potencijala više naelektrisanja se skladišti unutar dvojnog električnog sloja (slika 38), zbog čega dolazi do blokiranja katalitički aktivnih mesta i ometanja ORR, što je i uočeno. Ovo se slaže i sa činjenicom da u opsegu potencijala gde se javlja početak ORR dolazi do povećanja katodnog nadnapona za odigravanje ORR odrešenom brzinom, odnosno padom merene gustine struje na datom potencijalu, istovremeno sa povećanjem kapacitivne struje (na slici 38 je ovo ilustrovano strelicama). Interakcije odgovorne za takvo ponašanje su pseudokapacitivne interakcije između pozitivno naelektrisanog kalijumovog katjona i azotnih atoma u ugljeničnom elektrodnom materijalu, što je predviđeno od strane Hulickova et al. [160]. Dodatno, efekat je izraženiji u slučaju C–PANI.SSA, iako velike promene I/v krivih koje se javljaju u slučaju C–PANI.DNSA mogu ukazivati na drugačije stanje. Ovo se ponovo može objasniti različitim teksturalnim karakteristikama ova dva materijala. U slučaju C–PANI.SSA, punjenje EDL i ORR mogu se odvijati na površini nanočestica i u mezoporama istovremeno. Sa druge strane, u slučaju izrazito mikroporoznog C–PANI.DNSA, nakon smanjenja brzine polarizacije, znatna količina EDL naelektrisanja se skladišti unutar teško dostupnih mikropora. To dovodi do porasta I/v krivih, a sa druge strane, ORR se odvija na spoljašnjoj površini nanočestice. Na sličan način Strmcnik et al. [217] objasnili su razlike u ORR aktivnosti u slučaju površine Pt(111) u različitim elektrolitima (0,1 M LiOH, NaOH, KOH i CsOH), uzrokovane nekovalentnim interakcijama između hidratiranih katjona alkalnih metala $M^+(H_2O)_x$ i adsorbovanih OH vrsta koje blokiraju aktivna mesta za ORR. Može se pretpostaviti da se na ispitanim materijalima odvija sličan mehanizam blokiranja, ali zavisi od promena uslova potenciodinamičkog eksperimenta umesto od sastava osnovnog elektrolita.

IV.2. Pобољшanje elektrokatalitičkih karakteristika nanočestica karbonizovanog polianilina hidrotermalnim tretmanom u alkalnoj sredini

Veći broj autora je pokazao mogućnost fizičke aktivacije, zagrevanjem uzorka na temperature preko 600 °C u alkalnoj sredini [103, 218-221], što za rezultat ima povećanja specifične površine ugljeničnih materijala. Predloženi mehanizam uvećanja specifične površine, prikazan na slici 12, uključuje eksfolijaciju grafenskih slojeva [103, 218] usled interkalacije kalijumovih jona [218]. Hidrotermalni alkalni tretman predstavlja kombinaciju fizičke i hemijske aktivacije i vrši se pri umerenijim vrednostima p i T. HAT uzrokuje parcijalnu degradaciju makroporozne i mikroporozne strukture utičući na taj način na specifičnu površinu i zapreminu pora, a takođe je praćen i promenom površinskih funkcionalnih grupa tretiranog uzorka.

U ovom delu teze ispitan je mogućnost aktivacije C-PANI hidrotermalnim tretmanom na 150 °C (C-PANI.HAT150) i 200 °C (C-PANI.HAT200) u 1M rastvoru KOH. Snimljene RDE krive, sa C-PANI.HAT150 nanetim na GC elektrodi, ukazuju na izuzetnu elektrokatalitičku aktivnost ovog materijala za ORR. Najznačajniji rezultat dolazi nakon poređenja elektrokatalitičke aktivnosti C-PANI pre i nakon hidrotermalnog tretmana (slika 39). Kao posledica HAT potencijal početka redukcije novog materijal se pomera ka pozitivnijim vrednostima za oko 70 mV značajno povećavajući ORR elektrokatalitičku aktivnost. Pozitivan efekat prikazan je na slici 39 za različite količine materijala na elektrodi (250 $\mu\text{g cm}^{-2}$ i 500 $\mu\text{g cm}^{-2}$). Kako je efekat poboljšanja veći za C-PANI.HAT200 u daljem tekstu će detaljno objašnjenje biti dato samo za ovaj uzorak.



Slika 39. RDE voltametrijske krive za C-PANI.HAT150, nanešenog na GC elektrodu, u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ratvoru KOH zasićenog kiseonikom pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} i brzini rotacije od 300 rpm . C-PANI (Δ) i C-PANI.HAT150 (o) pri različitim količinama materijala od $0,25$ i $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

IV.2.1. Elementarni sastav i električna provodljivost C-PANI.HAT200

Elementarni sastav uzorka i površinski sastav C-PANI.HAT200 određeni su metodama elementarne i XPS analize, a zatim upoređeni sa odgovarajućim vrednostima za C-PANI prekursor koji su prethodno navedeni u tekstu (tabela 7). Nakon aktivacije, ukupni sadržaj atoma ugljenika i azota se blago povećao sa $74,8 \text{ wt.}\%$ na $77,1 \text{ wt.}\%$ i sa $8,9 \text{ wt.}\%$ na $9,1 \text{ wt.}\%$, redom, dok je ukupni sadržaj atoma kiseonika opao sa $14,2 \text{ wt.}\%$ na $11,9 \text{ wt.}\%$ (tabela 7). Značajne promene elementarnog sadržaja površine prouzrokovane HAT potvrđene su XPS analizom. Sadržaj ugljenika je opao sa $87,9 \text{ at.}\%$ na $84,0 \text{ at.}\%$, dok je sadržaj azota u C.PANI.HAT200 povećan u odnosu na C-PANI i to sa $5,80 \text{ at.}\%$ na $6,25 \text{ at.}\%$. Takođe je uočeno znatno povećanje sadržaja kiseonika u površini, i to sa $6,30 \text{ at.}\%$ na $9,75 \text{ at.}\%$ nakon HAT tretmana. Kao posledica aktivacije, odnosi N/C i O/C su takođe znatno veći (tabela).

Tabela 7. Elementarni sastav C–PANI.HAT200 određen XPS i elementarnom mikroanalizom. U cilju lakšeg poređenja dati su podaci i za C–PANI.

Element	C–PANI		C–PANI.HAT200	
	XPS	Elementarna analiza	XPS	Elementarna analiza
	at. %	wt. %	at. %	wt. %
C	87,9	74,8	84,0	77,1
N	5,80	8,9	6,25	9,1
O	6,30	14,2	9,75	11,9
H	–	2,1	–	1,9
N / C	0,066		0,074	
O / C	0,072		0,116	

Znatan porast površinskog sadržaja kiseonika, koji ima pozitivan efekat na elektrohemijska svojstva ugljeničnih materijala, može da bude objašnjen kombinovanim uticajem parcijalne homogenizacije i površinske oksidacije C.PANI u uslovima HAT [155, 157, 222, 223]. Pre HAT, C–PANI je posedovao heterogenu jezgro/ljuska strukturu sa površinskim slojem bogatijim ugljenikom (površinski sadržaj C je 87,9 at. %, određenim XPS analizom koja isključuje površinski sadržaj vodonika (tabela 7)) od ljuske (ukupan sadržaj ugljenika je 74,8 wt. %, određen elementarnom analizom, što odgovara 80,3 at. %, ako izuzmemo H iz izračunavanja (tabela 7)). Na isti način vidi se da nakon HAT C–PANI ima znatno homogeniju strukturu, pri čemu površinski sadržaj C ima vrednost 84,0 at. %, određen XPS analizom, a ukupni sadržaj ugljenika je oko 77,1 wt. %, što odgovara sadržaju od 82,2 at. %. Delimična homogenizacija C–PANI nakon HAT je jasna ne samo na osnovu značajnog smanjenja razlike između ukupnog i površinskog sadržaja C već i na osnovu uočenog smanjenja razlike između ukupnog i površinskog sadržaja O (tabela 7). Može se zaključiti da je deo strukturnih segmenata koji sadrže kiseonik u jezgro/ljuska strukturi C–PANI, koji su bili deo jezgra pre HAT, postaju deo površine C–PANI nakon HAT.

Nije uočena značajna razlika između električnih provodljivosti pre aktivacije i nakon nje. Pre HAT prodljivost C-PANI je iznosila $0,35 \text{ S cm}^{-1}$, dok C-PANI.HAT200 pokazuje provodljivost od $\sigma = 0,38 \text{ S cm}^{-1}$.

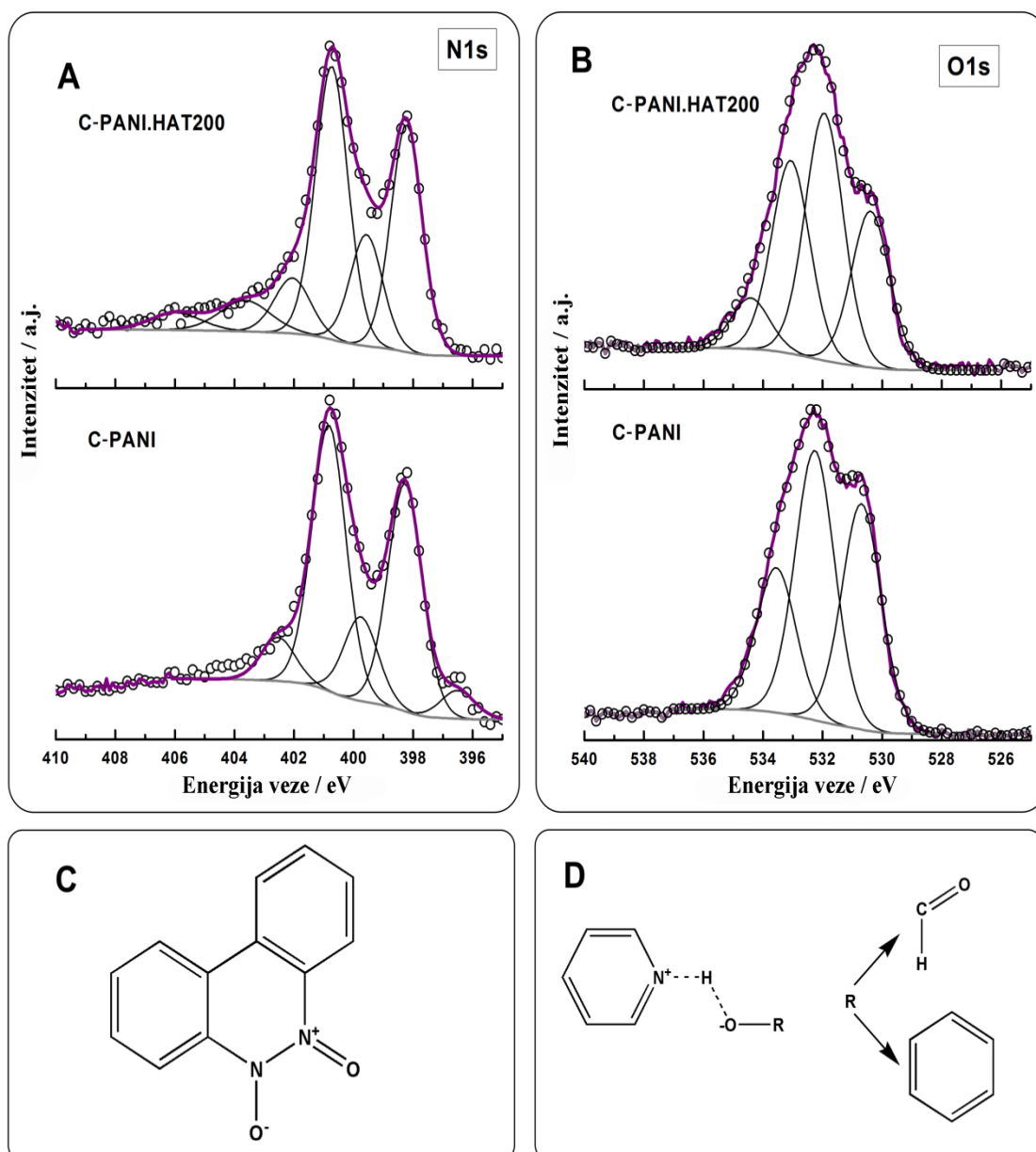
IV.2.2. XPS karakterizacija površine C-PANI modifikovane hidrotermalnim tretmanom u alkalnoj sredini

Promene vrste i distribucije funkcionalnih grupa koje sadrže O i N u C-PANI prouzrokovane HAT utvrđene su dekonvolucijom odgovarajućih N1s i O1s XPS signala visoke rezolucije (slika 40 i tabela 7).

Hemijsko stanje azotovih atoma (tabela 8), sa maksimumima u XPS spektru na energijama od 398,3 eV, 399,8 eV, 400,8 eV i 402,5 eV za C.PANI (dati ranije u tekstu) i 398,2 eV, 399,6 eV, 400,7 eV i 402,0 eV za C.PANI.HAT200 identifikovane su kao piridinski (N-6), pirolski/piridonski (N-5), kvaternarni (N-Q) azot i piridinski-N-oksidi ($\text{N}^+\text{-O}^-$), tim redosledom [40, 191, 224]. Preostale grupe koje sadrže azot, označene sa N-X i N-X', sa većim vezivnim energijama od 403,6 eV, odnosno 406,0 eV, javljaju se kao rezultat HAT tretmana. Ovi maksimumi se mogu pripisati oksidovanim formama azota kao onim u benzo[c]cinnoline-5,6-dioksidnim strukturama (slika 40C) [225] i/ili maksimumi shake-up satelita, kao posledica $\pi\text{-}\pi^*$ prelaza [224], i kompleksima sa nitro grupama -NO_2 [191], respektivno.

HAT je doveo do potpunog nestanka N-1 maksimuma, pripisanog tetraedarskom azotu vezanom za sp^3 hibridizovani ugljenik [6], kao i padu sadržaja N-6 i N-Q i rastu sadržaja N-5. Slične promene površinski funkcionalnih grupa dokumentovali su Pamul and Rouxhet [223], koji su pokazali da oksidacija ugljeničnih vlakana, dobijenih karbonizacijom poliakrilonitrila, u azotnoj kiselini kreira nitratnu grupu na spoljašnjoj površini vlakna i dovodi do nestanka piridinskog azota (N-6). Isti autori su predložili da se N-6 i N-Q tokom oksidacije transformišu u alifatične grupe koje sadrže azot (amid, amin, nitroznu i laktam). Budući da energije veza ovih alifatičnih struktura nisu uočene u XPS spektru C-PANI.HAT200, pretpostavlja se da primenjeni HAT tretman favorizuje konverziju N-6 i N-Q u drugom smeru. Pels et al.

[191] interpretirali su pojavu N-5 na račun N-6 kao konverziju piridinskog azota u piridonski azot, tvrdeći da je teško pretpostaviti mehanizam po kojem se šestočlani prstenovi transformišu u petočlane (pirolske) pri niskim temperaturama. Piridonski azot podrazumeva azot u šestočlanom prstenu i ne može se razlikovati od signala pirolskog azota u XPS spektrima [191]. Sa druge strane, piridin-N-oksidne vrste sastoje se od piridinske strukture kombinovane sa kiseonikom, koja nastaje oksidacijom piridinske funkcionalne grupe nakon odgrevanja tokom stajanja materijala u vazduhu [191, 226]. Ovo je u skladu sa smanjenjem sadržaja N-6 vrste i formacijom N^+-O^- vrste. Ako uzmemo u obzir sve rezultate, može se očekivati da oksidacija površine C-PANI nakon niskotemperaturnog HAT tretmana favorizuje konverziju piridinskog azota u piridonske i piridin-N-oksidne vrste.



Slika 40. (A) i (B): Dekonvolucija N1s (A) i O1s (B) XPS spektara visoke rezolucije C-PANI.HAT200 (gore) i C-PANI (dole). (C): Benzo[c]cinolin–5,6–dioksid strukture koje se javljaju u XPS spektrima na vezivnim energijama oko 403,6 eV. (D): Jedna od struktura kvarternarnog azota (N–Q) po Kelemen et al. [226]: piridinski–N povezan sa susednom ili bliskom hidroksilnom grupom iz fenolne ili karboksilne grupe.

Nakon HAT tretmana uočeno je smanjenje sadržaja N–Q. Kelemen et al. [226] povezali su smanjenje kvarternarnog azota sa gubitkom kiseonika tokom pirolize i hidropirolize uglja na niskim temperaturama od oko 400 °C. Sugerisali su, takođe, da je kvarternarni azot (N–Q) u uglju u stvari piridinski azot povezan sa hidroksilnom grupom susedne fenolne ili karboksilne grupe, što dovodi do +1 naelektrisanja na azotu (slika 40D). Po

Kelemen et al. [226] ova veza se raskida tokom (hidro)pirolize uglja, tako da N–Q ostaje u ugljeničnom prahu u svojoj originalnoj piridinskoj formi (slika 40D). U našem slučaju, nestanak kvaternarnog azota kao posledice HAT praćen je odgovarajućim smanjenjem u sadržaju C–OH fenolnih grupa (videti dalje u tekstu). Može se očekivati da je N–Q identifikovan kod C–PANI zapravo azot piridinskog tipa povezan sa fenolnom grupom, protonovan kroz formiranje vodoničnog mosta [191, 226], dok se nestanak ovog signala u C–PANI.HAT200 može razumeti kao njegova transformacija do N–6 vrste i dalja transformacija u vrste čiji se XPS signal preklapa sa onim od N–5. Veliki deo azota u C–PANI je u formi piridinskog (N–6) i kvaternarnog (N–Q). Primenjeni HAT delimično uklanja površinske N–6 i N–Q vrste sa C–PANI, transformišući ih verovatno u piridonske funkcionalne grupe (označene kao N–5) i N^+O^- vrste. Naime, pretpostavlja se da se spona između N–6 ili nekog baznog oblika azota sa susednom ili prostorno bliskom hidroksilnom grupom iz fenolne grupe u N–Q razgrađuje pod uslovima HAT. Ovaj proces se verovatno dešava zbog reakcije fenolne hidroksilne grupe sa KOH. Takođe, hemisorpcijom kiseonika i/ili vode na delu piridinskih struktura (početnih i naknadno formiranih iz N–Q) formiraju se piridinske N-oksidge vrste, a verovatno i piridonski tip struktura sa vezivnim energijama koje odgovaraju onoj od N–5.

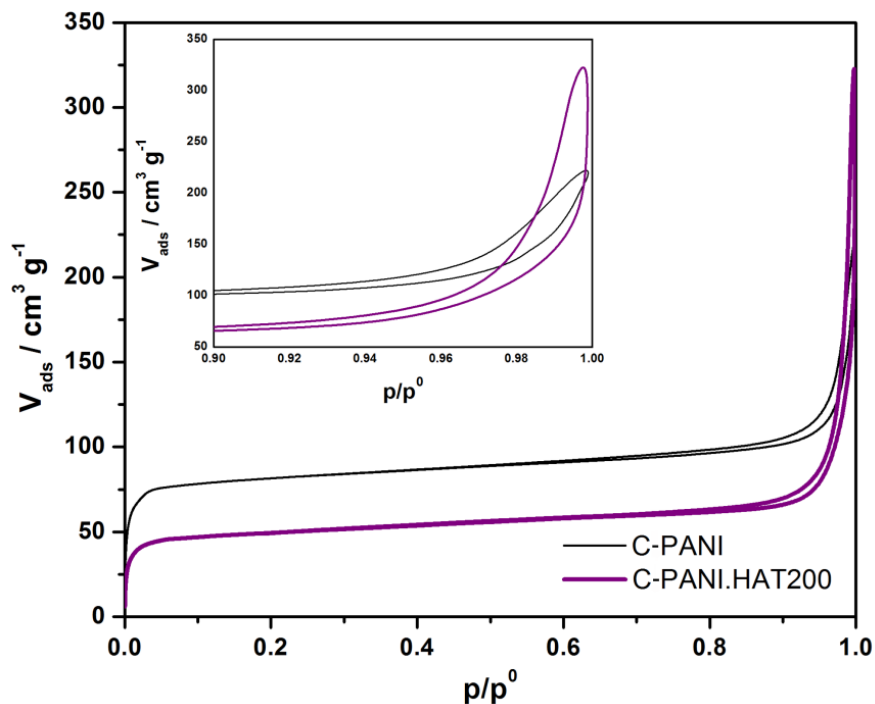
U regionu u kojem se javlja odgovor O1s u XPS spektru (tabela 8), maksimumi na energijama veze od 530,5 eV, 532 eV i 533 eV pripisani su C=O hinonskom tipu grupa (O–I), C–OH fenolnim grupama (O–II) ili etarskim C–O–C grupama i COOH karboksilnim grupama (O–III), respektivno [40, 191, 224]. Doprinos COOH grupa O1s profilu nakon HAT je porastao sa 22,6 % na 29,8 %. Maksimum sa energijom veze na 534,42 eV i sa relativnim udelom od 7,87 % u kiseoničnim vrstama pojavio se u XPS spektru C–PANI nakon HAT i odgovara hemisorbovanom kiseoniku i/ili vodi [191]. Visoka frakcija hemisorbovanog kiseonika/vode čini ugljeničnu površinu hidrofilnom i poboljšava disperziju materijala u vodi, što je i primećeno tokom priprema elektroda.

Tabela 8. Poređenje relativnih sadržaja azotnih i kiseoničnih vrsta u uzorcima C-PANI i C-PANI.HAT200. Položaji XPS maksimuma su takođe navedene.

Azotne vrste	C-PANI		C-PANI.HAT200	
	Pozicija maksimuma (eV)	% N atoma	Pozicija maksimuma (eV)	% N atoma
N-1	396,5	4,40	–	–
N-6	398,3	35,0	398,2	29,38
N-5	399,8	13,0	399,6	15,04
N-Q	400,8	40,9	400,7	37,15
N ⁺ -O ⁻	402,5	6,70	402,0	8,29
N-X			403,6	6,50
N-X'			406,0	3,64
Kiseonične vrste	Pozicija maksimuma (eV)	% O atoma	Pozicija maksimuma (eV)	% O atoma
O-I	530,7	35,3	530,4	24,14
O-II	532,3	42,1	531,9	38,20
O-III	533,6	22,6	533,1	29,80
O _{2,ads} , H ₂ O _{ads}	–	–	534,4	7,87

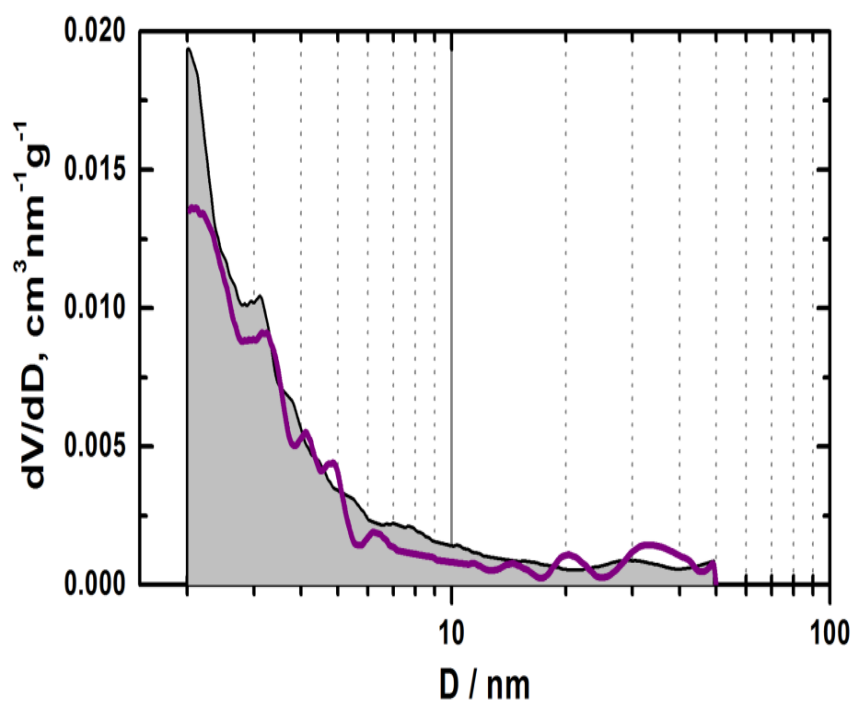
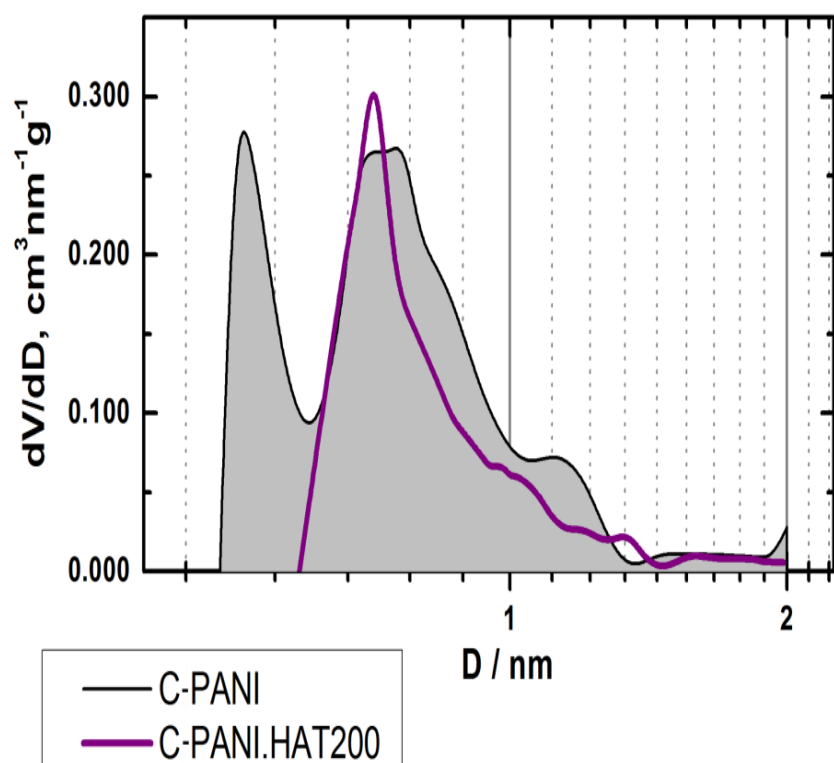
IV.2.3. Distribucija veličina mikro/mezopora i specifična površina

Teksturalne karakteristike C-PANI i C-PANI.HAT200 ispitane su merenjem fizisorpcije N₂. Adsorpciono-desorpcione izoterme oba uzorka, dobijene na 77 K, imaju isti tok, tipičan za mikroporozne materijale, i klasifikovane su kao tip Ib izoterme. Na visokim relativnim pritiscima izoterme prelaze u izoterme tipa II, karakteristične za mezoporozne materijale (slika 41).



Slika 41. Adsorpciono–desorpcione izoterme za C–PANI i C–PANI.HAT200. Umetnuta slika prikazuje region visokih relativnih pritisaka.

Dobijene adsorpcione izoterme N_2 analizirane su različitim metodama kako bi se dobili pouzdani zaključci u vezi sa modifikacijama teksturalnih karakteristika C–PANI nakon HAT (tabela 9). Nezavisno od datog pristupa za procenu karakteristika, može se sa sigurnošću zaključiti da se vrednosti V_{micr} , V_{mezo} i S_{tot} smanjuju nakon primenjenog tretmana za 42 %, 8,5 % i 41 %, respektivno. Efekat smanjenja je mnogo izraženiji kod mikropora nego kod mezopora (tabela 9 i slika 42), ali C–PANI.HAT200 i dalje ostaje prevashodno materijal sa mikroprozim karakterom.



Slika 42. Distribucija mikropora (gore) i mezopora (dole) po veličinama za C-PANI i C-PANI.HAT200 dobijene analizom fizisorpcije N_2 primenom Horwath-Kawazoe, odnosno Dollimore-Heal metoda.

Tabela 9. Teksturalne karakteristike C–PANI i C–PANI.HAT200: V_{mic} (specifična zapremina mikropora), S_{mic} (specifična površina mikropora), V_{meso} (specifična zapremina mezopora), S_{meso} (specifična površina mezopora) i S_{tot} (ukupna specifična površina). Primenjene metode za određivanje specifičnih parametara obeležene su sa: DR – Dubinin–Radushkevich, α_s – α_s method, HK – Horwath–Kawazoe, DK – Dubinin–Kaganer, DH – Dollimore–Heal.

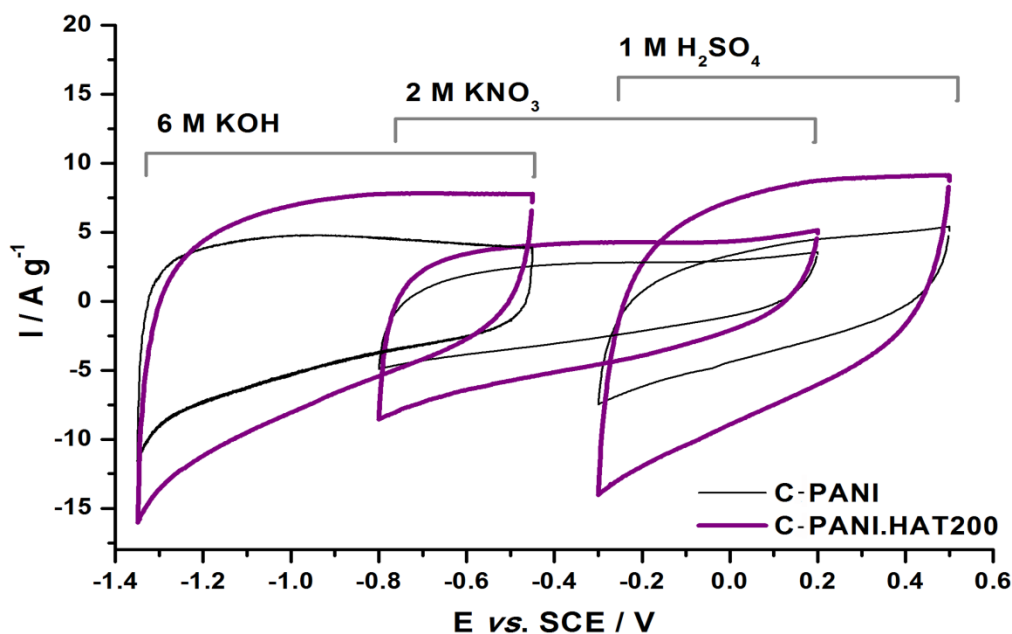
	Veličina	C.PANI	C.PANI.HAT200
Mikropore	V_{mic} – DR ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,147	0,081
	V_{mic} – α_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,133	0,081
	V_{mic} – HK ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,125	0,076
	S_{mic} – DK ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	414	228
	S_{mic} – HK ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	329	180
Mezopore	V_{meso} -DH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,071	0,065
	S_{meso} -DH ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	47,7	41,3
	S_{meso} - α_s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	20,0	17,6
Specifična površina	S_{tot} -BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	335	195
	S_{tot} - α_s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	316	190
	S_{mic} -DK + S_{meso} -DH ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	462	270

Znatno smanjenje specifične površine i zapremine mikropora je zapaženo od strane Hulicova et al. [155, 157] tokom modifikacije površine ugljenika funkcionalnim grupama koje sadrže azot i kiseonik. Po ovim autorima, smanjenje poroznosti je rezultat razaranja zidova pora i parcijalnog blokiranja pora od strane grupa koje sadrže kiseonik i azot. Hidrotermalni tretman C–PANI utiče na formiranje grupa koje sadrže kiseonik na površini materijala, povećavajući tako hidrofilni karakter mikroporama. Povećana hidrofilnost tretiranog uzorka može dovesti do pojave kapilarnih sila tokom sušenja, koje mogu izazvati urušavanje mikropora.

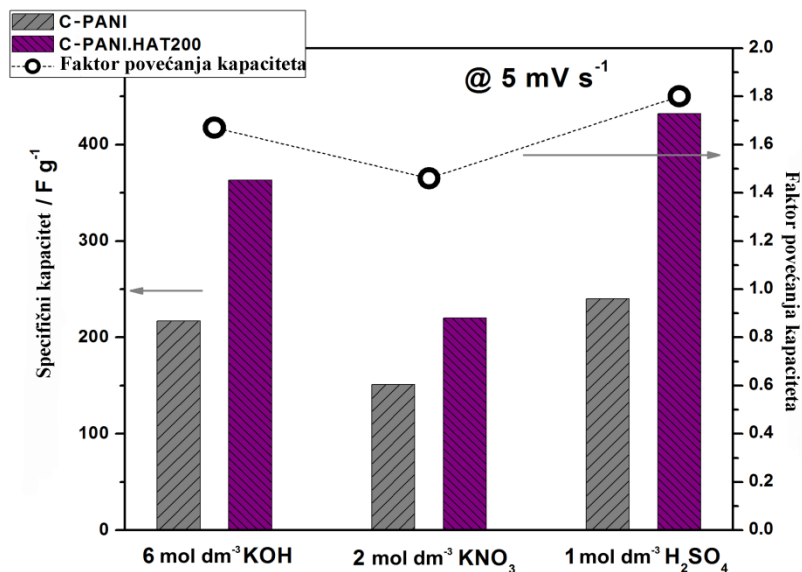
IV.2.4. Povećanje kapaciteta C–PANI nakon hidrotermalnog tretmana

U delu IV.1.7., sposobnost skladištenja električne energije različitih karbonizovanih polianilina sa kovalentno vezanim azotom ispitana je u 6 mol dm^{-3} rastvoru KOH, pri čemu su uočeni veoma veliki specifični kapaciteti između 200 F g^{-1} i 400 F g^{-1} , izmereni

kako u potenciodinamičkim tako i galvanostatskim uslovima. U ovom delu su kapacitivne karakteristike C-PANI i C-PANI.HAT200 ispitane u tri različita vodena rastvora, $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$, $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$, pod potenciodinamičkim uslovima koristeći tehniku ciklične voltametrije. CV krive C-PANI i C-PANI.HAT200 otkrivaju (i) sličan oblik koji se ne menja s promenom pH vodenog elektrolita i (ii) asimetriju sa znatno naglašenim nagibom krive, snimljeni pri promeni potencijala u smeru negativnih polarizacija (slika 43). Odstupanje oblika CV krivih od pravougaonih može se pripisati pseudofaradejskim procesima na površini, koji uključuju funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik i azot [150, 227]. Blago ispupčenje, odnosno izrazito široki strujni maksimum, registrovan u svim CV takođe se može povezati sa uticajem pseudokapacitivnosti. Iako primenjeni HAT ne utiče na oblik CV ni u jednom elektrolitu, ovaj tretman dovodi do značajnog povećanja specifičnog kapaciteta C-PANI.HAT200 u odnosu na C-PANI (slika 43 i slika 44). Porast kapaciteta u ispitivanim elektrolitima opada u nizu $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 \approx 6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH} > 2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$.

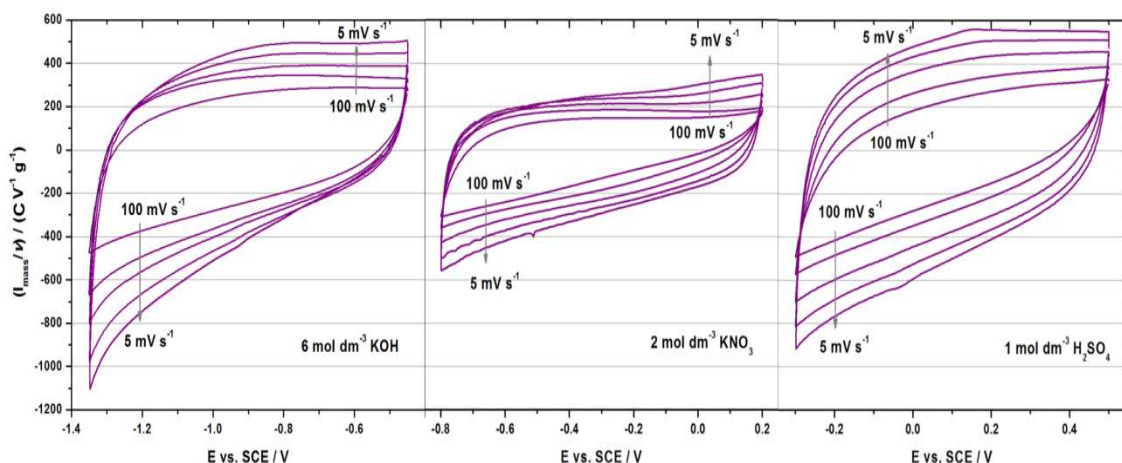


Slika 43. Ciklovoltamogrami C-PANI (tanka linija) i C-PANI.HAT200 (deblja linija) snimljeni u rastvorima $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ (levo), $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ (sredina) i $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (desno), pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} .



Slika 44. Izmereni gravimetrijski kapaciteti za C-PANI i C-PANI.HAT200, pri 5 mV s^{-1} , u 6 mol dm^{-3} KOH, 2 mol dm^{-3} KNO₃ i 1 mol dm^{-3} H₂SO₄ i odgovarajući faktori povećanja kapaciteta.

Slika 45 prikazuje ciklovoltamograme C-PANI.HAT200 pri različitim brzinama polarizacije, u 6 mol dm^{-3} KOH, 2 mol dm^{-3} KNO₃ i 1 mol dm^{-3} H₂SO₄. Odgovarajući specifični kapaciteti C-PANI.HAT200 i C-PANI izračunati iz CV merenja dati su u tabeli 10.



Slika 45. Ciklični voltamogrami C-PANI.HAT200 pri različitim brzinama polarizacije, normirani brzinom polarizacije (u V s^{-1}) u vodenim rastvorima 6 mol dm^{-3} KOH (levo), 2 mol dm^{-3} KNO₃ (sredina) i 1 mol dm^{-3} H₂SO₄ (desno), normalizovani brzinom polarizacije.

Pri brzini polarizacije od 5 mV s^{-1} , C.PANI.HAT200 pokazuje veoma visoku vrednost kapaciteta – 433 F g^{-1} u rastvoru H_2SO_4 i 363 F g^{-1} u KOH. Odgovarajuća vrednost u rastvoru KNO_3 je 220 F g^{-1} . Znatno veća vrednost kapaciteta C–PANI.HAT200 u rastvoru H_2SO_4 pri manjim brzinama polarizacije ($5\text{--}20 \text{ mVs}^{-1}$), u poređenju sa rastvorima KOH i KNO_3 , može se pripisati jačim interakcijama između H_3O^+ jona i heteroatoma na površini u odnosu na analogne interakcije K^+ jona.

Tabela 10. Gravimetrijski kapaciteti (u F g^{-1}) za C–PANI.HAT200 i C–PANI izračunati na osnovu ciklovoltometrijskih merenja u vodenim rastvorima, pri različitim brzinama polarizacije.

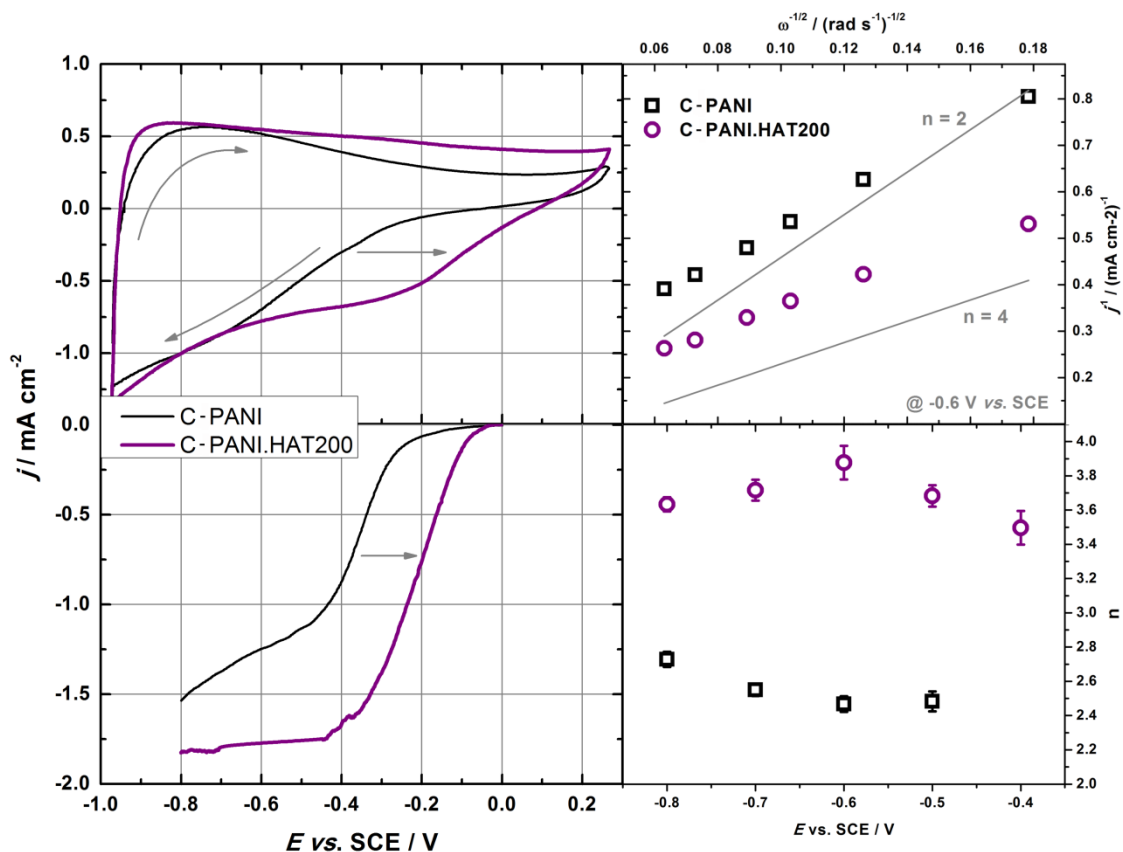
Brzina polarizacije (mV s^{-1})	Gravimetrijski kapacitet (F g^{-1})		
	$6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$	$2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
C–PANI.HAT200			
5	363	220	433
10	338	210	389
20	300	183	325
50	270	150	237
100	203	116	170
C–PANI			
5	217	151	240
10	203	138	204
20	193	115	160
50	157	84	114
100	88	64	89

Povećanje brzine polarizacije dovodi do smanjenja merenih kapaciteta kod svih materijala, što je poznata karakteristika realnih superkondenzatora. Ovakvo ponašanje je u skladu sa široko prihvaćenim objašnjenjem da je u poroznim ugljenicima ova karakteristika posledica porasta omskog otpora usled prisustva mikropora koje ograničavaju transfer mase do površine. Ovaj efekat ne zavisi od porekla kapaciteta dvojnog električnog sloja i ispoljava se nezavisno od toga da li je EDL po prirodi čisto jonsko-adsorptivni ili pseudokapacitivni. Pri većim brzinama polarizacije (50 mV s^{-1} i

100 mV s⁻¹), devijacija oblika CV krive i znatan gubitak kapaciteta izmereni su u rastvoru H₂SO₄. Ovo zapažanje se pripisuje smanjenoj sposobnosti SO₄²⁻ jona da prodru u mikropore pri većim brzinama polarizacije u odnosu na druge jone, uzimajući u obzir da veličina hidratiranih jona u korišćenim vodenim elektrolitičkim rastvorima raste u nizu OH⁻ < K⁺ ≈ H₃O⁺ < SO₄²⁻ [160].

IV.2.5. Uticaj hidrotermalnog tretmana na elektrokatalitičku aktivnost za ORR

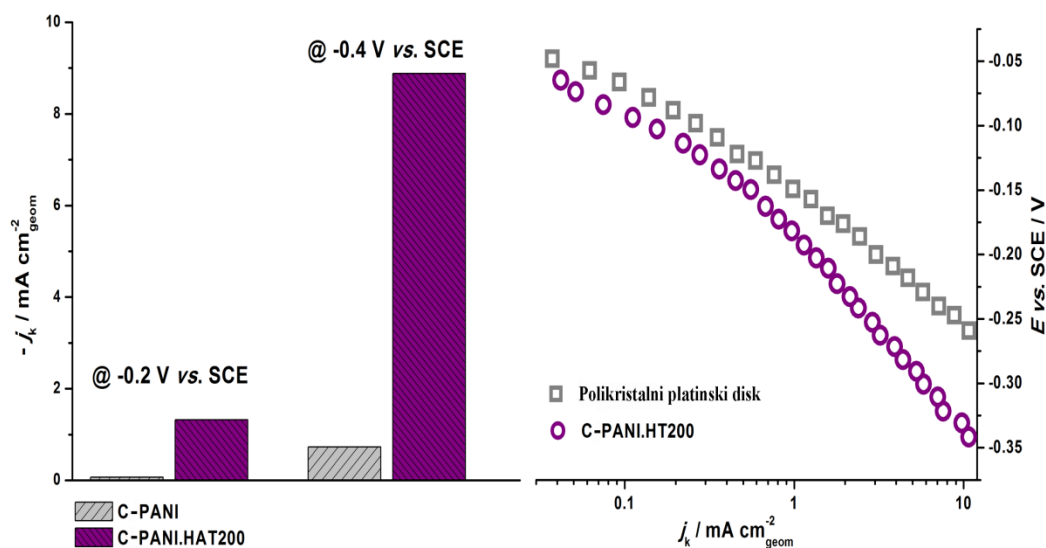
Slično kapacitivnim svojstvima, aktivnost za ORR je takođe promenjena hidrotermalnim tretiranjem. Osnovni CV C-PANI i C-PANI.HAT200 (slika 46, gore levo) u 0,1 mol dm⁻³ KOH pokazuju sličan „kruškasti” oblik karakterističan za ispitanu grupu ugljeničnih materijala (slika 29), ali se pri tome karakteristički katodni talas, uočen na CV krivama oba uzorka tokom snimanja u smeru negativnih potencijala, pomera prema višim potencijalima za uzorak tretirani HAT. Ovaj talas se može pripisati pseudokapacitivnim interakcijama različitih funkcionalnih grupa ugrađenih u površinu materijala, na koju uticaj ima i struktura pora, što dovodi do različite dostupnosti aktivnih površinskih grupa pod elektrohemijskim uslovima. Uočeno je da se potencijal početka ORR, slično pseudokapacitivnim interakcijama opisanim ranije, takođe pomera prema višim potencijalima (slika 46, dole levo) od oko -20 mV vs. SCE (oko 0,95 vs. RHE), što je veoma blisko početnim potencijalima za ORR na katalizatorima sa Pt, u istom rastvoru [50]. ORR RDE krive su iskorišćene za K-L analizu (slika 46, gore desno) kako bi se stekla predstava o mehanizmu ORR. I u ovom slučaju C-PANI.HAT200 pokazuje superiorne karakteristike u odnosu na C-PANI (slika 46, dole desno). U poređenju sa početnim materijalom, čija se vrednost za n kreće između 2,4 i 2,8, C-PANI.HAT200 pokazuje vrednosti n između 3,4 i 3,9 u ispitanom opsegu potencijala (od -0,4 V do -0,8 V vs. SCE). Sa ovog aspekta C-PANI.HAT200 je takođe blizak katalizatorima baziranim na Pt koji, tipično, imaju vrednosti n bliske 4 u regionu difuzione kontrole.



Slika 46. Osnovni ciklovoltamogrami C-PANI (tanka linija) i C-PANI.HAT200 (deblja linija) u 0.1 mol dm⁻³ KOH (levo, gore) sa odgovarajućim ORR krivama korigovanim na pozadinu (levo, dole; brzina polarizacije 20 mV s⁻¹, brzina rotacije 300 rpm, količina katalizatora 250 μg cm⁻²). Koutecky–Levich dijagrami, određeni na -0.6 V vs. SCE, za C-PANI (□) i C-PANI.HAT200 (○) (desno, gore; prave linije daju teorijske Koutecky–Levich dijagrame za 2e⁻ i 4e⁻ mehanizam za ORR u 0.1 M KOH) uporedo sa prividno utrošenim brojem elektrona (*n*) određenim u širokom opsegu potencijala (desno, dole).

Korišćenjem K–L analize moguće je odrediti kinetičke gustine struje (j_k) za C-PANI i C-PANI.HAT200. Dobijene vrednosti omogućavaju pravilno poređenje katalitičkih performansi ovih materijala, potvrđujući pritom da je aktivnost za ORR uzorka C-PANI.HAT200 za red veličine veća u odnosu na C-PANI (slika 47). U suštini, C-PANI.HAT200 svojim ORR performansama prevazilazi većinu materijala baziranih na ugljeniku, a koji su do sada opisani u literaturi [80, 81, 200]. Naime, potencijal početka redukcije kiseonika se pomera ka pozitivnijim vrednostima kada je materijal tretiran na 200 °C, dok su vrednosti n u odgovarajućem opsegu potencijala takođe veće. Pri tretmanu C-PANI na 150 °C, vrednosti n se kreću između 2,8 i 3,5. Poređenje ORR

performansi C–PANI.HAT200 sa platinom zahteva posebnu pažnju s obzirom na to da ORR performanse nanočestične platine na nosaču zavise od količine platine koja se nalazi u katalitičkom sloju. Stoga je kao materijal za poređenje izabran polikristalni platinski disk sa visokom vrednošću realne površine (faktor hrapavosti ≈ 20). Kao što je ranije pomenuto, potencijali početka redukcije za C–PANI.HAT200 i polikristalnu platinu su veoma bliski, dok su kinetičke gustine struja za polikristalnu platinu (određene u odnosu na geometrijsku površinu GC) neznatno veće od onih za C–PANI.HAT200. Vrednosti Tafelovih nagiba određenih za ispitivani materijal su u opsegu onih za katalizatore bazirane na platini, odnosno između 60 dec^{-1} i $\approx 120 \text{ mV dec}^{-1}$. U skladu sa ranije iznetom diskusijom (deo IV.1.6.), može se pretpostaviti da se ORR na C–PANI.HAT200 odvija po pseudo-4-elektronskom mehanizmu.



Slika 47. Poređenje kinetičkih gustina struje (određenih korišćenjem geometrijske površine potpunog GC diska) za C–PANI i C–PANI.HAT200 na -0.2 V i -0.4 V vs. SCE (levo) i Tafelovi dijagrami za ORR na C–PANI.HAT200 nanosenom na GC disk (\circ) i polikristalnom Pt disku velike realne površine (\square) (desno).

IV.2.6. Uticaj poroznosti i funkcionalnih grupa na površini na poboljšanje kapaciteta i elektrokatalitičke aktivnosti za ORR

Kao što je već prikazano, HAT je uzrokovao (i) smanjenje specifične površine i (ii) preraspodelu površinskih N– i O– funkcionalnih grupa, što je rezultovalo (i) do 2 puta većim gravimetrijskim kapacitetima i (ii) za red veličine većim aktivnostima za ORR. Iz

do sada navedenog čini se da dobro kapacitivno ponašanje prati visoku elektrokatalitičku aktivnost ugljениčnih materijala dopiranih azotom i obrnuto, pa zajedničko objašnjenje ovih svojstava predstavlja izazov. Do sada je u literaturi objavljeno nekoliko primera porasta kapaciteta nakon smanjenja specifične površine. Budući da su ivična mesta na grafitu često povezana sa nesparenim elektronima, njihov doprinos kapacitetu dvojnog električnog sloja je za red veličine veći od onog za bazalnu ravan [133]. Stoga se očekuje da ugljениčni materijali sa većom frakcijom ivičnih ravni pokažu veći kapacitet. Moreno–Castilla et al. [227] pokazali su da kapacitet EDL ugljениčnih kserogelova dopiranih azotom opada sa porastom površine mikropora. Pomenuti autori su predložili da smanjenje S_{mic} povećava odnos ivičnih/bazalnih mesta jer su bazalne ravni dominantne u formiranju zidova mikropora, što dovodi do povećanja kapaciteta EDL. Hulicova–Jurcakova et al. [155] pokazali su da mikroporozni aktivirani ugljenik na bazi ljuske kokosovog oraha, oksidovan sa HNO_3 , ima nižu vrednost specifične površine od početnog materijala, ali skladišti više električne energije. Objašnjenje je dato na osnovu hemije površine materijala, primarno bazirano na većem sadržaju kiseoničnih grupa i njihovoj pseudokapacitivnosti. Stoga, hemija površine može imati dominantnu ulogu kod ispitivanih materijala. Poznato je da azot u piridon-N strukturi, kao formi pirolskog azota, poboljšava elektronsku pokretljivost dajući dva p-elektrona u π -elektronski sistem [191]. Moreno–Castilla et al. [227] uočili su povezanost kapaciteta kserogelova dopiranih EDL azotom sa površinskom koncentracijom N–5, N–6 i N–Q vrstama i pokazali najbolje slaganje u slučaju N–5 grupa, označenih kao pirolski ili piridonski azot. Pored toga, pozitivno naelektrisane N–X funkcionalne grupe takođe imaju pozitivan efekat na kapacitet u vidu poboljšanog prenosa naelektrisanja kroz celokupnu ugljениčnu strukturu [155, 157]. Takođe, dostupnost aktivnih mesta na ivičnim ravnima i sadržaj N–6 azota često su isticani kao razlog ubrzanja kinetike ORR na ugljениčnim materijalima koji sadrže azot [62, 81, 186]. Ispitivanjem uticaja površinskih kiseoničnih grupa na ORR aktivnost, Subramanian et al. [201] pokazali su porast kapacitivne struje i ORR aktivnosti na oksidovanom ugljeniku, ali su je pripisali većem sadržaju N–6 grupa. Istovremeno, Biddinger et al. [56] su

pokazali da ORR aktivnost ugljeničnih vlakana sa ugrađenim azotom, tretiranih HNO₃, neznatno raste, dok je selektivnost ka formiranju vode znatno poboljšana.

Kod ispitivanih uzoraka, XPS analizom je uočeno da HAT primenjen na C-PANI dovodi do transformacije funkcionalnih grupa na površini materijala, dok su merenja fizisorpcije N₂ pokazala smanjenje zapremine mikro i mezo pora tretiranog uzorka, kao i S_{tot}. Stoga, kombinovani efekat redistribucije površinskih azotnih grupa, uvećanje količine površinskog azota, a naročito kiseonika kao posledica HAT, doprinose sposobnosti skladištenja energije kada teksturalne karakteristike omogućavaju lak pristup jonima iz elektrolita koji stupaju u formiranje EDL i/ili pseudofaradejske reakcije. Porast kapaciteta C-PANI.HAT200 kroz redistribuciju funkcionalnih grupa sa azotnim atomom može se razumeti kroz konverziju N-6 i N-Q u N-5 i N-X funkcionalne grupe [227]. Takođe, grupe koje sadrže kiseonik, kao što je -COOH, mogu biti odgovorne za poboljšanu pseudokapacitivnost C-PANI.HAT200 [213]. Dominantna uloga površinskih funkcionalnih grupa je takođe potkrepljena manje izraženim padom kapaciteta sa povećanjem brzine polarizacije, na osnovu čega se zaključuje da površinske funkcionalne grupe određuju kapacitet. U slučaju C-PANI.HAT200, hemisorbovani kiseonik i/ili voda su prisutni u mikroporoznom regionu, na šta ukazuje pojava O1s maksimuma na 534,4 eV. Takve površine koje su bogate kiseonikom (≈9,7 %) poboljšavaju kvašenje površine [213, 228, 229]. Na ovaj način olakšan pristup jona mikroporama i veća iskorišćenost površine mikropora u dubini ugljenične elektrode mogu još više unaprediti kapacitet C-PANI.HAT200.

Objašnjenje izuzetne ORR aktivnosti C-PANI.HAT200 predstavlja veći izazov, pošto se sadržaj piridinskog-N, koji se najčešće smatra odgovornim za visoku ORR aktivnost, smanjuje. Zanimljivo je da su Luo et al. [82] opisali sintezu grafena dopiranog isključivo piridinskim azotom, koji pokazuje 2-elektronsku redukciju kiseonika, a ovakav rezultat je naveo autore da posumnjaju u važnost piridinskih azotnih grupa za visoku ORR aktivnost. Ako je ovaj zaključak tačan, aktivnost za ORR može biti određena N-5 i N-X, kao što je ranije predloženo za pirolske azotne funkcionalne grupe [230]. Ipak, ovo ne može da objasni veću aktivnost ORR koju pokazuje C-PANI.HAT200 u odnosu na C-

PANI. U prethodnom tekstu je takođe pokazano da među tri različita ugljenična materijala izvedena iz PANI najveću aktivnost za ORR pokazuje materijal koji nema N–5 funkcionalne grupe, a ima najviši sadržaj piridinskog azota. Ova, naizgled, neslaganja se mogu rešiti ako se pretpostavi da postoji određeni stepen sinergije između azotnih i kiseoničnih površinskih grupa. U slučaju da se ORR odvija po pseudo-4-elektronskom mehanizmu na ispitivanom tipu ugljeničnog materijala, može se zamisliti mehanizam po kojem azotne grupe predstavljaju pogodna aktivna mesta na kojima se odvija prenos naelektrisanja, dok kiseonične površinske grupe mogu upotpuniti katalitički regenerativni ciklus u kojem se formirani HO_2^- disproporcioniše na OH^- i O_2 . Dodatno, kiseonične funkcionalne grupe mogu osigurati kvašenje površine, što je već pokazano [213, 228, 229]. Bitno je, međutim, naznačiti da je preduslov za ovaj tip sinergije površinska gustina (SD) azotnih i kiseoničnih grupa. Kratko poređenje pokazuje da su površinske gustine N– i O– grupa veće 1,8, odnosno 2,6 puta kod C–PANI.HAT200, u odnosu na one kod C–PANI. Visoke vrednosti SD azotnih i kiseoničnih površinskih grupa mogu, takođe, modifikovati elektronsku strukturu površine na takav način da atomi ugljenika u nanostrukturi postanu aktivni za ORR. Istovremeno, kiseonične grupe mogu služiti kao aktivna mesta za transfer naelektrisanja, kako su predložili Subramanian et al. [201]. Ove pretpostavke objašnjavaju ne samo povećanu aktivnost C–PANI.HAT200 za ORR nego i povećanu selektivnost HNO_3 tretiranog CN_x katalizatora, ispitivanog od strane Biddinger et al. [56], kao i pomenutog grafena dopiranog piridinskim tipom N, kome nedostaju kiseonične grupe [82]. Tip kiseoničnih grupa odgovornih za ovakvo ponašanje još uvek nije poznat.

IV.3. Karbonizovani polianilin kao podloga za PEMFC katalizatore

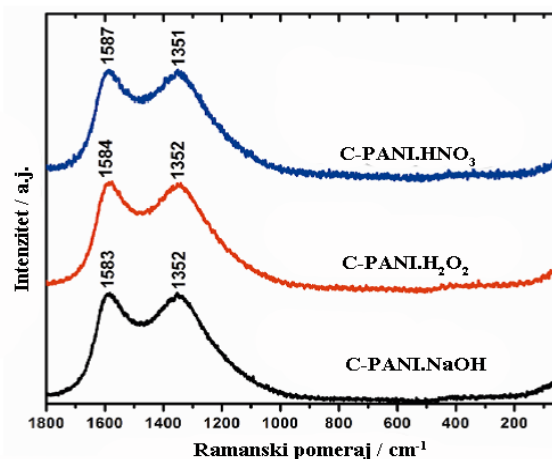
Poznato je da platina predstavlja najbolji monometalni katalizator za elektrodne reakcije redukcije kiseonika i oksidacije etanola u gorivnim ćelijama. Podaci iz literature opisuju načine za smanjenje količine platine u katalizatoru kroz pravljenje legura platine sa dostupnijim metalima [216] i/ili povećanjem realne površine metalne katalitičke komponente deponovanjem na pogodno odabranu podlogu velike površine [231]. S obzirom na to da nosač/podloga utiču na disperziju plemenitog metala, korišćeni su različiti tipovi nanočestičnih ugljenika, uključujući ugljenična nanovlakna [232, 233], ugljenične nanocevi [234], ugljenične nanocevi sa ugrađenim azotom [235], itd. Prema pregledu datom od strane Qiao i Li [236] može se zaključiti da veličina, oblik i uniformna dispergovanost Pt nanočestica (PtNP) na materijalu podloge igraju presudnu ulogu u njihovoj katalitičkoj aktivnosti. Maksimalna masena aktivnost PtNP na podlozi za ORR postignuta je upotrebom čestica sa prečnikom 3–4 nm. Takođe, katalizatori sa srednjom veličinom čestica u navedenom opsegu pružaju najbolje performanse tokom katalitičkih testova [236]. Uočeno je i da kiseli/oksidativni tretman ugljeničnih nanostrukture dovodi do formiranja površinskih funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik, što je prepoznato kao važno za dobijanje visoke disperznosti čestica na katalizatoru [237]. Uprkos činjenici da je ovaj tip tretmana prilagodljiv tipu i većim količinama materijala, kao i da je efikasan, o vezi između količine funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik u ugljeničnoj podlozi i količine vezanog metala još traju debate [237]. Najčešće korišćeni tečni reagensi za oksidativni tretman su HNO_3 , H_2SO_4 , i H_2O_2 [237, 238].

Cilj ovog dela jeste da pokaže uticaj hemijskog tretmana C–PANI, rastvorima NaOH , H_2O_2 i HNO_3 , na srednje dimenzije platinskih čestica nakon njihove depozicije iz vodenog rastvora. Nanodisperzni elektrokatalizatori na bazi platine, označenim sa PtNP/C–PANI.(hemijski agens), ispitani su kao katodnih katalizatora u gorivnoj ćeliji sa provodnom polimernom membranom (PEMFC – proton exchange membrane fuel cell). Poboljšanje performansi PEMFC koje je ostvareno hemijskim tretmanom površine

ugljeničnih materijala povezano je sa funkcionalnim grupama stvorenim na površini C-PANI.

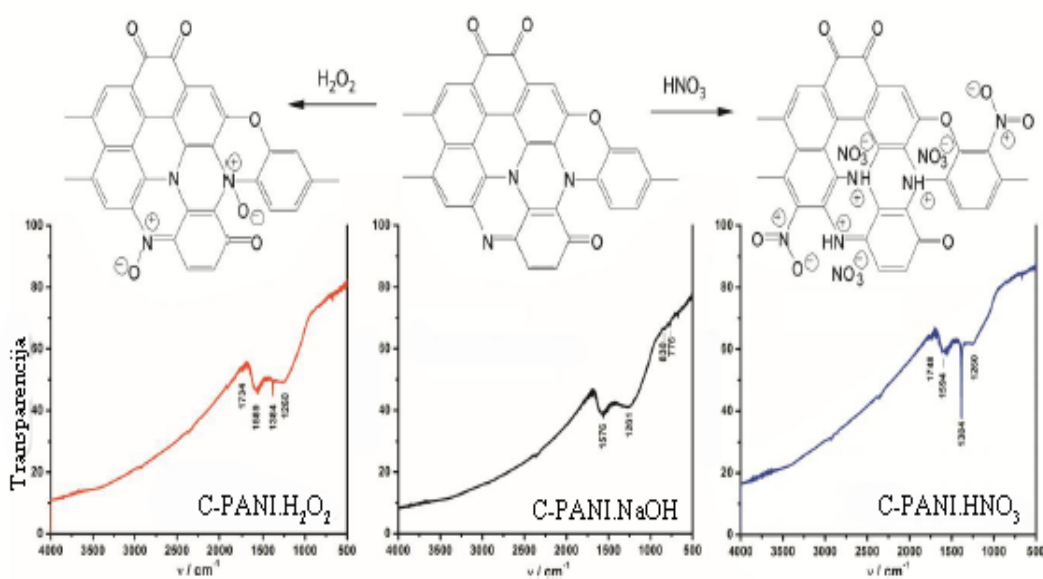
IV.3.1. Uticaj hemijskog tretmana na molekulsku strukturu C-PANI kao katalitičke podloge

Ramanski spektri ispitivanih, hemijski tretiranih C-PANI (slika 48) poseduju dve široke trake sa maksimumima na $\approx 1585 \text{ cm}^{-1}$ (G-traka, uređena struktura slična grafitu) i $\approx 1352 \text{ cm}^{-1}$ (D-traka, neuređene strukture – narušena, manje uređena forma grafita), koje su karakteristične za neuređene ugljenične materijale [167, 176]. Odnosi intenziteta maksimuma I_D/I_G , određeni integracijom površina ispod maksimuma, jesu 3,24, 3,21 i 3,29 za C-PANI.NaOH, C-PANI.H₂O₂ i C-PANI.HNO₃, respektivno. S obzirom na to da je D traka odraz prisustva neuređenosti u sp²-hibridizovanim ugljeničnim sistemima, dobijene vrednosti I_D/I_G ukazuju na znatnu neuređenost u svim ispitanim uzorcima, koja uglavnom potiče od kovalentno vezanih azotnih i kiseoničnih atoma u ugljeničnoj sp² mrežastoj strukturi. Budući da za netretirani C-PANI odnos I_D/I_G ima vrednost 3,48, nove vrednosti ovih odnosa, dobijene nakon hemijskog tretmana, označavaju određeni stepen reorganizacije veza, tj. promenu u molekulskoj strukturi C-PANI.



Slika 48. Ramanski spektri C-PANI tretiranog sa NaOH, H₂O₂ i HNO₃.

FTIR spektar uzorka C-PANI.NaOH sastoji se od dve glavne široke trake sa maksimumima na 1576 cm^{-1} i 1261 cm^{-1} , koje odgovaraju G-traci, odnosno D-traci [167, 176]. Traka na 1576 cm^{-1} pripisana je C=N istežućim modovima pomešanim sa istežućim vibracijama C-C veza u aromatičnom prstenu [176, 239], dok je traka na 1261 cm^{-1} pripisana vibracijama različitih C-N i C-C veza [167, 176]. Uočeno je da se FTIR spektar uzorka C-PANI.NaOH malo razlikuje od FTIR spektra netretiranog C-PANI, što ukazuje na to da tretman NaOH ne dovodi do značajnih promena površinskog sastava ovog materijala. Sa druge strane, FTIR spektri C-PANI.H₂O₂ i C-PANI.HNO₃ (slika 49) razlikuju se od spektra C-PANI.NaOH u dva aspekta: pojavom nove, veoma oštre trake na 1384 cm^{-1} i po pomeraju G-trake prema višim talasnim brojevima, do 1589 cm^{-1} , za C-PANI.H₂O₂, i do 1594 cm^{-1} , za C-PANI.HNO₃, pri čemu je poslednja znatno većeg intenziteta. Traka na 1594 cm^{-1} može se identifikovati kao N⁺-O⁻ istežuća vibracija u strukturnim jedinicama azotnih oksida, simetričnoj istežućoj vibraciji nitratne grupe i vibraciji nitratnog anjona [240, 241].



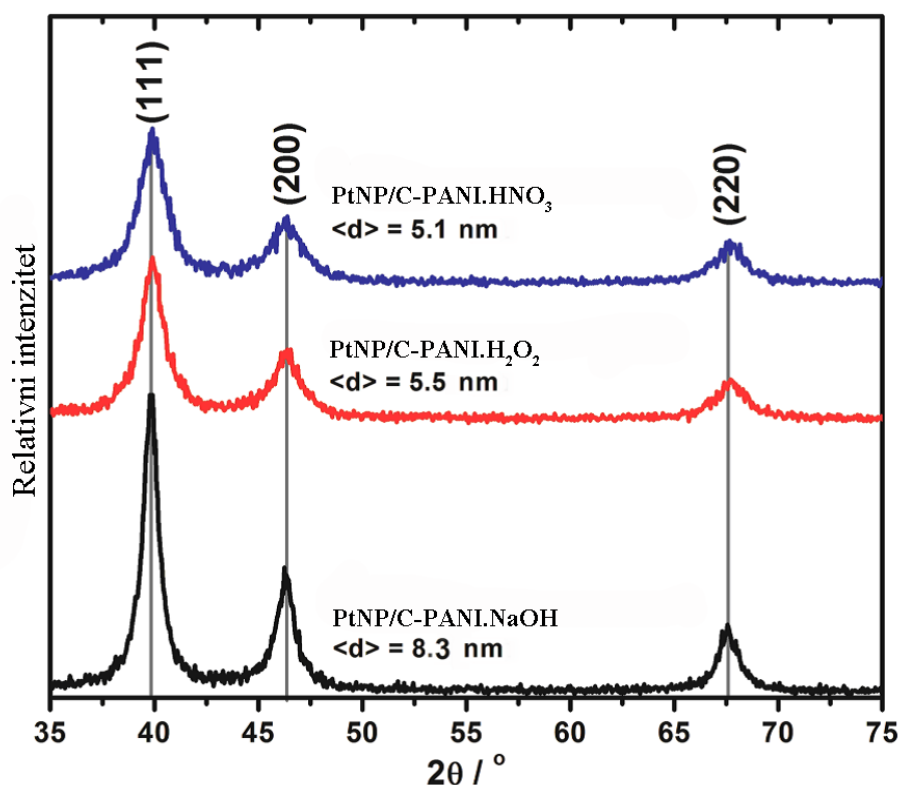
Slika 49. Šema reakcija na površini C-PANI: formiranje N⁺-O⁻ veza u rastvoru H₂O₂ i nitriranje zajedno sa protonacijom u rastvoru HNO₃, sa odgovarajućim FTIR spektrima C-PANI snimljenim nakon hemijskog tretiranja.

Maksimumi malog intenziteta na 1734 cm^{-1} i 1748 cm^{-1} u FTIR spektru C-PANI.H₂O₂, odnosno C-PANI.HNO₃, mogu se pripisati istežanju C=O grupe. Široka

apsorpcija, koja se uočava u FTIR spektrima svih uzoraka, a prostire preko celog opsega od 4000 do 500 cm^{-1} , pripisuje se pobuđivanju provodnih elektrona [167]. Dobijeni rezultati nedvosmisleno potvrđuju inkorporaciju novih funkcionalnih grupa, dobijenih oksidacijom azotnih površinskih funkcionalnih grupa početnog materijala, u slučaju tretmana H_2O_2 . U slučaju tretmana sa HNO_3 uvođenje novih funkcionalnih grupa postignuto je kroz nitriranje aromatičnih prstenova, kao i kroz protonovanje baznih oblika azotovih atoma u početnom C-PANI materijalu.

TGA analiza je pokazala da ne dolazi do gubitaka platine tokom sinteze i potvrdila da je masena frakcija Pt identična u svakom od elektrokatalizatora i iznosi 20 %.

Očekuje se da promene površinskih funkcionalnih grupa C-PANI utiču na broj i distribuciju jezgara nukleacije PtNP i njihovu adheziju na površini tokom sinteze PtNP/C-PANI elektrokatalizatora. XRPD difraktogrami otkrivaju različite veličine PtNP, koje zavise od tipa hemijskog tretmana. Najmanje čestice, srednjeg prečnika 5,1 nm, dobijene su u slučaju PtNP/C-PANI. HNO_3 katalizatora, a najveće čestice, prečnika 8,3 nm, dobijene su u slučaju PtNP/C-PANI. NaOH . Za PtNP/C-PANI. H_2O_2 katalizator, srednja veličina čestica je 5,5 nm (slika 50).



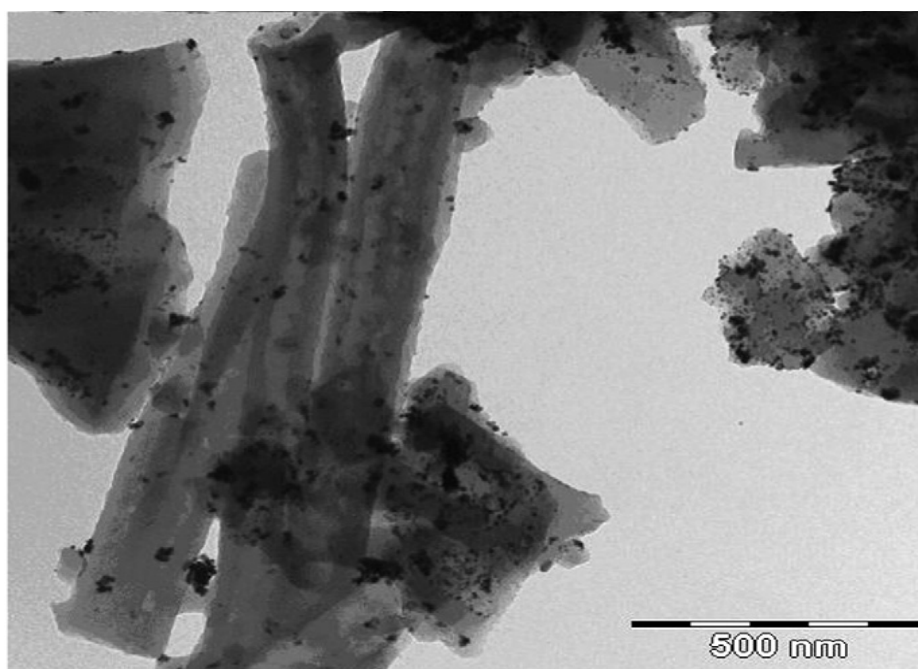
Slika 50. Difraktogrami sintetisatih PtNP/C-PANI.(hemijski agens) elektrokatalizatora (srednja veličina čestica (<d>) je izračunata na osnovu Scherrer-ove jednačine).

Veličina Pt čestica se može dovesti u vezu sa funkcionalizacijom površine, što proističe iz FTIR spektara hemijski tretiranih C-PANI podloga. FTIR i XRPD rezultati ukazuju na to da nove azot-oksidge (N⁺-O⁻) i nitratne grupe, kao i nitratni anjoni, uvedeni tretmanom C-PANI sa H₂O₂ i HNO₃, služe kao dodatna aktivna mesta za nukleaciju Pt tokom procesa sinteze, a to dovodi do bolje disperzije platine na C-PANI podlozi. Disperzija platine preko C-PANI podloga, čije su karakteristike podešene hemijskim tretmanom pre nanošenja, ima značajan uticaj na PEMFC performanse, što je kasnije u tekstu i potvrđeno. Bitno je napomenuti da C-PANI ne pokazuje značajnu aktivnost za ORR u kiselj sredini, služeći dobro kao inertna katalitička podloga, dok u alkalnim rastvorima poseduje i značajnu katalitičku aktivnost za ORR i mogućnost da se ista aktivnost dalje poboljša jednostavnim HAT, kao što je ranije u tekstu već pokazano.

IV.3.2. Elektrokataliza ORR na PtNP/C–PANI.(hemijski agens)

IV.3.2.1. RDE studija katalitičke aktivnosti za ORR

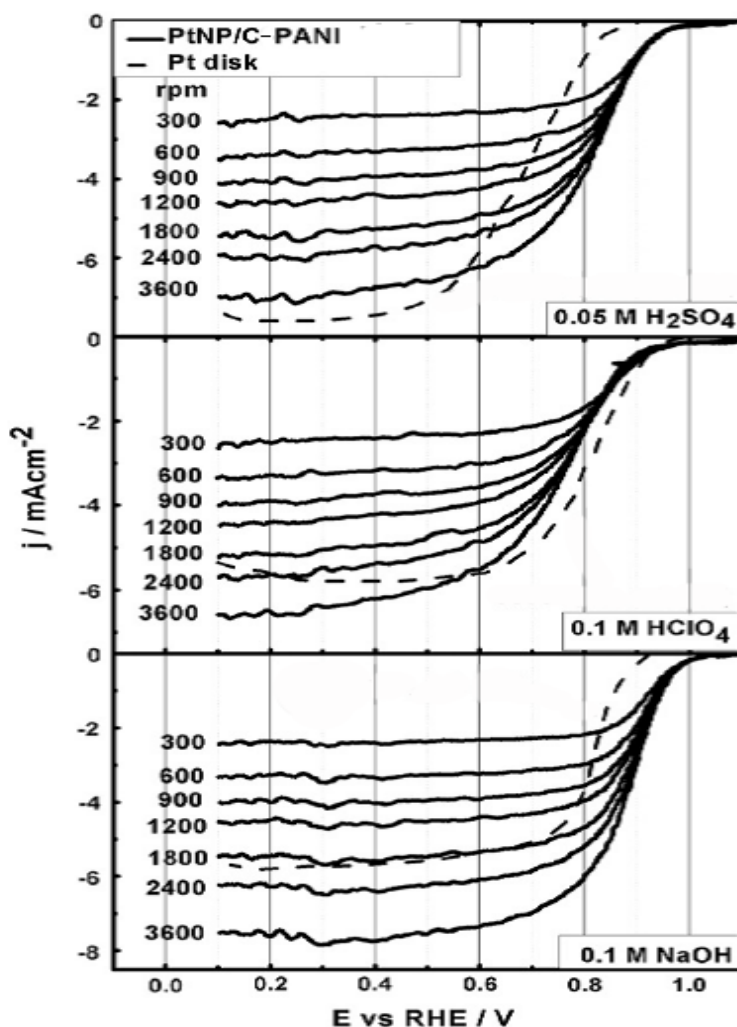
U ovom delu analizirana je elektrokatalitička aktivnost PtNP/C-PANI.NaOH elektrokatalizatora sa srednjom veličinom PtNP od 8,3 nm. Distribucija veličina platinskih nanočestica u PtNP/C–PANI.NaOH nanokompozitu je, pored korišćenja XRPD, određena i pomoću transmisiona elektronske mikroskopije, slika 51. Ista veličina čestica dobijena je i ciklovoltometrijski, integracijom adsorpcionih pikova vodonika deponovanog na potpotencijalima (H_{UPD} ; potencijali veći od 0 V u odnosu na RHE) [242]. Slaganje dobijenih vrednosti za veličinu čestica ukazuje na to da je iskorišćenost Pt u katalitičkom sloju skoro 100 %, što ukazuje na lak pristup reaktanata platinskim nanočesticama u PtNP/C–PANI.NaOH.



Slika 51. TEM mikrografija PtNP/C-PANI elektrokatalizatora.

Kako bi se odredila aktivnost PtNP/C–PANI.NaOH prema ORR, serije RDE eksperimenata su urađene u različitim rastvorima (0,1 M HClO₄, 0,05 M H₂SO₄ i 0,1 M NaOH) zasićenim kiseonikom. Odgovarajuće j–E krive, korigovane na pozadinske struje snimljene u rastvorima zasićenim azotom, prikazane su na slici 52. Izmereni polutalasn

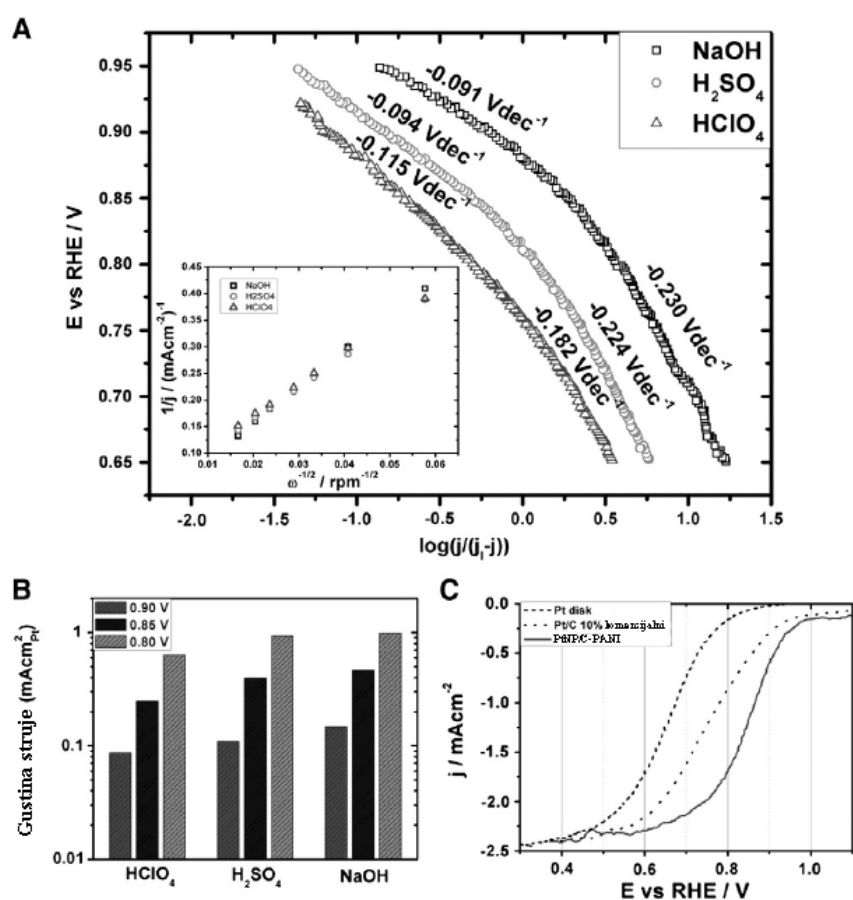
potencijali na $\omega = 1800$ rpm su 0,78 V (0,1 M HClO₄), 0,84 V (0,05 M H₂SO₄) i 0,90 V (0,1 M NaOH) prema RHE, što ukazuje na približno isti stepen elektrokatalitičke aktivnosti PtNP/C-PANI u alkalnim i kiselim rastvorima. Dobijene vrednosti su generalno veće od onih za glatki polikristalni Pt disk [198, 243, 244] (slika 52). Aktivnost u rastvoru HClO₄ je blago umanjena zbog adsorpcije hloridnih nečistoća [245], koje su u rastvoru 0,1 M HClO₄ prisutne u koncentraciji od 10⁻⁵ M, određenih pomoću jonskog hromatografa.



Slika 52. j - E krive za PtNP/C-PANI u kiseonikom zasićenom 0,05 M rastvoru H₂SO₄ (gore), 0,1 M HClO₄ (sredina) i 0,1 M NaOH (dole), snimljene pri naznačenim brzinama rotacije i pri brzini polarizacije od $v = 20$ mV s⁻¹.

Prema Alexeyeva et al. [246], promena Tafelovih nagiba sa potencijalom je posledica zavisnosti pokrivenosti površine Pt oksidnim vrstama sa promenom potencijala. Tafelove krive, korigovane na transfer mase prikazane na slici 53, takođe

potvrđuju takvo ponašanje. U rastvoru HClO_4 određeni su Tafelovi nagibi sa vrednostima $-0,115 \text{ dec}^{-1}$ i $-0,182 \text{ dec}^{-1}$ u regionima niskih i visokih struja, respektivno. Vrednosti Tafelovih nagiba izmerenih za rastvor H_2SO_4 ($-0,094 \text{ dec}^{-1}$ i $-0,224 \text{ dec}^{-1}$) veoma su bliske onima izmerenim za NaOH ($-0,091 \text{ dec}^{-1}$ i $-0,230 \text{ dec}^{-1}$). Slične vrednosti Tafelovih nagiba su publikovane u skorije vreme za više PtNP/CNT elektrokatalizatora [246]. Ovi rezultati pokazuju da bi prvi transfer elektrona trebalo da predstavlja spori stupanj ORR na ispitivanim materijalima. RDE snimci su analizirani pomoću K-L analize (slika 53A). Dostupni podaci iz literature za kinematičku viskoznost, koncentraciju molekuskog kiseonika i koeficijent difuzije u kiselim i alkalnim rastvorima [246] omogućili su procenu broja elektrona koji učestvuju u redukciji po molekulu O_2 . U celom ispitivanom opsegu n ima vrednost ≈ 4 bez obzira na korišćeni elektrolit. Dodatni podaci o elektrokatalitičkoj aktivnosti dobijeni su izračunavanjem specifične aktivnosti definisane kao odnos kinetičke struje na određenom potencijalu i realne površine Pt ($28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) određene iz H_{UPD} (slika 53B). U ispitivanim rastvorima, vrednosti specifične aktivnosti rastu po sledećem redosledu: $\text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{NaOH}$. Najveća aktivnost, pronađena za rastvor NaOH , može se pripisati slabijoj adsorpciji OH^- jona u poređenju sa adsorpcijom sulfatnog i hloridnog, za koje je poznato da usporavaju adsorpciju O_2 [247]. Poređenje merenih gustina strujna ORR sa onima izmerenim za komercijalni Pt/C elektrokatalizator (10% Pt (w/w), Degussa) prikazano je na slici 53C. Budući da je količina Pt podešena tako da bude identična u svim eksperimentima, poboljšana elektrokatalitička aktivnost PtNP/C-PANI je očigledna.



Slika 53. A) Tafelovi dijagrami korigovani na transfer mase za PtNP/C-PANI u O₂ zasićenom 0,05 M rastvoru H₂SO₄, 0,1 M HClO₄ i 0,1 M NaOH, ω=3600 rpm. Koutecky–Levich dijagrami za redukciju O₂ na 0,4 V (region difuzione kontrole). Specifične gustine struja za ORR, izmerene na 0,9 V, 0,85 V i 0,8 V u odnosu na RHE (B) Uporedni dijagram ORR gustina struje na poliranom Pt disku, Pt 10%/C elektrokatalizatoru Degussa i PtNP/C-PANI, snimljene pri 300 rpm u 0,1 M rastvoru HClO₄ (C).

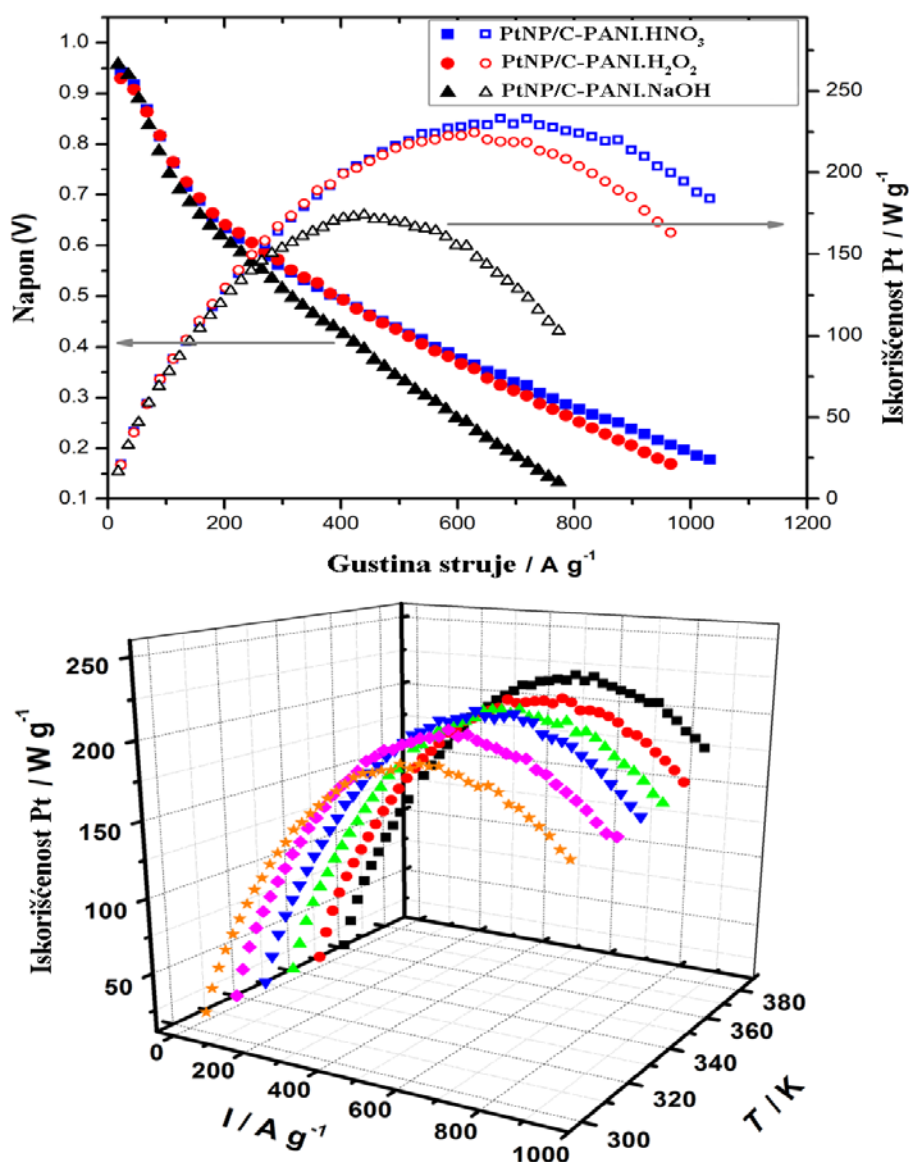
IV.3.3. PEMFC performanse

Dobijeni podaci (slika 54, gore) ukazuju na to da iskorišćenost Pt, izražena kroz gustinu snage pri različitim strujama, postiže maksimum za gorivnu ćeliju sa PtNP/C-PANI.HNO₃ katalizatorom kao katodnim katalitičkim materijalom. Za isti elektrokatalizator, zavisnost iskorišćenosti Pt pri različitim strujama od radne temperature dat je na slici 54, dole kao i tabeli 11. Najbolje performanse PtNP/C-PANI.HNO₃, kao katodnog katalizatora, dobijene su sa najmanjim platinskim česticama, odnosno najvećom specifičnom površinom. Komercijalni Pt/C katalizator je testiran u istoj ćeliji, sa istom količinom aktivnog materijala, dajući maksimalnu iskorišćenost Pt od 174 W g⁻¹. Poređenjem PEMFC performansi dobijenih korišćenjem PtNP/C-

PANI.(hemijski agens) elektrokatalizatora sa onima dobijenim za komercijalni Pt/C katalizator, može se videti da je veća iskorišćenost Pt postignuta korišćenjem svih ispitivanih PtNP/C–PANI katalizatora.

Tabela 11. Poređenje PEMFC PtNP/C–PANI.(hemijski agens) elektrokatalizatora u pogledu iskorišćenosti Pt sa komercijalnim Pt/C katalizatorom (P_{max} – gustina struje na maksimumu krive).

Katodni katalizator	Količina Pt na katodi / mg cm^{-2}	P_{max} / mW cm^{-2}	Iskorišćenost Pt / $\text{W g}^{-1}_{\text{Pt,cathode}}$	Poboljšanje Iskorišćenosti Pt / %
PtNP/C–PANI.NaOH	0.4	38.7	96.8	0.5
PtNP/C–PANI.H ₂ O ₂	0.4	49.8	124.5	29
PtNP/C–PANI.HNO ₃	0.4	51.7	129.3	34
40% Pt/C (Alfa Aesar)	0.8	77.0	96.5	-



Slika 54. Iskorišćenost platine, izražena preko specifične snage (W g^{-1}), i napon u funkciji gustine struje (u A g^{-1}), za tri PEM gorivne ćelije sa PtNP/C-PANI katalizatorima na $T = 353 \text{ K}$; 3D prikaz iskorišćenosti platine u funkciji gustine struje, na različitim temperaturama, za PtNP/C-PANI.HNO₃ na katodi.

Katalizator PtNP/C-PANI.HNO₃ pokazao je iskorišćenost Pt od 233 Wg^{-1} , kada se računa u odnosu na količinu Pt na katodi. U poređenju sa komercijalnim Pt/C katalizatorom, ovo predstavlja povećanje iskorišćenosti platine za 34 %. Ovakvi rezultati se slažu sa prethodnim publikacijama, u kojima su primenjene druge nekonvencionalne podloge za PtNP sa primenom u PEMFC. Na primer, Shao et al. [248] pokazali su da za višeslojne CNTs kao podloge za PtNP gustina struja ima vrednosti od 35 A g^{-1} do 60 A g^{-1} na $0,6 \text{ V}$, u zavisnosti od tretmana podloge koji je prethodio

depoziciji Pt. Srednja veličina prečnika deponovanih čestica je varirala između 2,5 nm i 4 nm, dok je količina materijala iznosila 0,29 mg cm⁻². Može se zaključiti da primena modifikovanih C–PANI kao podloge ima pozitivan uticaj na performanse PEMFC. Ipak, treba imati na umu da dobijene PEMFC performanse ne samo od aktivnosti katalizatora već i od mnogo drugih značajnih faktora, vezanih za samu konstrukciju PEMFC, pripremu MEA i radne uslove.

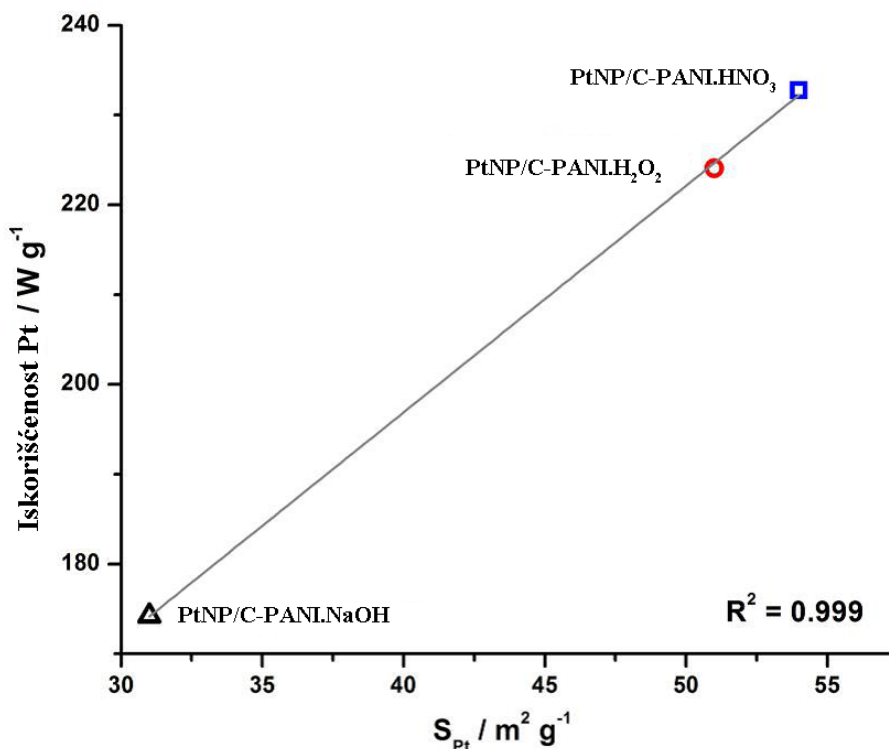
Još jedan bitan zaključak u vezi sa poboljšanjem iskorišćenosti platine nakon hemijskog tretmana podloge PtNP/C–PANI može se izvesti poređenjem specifične površine Pt u ispitanim materijalima i komercijalnom katalizatoru. Komercijalni Pt/C katalizator poseduje sitnije Pt čestice, koje obezbeđuju veću specifičnu površinu Pt, S_{Pt} , u poređenju sa svim ispitivanim materijalima. Specifična površina platine (u jedinicama m² g⁻¹) lako se može odrediti korišćenjem sledeće jednačine:

$$S_{Pt} = 6000 / (<d> \cdot \rho) \quad (24)$$

gde su <d> i ρ srednja veličina čestica u nm i gustina Pt (21,45 g cm⁻³), respektivno. Za ispitivane PtNP/C–PANI katalizatore, određene S_{Pt} vrednosti iznose 34 m² g⁻¹, 51 m² g⁻¹ i 54 m² g⁻¹ za one hemijski tretirane NaOH, H₂O₂ i HNO₃, redom (prema XRD analizi), dok za komercijalni Pt/C katalizator S_{Pt} vrednost iznosi 72 m² g⁻¹, sa veličinom čestica sa optimalnim prečnikom za ORR. Računajući količinu platine na katodi, komercijalni Pt/C katalizator ima 4,2 puta veću površinu platine po kvadratnom centimetru katode u odnosu na PtNP/C–PANI.NaOH katalizator. Bez obzira na činjenicu da PtNP/C–PANI.NaOH, među tri ispitivana PtNP/C–PANI katalizatora, ima najmanju specifičnu površinu Pt, njegova iskorišćenost nije bila manja od one za komercijalni Pt/C katalizator sa $S_{Pt} = 72$ m² g⁻¹. Može se zaključiti da PtNP/C–PANI pokazuju znatno veću katalitičku efikasnost po jedinici mase Pt u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator.

Povećanje katalitičke aktivnosti u slučaju PtNP/C–PANI.(hemijski agens) može se pripisati inherentnoj elektrokatalitičkoj aktivnosti svih materijala na bazi C–PANI prema ORR, kao što je ranije u tekstu opisano. Stoga bi bilo veoma značajno pružiti uvid u ulogu azotnih atoma, ugrađenih u ugljeničnu strukturu, na PtNP/C–PANI katalitički

sistem. Po Zhou et al. [53] postoje tri vrste uticaja ugrađenih azotnih atoma: i) promena mehanizma nukleacije i rasta katalizatora, ii) uticaj ugrađenog N-atoma na promenu vezivanja plemenitog metala za podlogu (anchoring) [249] i iii) promena elektronske strukture površine i reaktivnosti. Ranije u tekstu je pokazana visoka elektrokatalitička aktivnost PtNP/C–PANI.NaOH za ORR, što je potvrdilo pozitivan uticaj prisustva azotnih atoma u katalitičkoj podlozi, a to se može pripisati povećanoj svojstvenoj aktivnosti ostvarenoj kroz promenjenu elektronsku strukturu deponovanih PtNP. Sa druge strane, oksidacija površinskih azotnih grupa dovela je do daljeg poboljšanja disperzije Pt nanočestica na C–PANI podlozi, što se odrazilo na PEMFC performanse. Ipak, u ovom slučaju nema dokaza da modifikacija azotnih funkcionalnih grupa utiče na dalju promenu elektronske strukture i aktivnosti Pt. Ovaj zaključak je podržan direktnom linearnom korelacijom iskorišćenosti Pt i specifične površine Pt (slika 55). Može se smatrati da bi bilo koji uticaj novih funkcionalnih grupa vezanih za modifikaciju elektronske strukture PtNP imao za rezultat devijaciju od ove linearnosti.



Slika 55. Iskorišćenost Pt u funkciji specifične površine Pt procenjene na osnovu jednačine $S_{Pt} = 6000/(\langle d \rangle \cdot \rho)$, gde su $\langle d \rangle$ i ρ srednja veličina čestice u nm i gustina Pt ($21.45 g cm^{-3}$), respektivno. Prava linija predstavlja rezultat najboljeg linearnog fitovanja.

V – Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je elektrokatalitička aktivnost novih ugljениčnih nanostrukturnih elektroprovodnih materijala na bazi PANI za reakciju redukcije kiseonika, kao i njihova mogućnost skladištenja električne energije. Namera je bila da se iskoriste jedinstvene strukturne, površinske i elektronske karakteristike materijala na bazi polianilina u razvoju visokoaktivnih elektrokatalitičkih materijala. Ispitana su svojstva materijala sintetisanih karbonizacijom različito dopiranih PANI prekursora, kako bi se kroz dobijanje materijala sa promenjenim sadržajem piridinskih/kvarternarnih azotnih funkcionalnih grupa i izmenjenom strukturom pora potencijalno dobili multifunkcionalni materijali sa poboljšanim karakteristikama. Pokušano je „krojenje” specifičnih strukturnih, elektronskih i atomskih svojstava hidrotermalnim alkalnim tretmanom kako bi se dobio materijal poboljšanih elektrohemijskih svojstava. Takođe je ispitan uticaj oksidacije površine kao načina da se prilagode svojstva ovog materijala za ulogu podloge u platinskim katalizatorima. Elektrohemijski rezultati su povezani sa detaljnom strukturnom i površinskom karakterizacijom da bi se stekao uvid u faktore koji utiču na aktivnost prema ORR za ovu klasu materijala, kao i uvid u potencijalne pristupe za poboljšanje njihovih elektrokatalitičkih performansi. Rezultati pokazuju opravdanost moguće upotrebe ugljениčnih nanomaterijala sa kovalentno vezanim azotom kao katodnih elektrokatalitičkih materijala za primenu u gorivnim ćelijama, kao i za primenu u superkondenzatorima.

I. Elektrokataliza i skladištenje energije na karbonizovanim polianilinima

U prvom delu teze pokazano je da dopiranje nanostrukturnih protonovanih PANI, pre karbonizacije, sa vodonik-sulfatnim, 3,5-dinitrosalicilatnim i 5-sulfosalicilatnim anjonima, utiče na strukturu pora, hemijsko stanje i površinsku koncentraciju azotnih i kiseoničnih površinskih grupa krajnjih materijala. Pokazano je da ovi faktori imaju za rezultat znatne razlike u elektrokatalitičkom ponašanju ovih materijala prema ORR, pri čemu prividno utrošeni broj elektrona n po molekulu O_2 varira između 2 i skoro 3,7. Značajan pozitivan uticaj količine katalizatora na elektrokatalitičku aktivnost je takođe uočen. Ovaj efekat se ogleda u pomeraju potencijala početka redukcije, broju utrošenih elektrona, kao i ORR struja ka većim vrednostima. Pri količini katalizatora od

250 mg cm⁻², od tri ispitana materijala, C-PANI.SSA, u formi nanotuba/nanoštapića, pokazao je najpozitivniji potencijal početka redukcije od -0,15 V vs. SCE, kao i najveći broj izmenjenih elektrona, 3–3,5 na potencijalima između -0,6 V i -0,8 V. Pri količini katalizatora od 500 mg cm⁻², potencijal početka redukcije istog materijala je pomeren na -0,05 V vs. SCE. Elektrokatalitička aktivnost ispitivanih C-PANI nanomaterijala prema ORR u alkalnoj sredini raste po sledećem redosledu: C-PANI.DNSA < C-PANI < C-PANI.SSA. Uočeno elektrohemijsko ponašanje ispitivanih materijala je objašnjeno kroz pseudo-4-elektronski mehanizam ORR, u kojem O₂ prvo prolazi kroz elektrohemijsku redukciju 2-elektronskim procesom i formira HO₂⁻ intermedijer, koji dalje prolazi kroz hemijsku disproporcijaciju i formira OH⁻ i O₂. Prisustvo mezopora u ispitanim C-PANI nanomaterijalima omogućava odvijanje ORR unutar pora, gde se transfer mase odvija usporeno, pa je samim tim više vremena dostupno da hemijski formirani O₂ prođe kroz ponovni transfer naelektrisanja. Na osnovu predloženog mehanizma ORR na ugljeničnim materijalima, ovo dovodi do povećanja prividno utrošenog broja elektrona po molekulu O₂ u toku ORR. Najbolje performanse izmerene za C-PANI.SSA objašnjene su najvećim udelom mezopora, najvećim sadržajem azota u površini (7,04 at.%) i najvećim udelom piridinskih funkcionalnih grupa u površini. Pokazano je da na ORR performanse, određene pod potenciodinamičkim uslovima, uticaj ima stanje dvojnog električnog sloja ugljeničnih PANI elektroda. Takođe, pokazano je da primena različitih nanostrukturnih soli PANI prekursora tokom sinteze ugljeničnih materijala sa kovalentno vezanim azotom za rezultat može imati znatno različita fizičko-hemijska i elektrokatalitička svojstva. Ova merenja otvaraju nove mogućnosti za pripremu serije ugljeničnih materijala sa kovalentno vezanim azotom, sa izuzetnim karakteristikama za ORR i skladištenje električne energije.

Kao i kod elektrokatalitičkog ponašanja, različitost strukture pora, ukupnog sadržaja azota u površini i struktura funkcionalnih grupa na površini bitno utiču na kapacitivna svojstva ispitivanih karbonizovanih PANI nanomaterijala, C-PANI, C-PANI.DNSA i C-PANI.SSA. Specifični kapacitet dvojnog električnog sloja ispitanih karbonizovanih PANI nanostrukture, merenih u vodenom 6 M rastvoru KOH, opada po sledećem redosledu: C-PANI.SSA > C-PANI > C-PANI.DNSA. Nanocevi/nanoštapići

karbonizovanog PANI 5-sulfosalicilata pokazale su izuzetno visoku vrednost specifičnog kapaciteta od 410 F g^{-1} , pri potenciodinamičkom cikliranju brzinom od 5 mV s^{-1} , i 351 F g^{-1} , pod galvanostatskim uslovima, pri gustini struje od $0,2 \text{ A g}^{-1}$. Pri visokim gustinama struja pražnjenja od 10 A g^{-1} , ovaj materijal je i dalje pokazivao izuzetno visoku vrednost kapaciteta od oko 200 F g^{-1} tokom 5000 ciklusa. Izvanredne performanse C-PANI.SSA rezultat su njegove najveće frakcije azota u površini (7,0 at.%), najvećeg sadržaja piridinskih azotnih grupa (čine 51 % ukupnog površinskog azota u ovom materijalu) i najveće specifične električne provodljivosti ($0,83 \text{ Scm}^{-1}$) u odnosu na preostala dva materijala, ali i pogodnog odnosa mikroporoznosti i mezoporoznosti, i najvećeg sadržaja mezopora. Visoki kapacitet i izuzetna ciklabilnost pri visokim gustinama struja čine ovaj novi mikro/mezoporozni ugljenični nanomaterijal sa kovalentno vezanim azotom odličnim kandidatom za primenu u superkondenzatorima.

II. Hidrotermalni alkalni tretman karbonizovanog polianilina

Karbonizovani nanostrukturni polianilin je podvrgnut niskotemperaturnom hidrotermalnom alkalnom tretmanu (HAT). Dok provodljivost dobijenog materijala, C-PANI.HAT200, nije znatno promenjena nakon tretmana, njegov elementarni sastav i teksturalne karakteristike jesu. Uvođenje novih površinskih funkcionalnih grupa, identifikovanih pomoću XPS analize, unapredilo je kako kapacitivna tako i elektrokatalitička svojstva C-PANI i na taj način je dobijen izuzetan bifunkcionalni materijal. HAT za rezultat ima redukciju sistema pora i obogaćenje površine azotnim, a posebno kiseoničnim funkcionalnim grupama. Izmereni gravimetrijski kapaciteti C-PANI.HAT200 i do 2 puta su veći od odgovarajućih za polazni C-PANI materijal, dok je pad kapaciteta, pri povećanim brzinama cikliranja, smanjen. Najveći specifični kapacitet je izmeren u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i iznosi 433 F g^{-1} pri brzini promene potencijala od 5 mV s^{-1} . Aktivnost novog materijala za ORR, ispitana u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru KOH, za red veličine je veća od onog za C-PANI, dok je potencijal početka redukcije sličan onima koje pokazuju katalizatori na bazi Pt ($\approx -20 \text{ mV vs. SCE}$). Takođe, selektivnost ORR je znatno poboljšana nakon HAT, što se ogleda u povećanom broju elektrona utrošenih po molekulu O_2 . Unapređena ORR aktivnost, u konjunktiji sa

hemijom površine i teksturalnim karakteristikama materijala, daje novi uvid u ulogu površinskih grupa kada treba objasniti aktivnost materijala za ORR. Može se pretpostaviti da postoji sinergija između azotnih i kiseoničnih funkcionalnih grupa koje doprinose visokoj ORR aktivnosti i poboljšanoj selektivnosti ka formiranju vode. Dok azotne funkcionalne grupe pružaju aktivna mesta za odigravanje prenosa naelektrisanja, kiseonične grupe mogu doprineti katalitičkom regenerativnom ciklusu tokom kojeg se HO_2^- razlaže na OH^- i O_2 . Molekul O_2 zatim ulazi u novi proces transfera naelektrisanja, povećavajući time selektivnost ka redukciji kiseonika do vode. Upotrebljeni niskotemperaturni hidrotermalni tretman može biti široko prihvaćen pristup kada je u reč o postsintetičkoj modifikaciji nanougljenika sa kovalentno vezanim azotom u cilju dobijanja novih, naprednih multifunkcionalnih materijala sa izuzetnim performansama.

III. Karbonizovani polianilin kao podloga za Pt katalizatore

Provodni karbonizovani nanostrukturni C-PANI je, nakon hemijskog tretmana sa NaOH, H_2O_2 i HNO_3 , upotrebljen kao azotom-bogata ugljenična podloga za katodni katalizator baziran na PtNP sa primenom u PEMFC. FTIR spektroskopijom je potvrđeno formiranje novih N-oksidnih (N^+-O^-) i nitratnih grupa na površini C-PANI, kao posledica tretmana sa H_2O_2 , odnosno HNO_3 , dok ove grupe nisu uočene nakon tretmana sa NaOH. Uvođenje novih površinskih funkcionalnih grupa koje sadrže azot/kiseonik, za koje se smatra da predstavljaju mesta vezivanja/nukleacije PtNP, postignut je efekat podešavanja veličina PtNP tokom njihove depozicije, a kao posledica, i podešavanje PEMFC performansi. Tretman C-PANI sa HNO_3 , omogućio je dobijanje najmanjih Pt nanočestica (5,1 nm), a shodno tome, i najbolje PEMFC performanse. Ovi rezultati pokazuju direktnu vezu između PEMFC performansi i efektivnosti C-PANI podloge u dispergovanju PtNP, uslovljene modifikacijom površine. Takođe, u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator, unapređenje iskorišćenosti platine izmereno je za svaki od ispitanih PtNP/C-PANI katalizatora. Veliki broj mogućih PANI nanostrukture, koje se mogu prevesti u ugljenične nanostrukture sa kovalentno vezanim azotom, može potencijalno dati veliki broj novih katalitičkih podloga.

VI – Reference

1. Jasinski, R., *Cobalt Phthalocyanine as a Fuel Cell Cathode*. Journal of The Electrochemical Society, 1965. **112**(5): p. 526-528.
2. Lefèvre, M., J.P. Dodelet, and P. Bertrand, *Molecular Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Evidence for the Simultaneous Presence of Two Active Sites in Fe-Based Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(34): p. 8705-8713.
3. Jaouen, F., M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, and M. Cai, *Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(11): p. 5553-5558.
4. Matter, P.H., E. Wang, M. Arias, E.J. Biddinger, and U.S. Ozkan, *Oxygen Reduction Reaction Catalysts Prepared from Acetonitrile Pyrolysis over Alumina-Supported Metal Particles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(37): p. 18374-18384.
5. Lefèvre, M. and J.-P. Dodelet, *Fe-based electrocatalysts made with microporous pristine carbon black supports for the reduction of oxygen in PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(28): p. 8269-8276.
6. Liu, H., Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Désilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, and L.-S. Lussier, *Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes*. Carbon, 2010. **48**(5): p. 1498-1507.
7. Matter, P.H., L. Zhang, and U.S. Ozkan, *The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction*. Journal of Catalysis, 2006. **239**(1): p. 83-96.
8. Biddinger, E.J., D.S. Knapke, D. von Deak, and U.S. Ozkan, *Effect of sulfur as a growth promoter for CN_x nanostructures as PEM and DMFC ORR catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(1–2): p. 72-82.

9. Li, J., M.J. Vergne, E.D. Mowles, W.-H. Zhong, D.M. Hercules, and C.M. Lukehart, *Surface functionalization and characterization of graphitic carbon nanofibers (GCNFs)*. Carbon, 2005. **43**(14): p. 2883-2893.
10. Konyushenko, E.N., J. Stejskal, M. Trchová, J. Hradil, J. Kovářová, J. Prokeš, M. Cieslar, J.-Y. Hwang, K.-H. Chen, and I. Sapurina, *Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline*. Polymer, 2006. **47**(16): p. 5715-5723.
11. Terrones, M., P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.-K. Hsu, H. Terrones, Y.-Q. Zhu, J.P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton, *Carbon Nitride Nanocomposites: Formation of Aligned C_xN_y Nanofibers*. Advanced Materials, 1999. **11**(8): p. 655-658.
12. Choi, H.C., J. Park, and B. Kim, *Distribution and Structure of N Atoms in Multiwalled Carbon Nanotubes Using Variable-Energy X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(10): p. 4333-4340.
13. Hu, J., P. Yang, and C.M. Lieber, *Nitrogen-driven sp³ to sp² transformation in carbon nitride materials*. Physical Review B, 1998. **57**(6): p. R3185-R3188.
14. Droppa Jr, R., P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, and F. Alvarez, *Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **299–302, Part 2**(0): p. 874-879.
15. Rodil, S.E., W.I. Milne, J. Robertson, and L.M. Brown, *Maximized sp³ bonding in carbon nitride phases*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(10): p. 1458-1460.
16. Yuan, D.-s., T.-x. Zhou, S.-l. Zhou, W.-j. Zou, S.-s. Mo, and N.-n. Xia, *Nitrogen-enriched carbon nanowires from the direct carbonization of polyaniline nanowires and its electrochemical properties*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(3): p. 242-246.
17. Janošević, A., I. Pašti, N. Gavrilov, S. Mentus, J. Krstić, M. Mitrić, J. Travas-Sejdic, and G. Ćirić-Marjanović, *Microporous conducting carbonized polyaniline nanorods*:

Synthesis, characterization and electrocatalytic properties. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **152**(0): p. 50-57.

18. Janošević, A., G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, *3,5-Dinitrosalicylic acid-assisted synthesis of self-assembled polyaniline nanorods.* Materials Letters, 2010. **64**(21): p. 2337-2340.

19. Tang, C., Y. Bando, D. Golberg, and F. Xu, *Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide.* Carbon, 2004. **42**(12–13): p. 2625-2633.

20. Kudashov, A.G., A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, Y.V. Shubin, N.F. Yudanov, L.I. Yudanova, V.S. Danilovich, and O.G. Abrosimov, *Influence of Ni-Co Catalyst Composition on Nitrogen Content in Carbon Nanotubes.* The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(26): p. 9048-9053.

21. Yang, Z., Y. Xia, and R. Mokaya, *Aligned N-Doped Carbon Nanotube Bundles Prepared via CVD Using Zeolite Substrates.* Chemistry of Materials, 2005. **17**(17): p. 4502-4508.

22. Dai, H., *Carbon nanotubes: opportunities and challenges.* Surface Science, 2002. **500**(1–3): p. 218-241.

23. Ćirić-Marjanović, G., *Polyaniline nanostructures, in Nanostructured Conductive Polymers*, A. Eftekhari, Editor. 2010, Wiley: London.

24. Stejskal, J., M. Trchová, and I. Sapurina, *Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(6): p. 2347-2354.

25. Yin, J., X. Xia, L. Xiang, and X. Zhao, *Conductivity and polarization of carbonaceous nanotubes derived from polyaniline nanotubes and their electrorheology when dispersed in silicone oil.* Carbon, 2010. **48**(10): p. 2958-2967.

26. Langer, J.J. and S. Golczak, *Highly carbonized polyaniline micro- and nanotubes*. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. **92**(2): p. 330-334.
27. Wu, G., K.L. More, C.M. Johnston, and P. Zelenay, *High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt*. *Science*, 2011. **332**(6028): p. 443-447.
28. Ćirić-Marjanović, G., I. Pašti, N. Gavrilov, A. Janošević, and S. Mentus, *Carbonised polyaniline and polypyrrole: towards advanced nitrogen-containing carbon materials*. *Chemical Papers*, 2013. **67**(8): p. 781-813.
29. Hellgren, N., M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, *Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering*. *Physical Review B*, 1999. **59**(7): p. 5162-5169.
30. Srivastava, D., M. Menon, C. Daraio, S. Jin, B. Sadanadan, and A.M. Rao, *Vacancy-mediated mechanism of nitrogen substitution in carbon nanotubes*. *Physical Review B*, 2004. **69**(15): p. 153414.
31. van Dommele, S., *PhD Thesis*. 2008, University of Utrecht.
32. Ferrari, A.C., J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters*, 2006. **97**(18): p. 187401.
33. Cancado, L.G., K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, and M.A. Pimenta, *General equation for the determination of the crystallite size $L_{[sub a]}$ of nanographite by Raman spectroscopy*. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(16): p. 163106-3.
34. Zhang, C., L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, and Z. Liu, *Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources*. *Advanced Materials*, 2011. **23**(8): p. 1020-1024.

35. Lee, Y.T., N.S. Kim, J. Park, J.B. Han, Y.S. Choi, H. Ryu, and H.J. Lee, *Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C*. Chemical Physics Letters, 2003. **372**(5–6): p. 853-859.
36. Das, A., S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, and A.K. Sood, *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(4): p. 210-215.
37. Roy, N., R. Sengupta, and A.K. Bhowmick, *Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2012. **37**(6): p. 781-819.
38. Zhao, W., C. Song, and P.E. Pehrsson, *Water-Soluble and Optically pH-Sensitive Single-Walled Carbon Nanotubes from Surface Modification*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(42): p. 12418-12419.
39. Rasheed, A., J.Y. Howe, M.D. Dadmun, and P.F. Britt, *The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents*. Carbon, 2007. **45**(5): p. 1072-1080.
40. Raymundo-Piñero, E., D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, and R. Schlögl, *Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin*. Carbon, 2002. **40**(4): p. 597-608.
41. Shao, Y., S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, and Y. Lin, *Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(35): p. 7491-7496.
42. Reddy, A.L.M., A. Srivastava, S.R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, and P.M. Ajayan, *Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application*. ACS Nano, 2010. **4**(11): p. 6337-6342.

43. Li, X., H. Wang, J.T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, and H. Dai, *Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(43): p. 15939-15944.
44. Ewels, C.P. and M. Glerup, *Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005. **5**(9): p. 1345-1363.
45. Sheng, Z.-H., L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, and X.-H. Xia, *Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis*. ACS Nano, 2011. **5**(6): p. 4350-4358.
46. Adzic, R., *Electrocatalysis*, ed. J. Lipkowsky and P.N. Ross. 1998, New York: Wiley-VCH.
47. Gasteiger, H.A., S.S. Kocha, B. Sompalli, and F.T. Wagner, *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **56**(1–2): p. 9-35.
48. Wagner, F.T., B. Lakshmanan, and M.F. Mathias, *Electrochemistry and the Future of the Automobile*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(14): p. 2204-2219.
49. Gewirth, A.A. and M.S. Thorum, *Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**(8): p. 3557-3566.
50. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2001, New York: Wiley.
51. Thorum, M.S., J. Yadav, and A.A. Gewirth, *Oxygen Reduction Activity of a Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-triazole Supported on Carbon Black*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(1): p. 165-167.

52. Qu, L., Y. Liu, J.-B. Baek, and L. Dai, *Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells*. ACS Nano, 2010. **4**(3): p. 1321-1326.
53. Zhou, Y., K. Neyerlin, T.S. Olson, S. Pylypenko, J. Bult, H.N. Dinh, T. Gennett, Z. Shao, and R. O'Hayre, *Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(10): p. 1437-1446.
54. Chen, Z., D. Higgins, and Z. Chen, *Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells*. Carbon, 2010. **48**(11): p. 3057-3065.
55. Maldonado, S., S. Morin, and K.J. Stevenson, *Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping*. Carbon, 2006. **44**(8): p. 1429-1437.
56. Biddinger, E., D. Deak, and U. Ozkan, *Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures as Oxygen-Reduction Catalysts*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(11): p. 1566-1574.
57. Liu, G., X. Li, P. Ganesan, and B.N. Popov, *Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(8): p. 2853-2858.
58. Subramanian, N.P., S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, H. Kim, B.N. Popov, T. Black, and D.A. Chen, *Studies on Co-based catalysts supported on modified carbon substrates for PEMFC cathodes*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 56-63.
59. Wiggins-Camacho, J.D. and K.J. Stevenson, *Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(44): p. 19082-19090.

60. Jaouen, F.d.r. and J.-P. Dodelet, *O₂ Reduction Mechanism on Non-Noble Metal Catalysts for PEM Fuel Cells. Part I: Experimental Rates of O₂ Electroreduction, H₂O₂ Electroreduction, and H₂O₂ Disproportionation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(34): p. 15422-15432.
61. Koslowski, U.I., I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, and P. Bogdanoff, *Nature of the Catalytic Centers of Porphyrin-Based Electrocatalysts for the ORR: A Correlation of Kinetic Current Density with the Site Density of Fe-N₄ Centers*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(39): p. 15356-15366.
62. Kundu, S., T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S.V. Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, and M. Muhler, *Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(32): p. 14302-14310.
63. Sidik, R.A., A.B. Anderson, N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, and B.N. Popov, *O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(4): p. 1787-1793.
64. Wang, P., Z. Wang, L. Jia, and Z. Xiao, *Origin of the catalytic activity of graphite nitride for the electrochemical reduction of oxygen: geometric factors vs. electronic factors*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(15): p. 2730-2740.
65. Ikeda, T., M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, and J.-i. Ozaki, *Carbon Alloy Catalysts: Active Sites for Oxygen Reduction Reaction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(38): p. 14706-14709.
66. Maldonado, S. and K.J. Stevenson, *Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(10): p. 4707-4716.
67. Hu, X., Y. Wu, H. Li, and Z. Zhang, *Adsorption and Activation of O₂ on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(21): p. 9603-9607.

68. Serp, P., M. Corrias, and P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 337-358.
69. Snis, A. and S.F. Matar, *Electronic density of states, 1s core-level shifts, and core ionization energies of graphite, diamond, C₃N₄ phases, and graphitic C₁₁N₄*. Physical Review B, 1999. **60**(15): p. 10855-10863.
70. Kim, H., K. Lee, S.I. Woo, and Y. Jung, *On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(39): p. 17505-17510.
71. Liu, R., D. Wu, X. Feng, and K. Müllen, *Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(14): p. 2565-2569.
72. Lai, L., J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, and R.S. Ruoff, *Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): p. 7936-7942.
73. Kurak, K.A. and A.B. Anderson, *Nitrogen-Treated Graphite and Oxygen Electroreduction on Pyridinic Edge Sites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(16): p. 6730-6734.
74. Byon, H.R., J. Suntivich, and Y. Shao-Horn, *Graphene-Based Non-Noble-Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acid*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(15): p. 3421-3428.
75. Wang, H., T. Maiyalagan, and X. Wang, *Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications*. ACS Catalysis, 2012. **2**(5): p. 781-794.

76. Zhang, L. and Z. Xia, *Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(22): p. 11170-11176.
77. Yu, L., X. Pan, X. Cao, P. Hu, and X. Bao, *Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study*. Journal of Catalysis, 2011. **282**(1): p. 183-190.
78. Groves, M.N., A.S.W. Chan, C. Malardier-Jugroot, and M. Jugroot, *Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping*. Chemical Physics Letters, 2009. **481**(4-6): p. 214-219.
79. Geng, D., H. Liu, Y. Chen, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, *Non-noble metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes with controlled nitrogen contents*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(4): p. 1795-1801.
80. Chen, Z., D. Higgins, and Z. Chen, *Electrocatalytic activity of nitrogen doped carbon nanotubes with different morphologies for oxygen reduction reaction*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(16): p. 4799-4804.
81. Higgins, D., Z. Chen, and Z. Chen, *Nitrogen doped carbon nanotubes synthesized from aliphatic diamines for oxygen reduction reaction*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(3): p. 1570-1575.
82. Luo, Z., S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, and J. Lin, *Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(22): p. 8038-8044.
83. Okamoto, Y., *First-principles molecular dynamics simulation of O₂ reduction on nitrogen-doped carbon*. Applied Surface Science, 2009. **256**(1): p. 335-341.
84. Yang, W., T.-P. Fellingner, and M. Antonietti, *Efficient Metal-Free Oxygen Reduction in Alkaline Medium on High-Surface-Area Mesoporous Nitrogen-Doped*

Carbons Made from Ionic Liquids and Nucleobases. Journal of the American Chemical Society, 2010. **133**(2): p. 206-209.

85. Kinoshita, K., *Carbon, Electrochemical and Physiochemical Properties*. 1988, New York: Wiley Interscience.

86. Knapke, D.S., *Honors Thesis*. 2010, The Ohio State University.

87. Sharma, S. and B.G. Pollet, *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review*. Journal of Power Sources, 2012. **208**(0): p. 96-119.

88. Wang, R., X. Li, H. Li, Q. Wang, H. Wang, W. Wang, J. Kang, Y. Chang, and Z. Lei, *Highly stable and effective Pt/carbon nitride (CN_x) modified SiO₂ electrocatalyst for oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(10): p. 5775-5781.

89. Golikand, A.N., M. Asgari, and E. Lohrasbi, *Study of oxygen reduction reaction kinetics on multi-walled carbon nano-tubes supported Pt–Pd catalysts under various conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(20): p. 13317-13324.

90. Ohyagi, S., T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki, and C. Kaito, *Effects of operating conditions on durability of polymer electrolyte membrane fuel cell Pt cathode catalyst layer*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(8): p. 3743-3749.

91. Wang, B., *Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction*. Journal of Power Sources, 2005. **152**(0): p. 1-15.

92. He, D., C. Zeng, C. Xu, N. Cheng, H. Li, S. Mu, and M. Pan, *Polyaniline-functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts*. Langmuir, 2011. **27**(9): p. 5582-5588.

93. Chen, Y., J. Wang, H. Liu, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, *Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(10): p. 2071-2076.

94. Lepró, X., E. Terrés, Y. Vega-Cantú, F.J. Rodríguez-Macías, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayahsi, M. Endo, M. Torres R, and M. Terrones, *Efficient anchorage of Pt clusters on N-doped carbon nanotubes and their catalytic activity*. Chemical Physics Letters, 2008. **463**(1–3): p. 124-129.
95. Li, X., S. Park, and B.N. Popov, *Highly stable Pt and PtPd hybrid catalysts supported on a nitrogen-modified carbon composite for fuel cell application*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(2): p. 445-452.
96. Saha, M.S., R. Li, X. Sun, and S. Ye, *3-D composite electrodes for high performance PEM fuel cells composed of Pt supported on nitrogen-doped carbon nanotubes grown on carbon paper*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(2): p. 438-441.
97. Jafri, R.I., N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, *Nitrogen-doped multi-walled carbon nanocoils as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(24): p. 8080-8083.
98. Jiang, Y., J. Zhang, Y.-H. Qin, D.-F. Niu, X.-S. Zhang, L. Niu, X.-G. Zhou, T.-H. Lu, and W.-K. Yuan, *Ultrasonic synthesis of nitrogen-doped carbon nanofibers as platinum catalyst support for oxygen reduction*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(22): p. 9356-9360.
99. Guo, Y., J. He, T. Wang, H. Xue, Y. Hu, G. Li, J. Tang, and X. Sun, *Enhanced electrocatalytic activity of platinum supported on nitrogen modified ordered mesoporous carbon*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(22): p. 9299-9307.
100. Toebes, M.L., T. Alexander Nijhuis, J. Hájek, J.H. Bitter, A. Jos van Dillen, D.Y. Murzin, and K.P. de Jong, *Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: Kinetic modeling*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(21): p. 5682-5695.

101. Viswanathan, B., P. Indra Neel, and T.K. Varadarajan, *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*. 2009, Indian Institute of Technology Madras: Chennai.
102. Stoeckli, H.F., *Microporous carbons and their characterization: The present state of the art*. Carbon, 1990. **28**(1): p. 1-6.
103. Yoon, S.-H., S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, and I. Mochida, *KOH activation of carbon nanofibers*. Carbon, 2004. **42**(8-9): p. 1723-1729.
104. Romero-Anaya, A.J., M.A. Lillo-Ródenas, C. Salinas-Martínez de Lecea, and A. Linares-Solano, *Hydrothermal and conventional H₃PO₄ activation of two natural bio-fibers*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3158-3169.
105. Duesberg, G.S., S. Roth, P. Downes, A. Minett, R. Graupner, L. Ley, and N. Nicoloso, *Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Hydrothermal Treatment*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(17): p. 3314-3319.
106. Skubiszewska-Zięba, J., B. Charnas, R. Leboda, P. Staszczuk, P. Kowalczyk, and P. Oleszczuk, *Effect of hydrothermal modification on the porous structure and thermal properties of carbon-silica adsorbents (carbosils)*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **78**(2): p. 486-494.
107. Skubiszewska-Zięba, J., V.V. Sydoruk, V.M. Gun'ko, and R. Leboda, *Hydrothermal modification of carbon adsorbents*. Adsorption, 2011. **17**(6): p. 919-927.
108. Xiang, X., E. Liu, Z. Huang, H. Shen, Y. Tian, C. Xiao, J. Yang, and Z. Mao, *Preparation of activated carbon from polyaniline by zinc chloride activation as supercapacitor electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(11-12): p. 2667-2674.
109. Li, L., E. Liu, Y. Yang, H. Shen, Z. Huang, and X. Xiang, *Nitrogen-containing carbons prepared from polyaniline as anode materials for lithium secondary batteries*. Materials Letters, 2010. **64**(19): p. 2115-2117.

110. Li, L., E. Liu, H. Shen, Y. Yang, Z. Huang, X. Xiang, and Y. Tian, *Charge storage performance of doped carbons prepared from polyaniline for supercapacitors*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(1): p. 175-182.
111. Xiang, X., E. Liu, L. Li, Y. Yang, H. Shen, Z. Huang, and Y. Tian, *Activated carbon prepared from polyaniline base by K₂CO₃ activation for application in supercapacitor electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(3): p. 579-585.
112. Qiu, Y., J. Yu, G. Fang, H. Shi, X. Zhou, and X. Bai, *Synthesis of Carbon/Carbon Core/Shell Nanotubes with a High Specific Surface Area*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **113**(1): p. 61-68.
113. Yan, J., T. Wei, W. Qiao, Z. Fan, L. Zhang, T. Li, and Q. Zhao, *A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(10): p. 1279-1282.
114. Chen, Y., H. Zhu, and Y. Liu, *Preparation of activated rectangular polyaniline-based carbon tubes and their application in hydrogen adsorption*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(18): p. 11738-11745.
115. Chen, L.-F., X.-D. Zhang, H.-W. Liang, M. Kong, Q.-F. Guan, P. Chen, Z.-Y. Wu, and S.-H. Yu, *Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors*. ACS Nano, 2012. **6**(8): p. 7092-7102.
116. Kim, K.-S. and S.-J. Park, *Synthesis of microporous carbon nanotubes by templating method and their high electrochemical performance*. Electrochimica Acta, 2012. **78**(0): p. 147-153.
117. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*. Nature Materials, 2008. **7**(11): p. 845-854.
118. Liu, C., F. Li, L.-P. Ma, and H.-M. Cheng, *Advanced Materials for Energy Storage*. Advanced Materials, 2010. **22**(8): p. E28-E62.

119. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1999, New York: NY: Kluwer Academic.
120. Kötz, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(15–16): p. 2483-2498.
121. Ibrahim, H., A. Ilinca, and J. Perron, *Energy storage systems—Characteristics and comparisons*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008. **12**(5): p. 1221-1250.
122. Zhang, Y., H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, and L. Zhang, *Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(11): p. 4889-4899.
123. Zhang, L.L. and X.S. Zhao, *Carbon-based materials as supercapacitor electrodes*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(9): p. 2520-2531.
124. Burke, A., *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. *Journal of Power Sources*, 2000. **91**(1): p. 37-50.
125. Conway, B.E., V. Birss, and J. Wojtowicz, *The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 1997. **66**(1–2): p. 1-14.
126. Peng, C., S. Zhang, D. Jewell, and G.Z. Chen, *Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors*. *Progress in Natural Science*, 2008. **18**(7): p. 777-788.
127. Conway, B.E. and W.G. Pell, *Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003. **7**(9): p. 637-644.

128. Aida, T., K. Yamada, and M. Morita, *An Advanced Hybrid Electrochemical Capacitor That Uses a Wide Potential Range at the Positive Electrode*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006. **9**(12): p. A534-A536.
129. Simon, P. and A. Burke, *Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more*. *Electrochemical Society Interface*, 2008. **17**(1): p. 38-43.
130. Qu, Q.T., B. Wang, L.C. Yang, Y. Shi, S. Tian, and Y.P. Wu, *Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li₂SO₄, Na₂SO₄ and K₂SO₄ electrolytes*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(10): p. 1652-1655.
131. Endres, F., *Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors*. *ChemPhysChem*, 2002. **3**(2): p. 144-154.
132. Ohno, H. and K. Fukumoto, *Progress in Ionic Liquids for Electrochemical Reaction Matrices*. *Electrochemistry*, 2008. **76**(1): p. 16-23.
133. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2006. **157**(1): p. 11-27.
134. Zhou, S.-y., X.-h. Li, Z.-x. Wang, H.-j. Guo, and W.-j. Peng, *Effect of activated carbon and electrolyte on properties of supercapacitor*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007. **17**(6): p. 1328-1333.
135. Gamby, J., P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, and M. Chesneau, *Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2001. **101**(1): p. 109-116.
136. Raymundo-Piñero, E., K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin, *Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes*. *Carbon*, 2006. **44**(12): p. 2498-2507.

137. Bleda-Martínez, M.J., J.A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials*. Carbon, 2005. **43**(13): p. 2677-2684.
138. Zhang, C.-x., R. Zhang, B.-l. Xing, G. Cheng, Y.-b. Xie, W.-m. Qiao, L. Zhan, X.-y. Liang, and L.-c. Ling, *Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte*. New Carbon Materials, 2010. **25**(2): p. 129-133.
139. Gryglewicz, G., J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, and E. Frackowiak, *Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(5): p. 1197-1206.
140. Wang, L.-h., M. Toyoda, and M. Inagaki, *Dependence of electric double layer capacitance of activated carbons on the types of pores and their surface areas*. New Carbon Materials, 2008. **23**(2): p. 111-115.
141. Centeno, T.A. and F. Stoeckli, *On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(1): p. 314-320.
142. Dash, R.K., A. Nikitin, and Y. Gogotsi, *Microporous carbon derived from boron carbide*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **72**(1-3): p. 203-208.
143. Wang, D.-W., F. Li, M. Liu, G.Q. Lu, and H.-M. Cheng, *3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(2): p. 373-376.
144. Bordjiba, T., M. Mohamedi, and L.H. Dao, *New Class of Carbon-Nanotube Aerogel Electrodes for Electrochemical Power Sources*. Advanced Materials, 2008. **20**(4): p. 815-819.

145. Li, L., H. Song, and X. Chen, *Pore characteristics and electrochemical performance of ordered mesoporous carbons for electric double-layer capacitors*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(26): p. 5715-5720.
146. Xing, W., S.Z. Qiao, R.G. Ding, F. Li, G.Q. Lu, Z.F. Yan, and H.M. Cheng, *Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons*. *Carbon*, 2006. **44**(2): p. 216-224.
147. Chmiola, J., C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(18): p. 3392-3395.
148. Huang, J., B.G. Sumpter, and V. Meunier, *Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(3): p. 520-524.
149. Raymundo-Piñero, E., F. Leroux, and F. Béguin, *A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(14): p. 1877-1882.
150. Kawaguchi, M., A. Itoh, S. Yagi, and H. Oda, *Preparation and characterization of carbonaceous materials containing nitrogen as electrochemical capacitor*. *Journal of Power Sources*, 2007. **172**(1): p. 481-486.
151. Frackowiak, E., G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, and F. Béguin, *Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(11): p. 2209-2214.
152. Kodama, M., J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, and K. Kamegawa, *Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam*. *Carbon*, 2007. **45**(5): p. 1105-1107.
153. Montes-Morán, M.A., D. Suárez, J.A. Menéndez, and E. Fuente, *On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview*. *Carbon*, 2004. **42**(7): p. 1219-1225.

154. Andreas, H.A. and B.E. Conway, *Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(28): p. 6510-6520.
155. Hulicova-Jurcakova, D., M. Seredych, G.Q. Lu, and T.J. Bandosz, *Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors*. *Advanced Functional Materials*, 2009. **19**(3): p. 438-447.
156. Lee, Y.-H., K.-H. Chang, and C.-C. Hu, *Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2013. **227**(0): p. 300-308.
157. Seredych, M., D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, and T.J. Bandosz, *Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance*. *Carbon*, 2008. **46**(11): p. 1475-1488.
158. Li, W., D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, J. Huang, J. Yang, D. Zhao, and Z. Jiang, *Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(4): p. 569-573.
159. Hulicova, D., J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, and M. Kodama, *Supercapacitors Prepared from Melamine-Based Carbon*. *Chemistry of Materials*, 2005. **17**(5): p. 1241-1247.
160. Hulicova, D., M. Kodama, and H. Hatori, *Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors*. *Chemistry of Materials*, 2006. **18**(9): p. 2318-2326.
161. Frackowiak, E., *Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006. **17**: p. 1074-1082.

162. Wang, D.-W., F. Li, L.-C. Yin, X. Lu, Z.-G. Chen, I.R. Gentle, G.Q. Lu, and H.-M. Cheng, *Nitrogen-Doped Carbon Monolith for Alkaline Supercapacitors and Understanding Nitrogen-Induced Redox Transitions*. Chemistry – A European Journal, 2012. **18**(17): p. 5345-5351.
163. Béguin, F., K. Szostak, G. Lota, and E. Frackowiak, *A Self-Supporting Electrode for Supercapacitors Prepared by One-Step Pyrolysis of Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Blends*. Advanced Materials, 2005. **17**(19): p. 2380-2384.
164. Liu, T., T.V. Sreekumar, S. Kumar, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, *SWNT/PAN composite film-based supercapacitors*. Carbon, 2003. **41**(12): p. 2440-2442.
165. Li, L., E. Liu, J. Li, Y. Yang, H. Shen, Z. Huang, X. Xiang, and W. Li, *A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(5): p. 1516-1521.
166. Xiang, X., E. Liu, L. Li, Y. Yang, H. Shen, Z. Huang, and Y. Tian, *Activated carbon prepared from polyaniline base by K_2CO_3 activation for application in supercapacitor electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(3): p. 579-585.
167. Trchová, M., E.N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, and G. Ćirić-Marjanović, *The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(6): p. 929-938.
168. Janošević, A., I. Pašti, N. Gavrilov, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, J. Krstić, and J. Stejskal, *Micro/mesoporous conducting carbonized polyaniline 5-sulfosalicylate nanorods/nanotubes: Synthesis, characterization and electrocatalysis*. Synthetic Metals, 2011. **161**(19–20): p. 2179-2184.
169. Yang, M., B. Cheng, H. Song, and X. Chen, *Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(23): p. 7021-7027.

170. Frackowiak, E. and F. Béguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, 2001. **39**(6): p. 937-950.
171. Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. Vol. 41. 1982, London: Academic Press.
172. Dubinin, M.M., *Progress in Surface and Membrane Science*, ed. D.A. Cadenhead. 1975, New York: Academic Press.
173. Dollimore, D. and G.R. Heal, *An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data*. Journal of Applied Chemistry, 1964. **14**(3): p. 109-114.
174. Horvath, G. and K. Kawazoe, *Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1983. **16**(6): p. 470-475.
175. Lecloux, A. and J.P. Pirard, *The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **70**(2): p. 265-281.
176. Mentus, S., G. Ćirić-Marjanović, M. Trchov, and J. Stejskal, *Conducting carbonized polyaniline nanotubes*. Nanotechnology, 2009. **20**(24).
177. Figlarz, M., F. Fievet, and J. Lagier, *Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process*. 1985.
178. Janssen, G.J.M., E.F. Sitters, and A. Pfrang, *Proton-exchange-membrane fuel cells durability evaluated by load-on/off cycling*. Journal of Power Sources, 2009. **191**(2): p. 501-509.
179. Ticianelli, E.A., C.R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, *Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1988. **135**(9): p. 2209-2214.

180. Chun, K.-Y., H.S. Lee, and C.J. Lee, *Nitrogen doping effects on the structure behavior and the field emission performance of double-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 169-177.
181. Lin, Y.G., Y.K. Hsu, C.T. Wu, S.Y. Chen, K.H. Chen, and L.C. Chen, *Effects of nitrogen-doping on the microstructure, bonding and electrochemical activity of carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2009. 18(2–3): p. 433-437.
182. Maldonado, S. and K.J. Stevenson, *Direct Preparation of Carbon Nanofiber Electrodes via Pyrolysis of Iron(II) Phthalocyanine: Electrocatalytic Aspects for Oxygen Reduction*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. 108(31): p. 11375-11383.
183. Niwa, H., K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J.-i. Ozaki, and S. Miyata, *X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **187**(1): p. 93-97.
184. Niwa, H., M. Kobayashi, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J.-i. Ozaki, S. Miyata, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi, *X-ray photoemission spectroscopy analysis of N-containing carbon-based cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(3): p. 1006-1011.
185. von Deak, D., D. Singh, J.C. King, and U.S. Ozkan, *Use of carbon monoxide and cyanide to probe the active sites on nitrogen-doped carbon catalysts for oxygen reduction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **113–114**(0): p. 126-133.
186. Oh, H.-S., J.-G. Oh, W.H. Lee, H.-J. Kim, and H. Kim, *The influence of the structural properties of carbon on the oxygen reduction reaction of nitrogen modified carbon based catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(14): p. 8181-8186.

187. Vazquez-Arenas, J., D. Higgins, Z. Chen, M. Fowler, and Z. Chen, *Mechanistic analysis of highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction*. Journal of Power Sources, 2012. **205**(0): p. 215-221.
188. Ni, S., Z. Li, and J. Yang, *Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping*. Nanoscale, 2012. **4**(4): p. 1184-1189.
189. Rao, C.V., C.R. Cabrera, and Y. Ishikawa, *In Search of the Active Site in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(18): p. 2622-2627.
190. Yue, Z.R., W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, and C.U. Pittman Jr, *Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers*. Carbon, 1999. **37**(11): p. 1785-1796.
191. Pels, J.R., F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, and K.M. Thomas, *Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1641-1653.
192. Pietrzak, R., *XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal*. Fuel, 2009. **88**(10): p. 1871-1877.
193. Li, W., D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, G. Wang, Z. Jiang, and D. Zhao, *Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte*. Carbon, 2007. **45**(9): p. 1757-1763.
194. Bertóti, I., I. Mohai, M. Mohai, and J. Szépvölgyi, *Surface modification of multi-wall carbon nanotubes by nitrogen attachment*. Diamond and Related Materials, 2011. **20**(7): p. 965-968.
195. Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A. Haul, W.L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, 1985. **57**: p. 603.

196. Kaneko, K., *Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts*. Journal of Membrane Science, 1994. **96**(1–2): p. 59-89.
197. Bystrzejewski, M., M.H. Rummeli, T. Gemming, H. Lange, and A. Huczko, *Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles*. New Carbon Materials, 2010. **25**(1): p. 1-8.
198. Stamenković, V., T.J. Schmidt, P.N. Ross, and N.M. Marković, *Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **554–555**(0): p. 191-199.
199. Alexeyeva, N., E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, and K. Tammeveski, *Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. **648**(2): p. 169-175.
200. Kruusenberg, I., J. Leis, M. Arulepp, and K. Tammeveski, *Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(7): p. 1269-1277.
201. Subramanian, N.P., X. Li, V. Nallathambi, S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, G. Wu, J.-W. Lee, and B.N. Popov, *Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **188**(1): p. 38-44.
202. Bonakdarpour, A., M. Lefevre, R. Yang, F. Jaouen, T. Dahn, J.-P. Dodelet, and J.R. Dahn, *Impact of Loading in RRDE Experiments on Fe–N–C Catalysts: Two- or Four-Electron Oxygen Reduction?* Electrochemical and Solid-State Letters, 2008. **11**(6): p. B105-B108.
203. Shao, Y., J. Sui, G. Yin, and Y. Gao, *Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **79**(1): p. 89-99.

204. Panchakarla, L.S., A. Govindaraj, and C.N.R. Rao, *Nitrogen- and Boron-Doped Double-Walled Carbon Nanotubes*. ACS Nano, 2007. **1**(5): p. 494-500.
205. Strelko, V.V., N.T. Kartel, I.N. Dukhno, V.S. Kuts, R.B. Clarkson, and B.M. Odintsov, *Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry*. Surface Science, 2004. **548**(1–3): p. 281-290.
206. Wiggins-Camacho, J.D. and K.J. Stevenson, *Mechanistic Discussion of the Oxygen Reduction Reaction at Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(40): p. 20002-20010.
207. Hulicova-Jurcakova, D., M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z.H. Zhu, and G.Q. Lu, *Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(11): p. 1800-1809.
208. Jurewicz, K., E. Frackowiak, and F. Béguin, *Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials*. Appl. Phys. A, 2009. **78**(7): p. 981-987.
209. Chmiola, J., G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P.L. Taberna, *Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer*. Science, 2006. **313**(5794): p. 1760-1763.
210. Chmiola, J., C. Largeot, P.L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory*. Angewandte Chemie - International Edition, 2008. **47**(18): p. 3392-3395.
211. Largeot, C., C. Portet, J. Chmiola, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, *Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(9): p. 2730-2731.
212. Xia, K., Q. Gao, J. Jiang, and J. Hu, *Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials*. Carbon, 2008. **46**(13): p. 1718-1726.

213. Inagaki, M., H. Konno, and O. Tanaike, *Carbon materials for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(24): p. 7880-7903.
214. Rufford, T.E., D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G.Q. Lu, *Empirical analysis of the contributions of mesopores and micropores to the double-layer capacitance of carbons*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(44): p. 19335-19343.
215. Frackowiak, E., K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, *Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(15): p. 2421-2423.
216. Stamenkovic, V.R., B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, and N.M. Marković, *Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability*. Science, 2007. **315**(5811): p. 493-497.
217. Strmcnik, D., K. Kodama, D. Van Der Vliet, J. Greeley, V.R. Stamenkovic, and N.M. Marković, *The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum*. Nature Chemistry, 2009. **1**(6): p. 466-472.
218. Matos, J., M. Labady, A. Albornoz, J. Laine, and J.L. Brito, *Catalytic effect of KOH on textural changes of carbon macro-networks by physical activation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **228**(1-2): p. 189-194.
219. Xu, B., F. Wu, Y. Su, G. Cao, S. Chen, Z. Zhou, and Y. Yang, *Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: Balance between porosity and conductivity*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(26): p. 7730-7735.
220. Raymundo-Piñero, E., P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and F. Béguin, *KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation*. Carbon, 2005. **43**(4): p. 786-795.
221. Ji, Y., T. Li, L. Zhu, X. Wang, and Q. Lin, *Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation*. Applied Surface Science, 2007. **254**(2): p. 506-512.

222. Milczarek, G., A. Ciszewski, and I. Stepniak, *Oxygen-doped activated carbon fiber cloth as electrode material for electrochemical capacitor*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(18): p. 7882-7885.
223. Pamula, E. and P.G. Rouxhet, *Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibres*. Carbon, 2003. **41**(10): p. 1905-1915.
224. Biniak, S., G. Szymański, J. Siedlewski, and A. Świątkowski, *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*. Carbon, 1997. **35**(12): p. 1799-1810.
225. Batich, C.D. and D.S. Donald, *X-ray photoelectron spectroscopy of nitroso compounds: relative ionicity of the closed and open forms*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(10): p. 2758-2761.
226. Kelemen, S.R., M.L. Gorbaty, and P.J. Kwiatek, *Quantification of Nitrogen Forms in Argonne Premium Coals*. Energy & Fuels, 1994. **8**(4): p. 896-906.
227. Moreno-Castilla, C., M.B. Dawidziuk, F. Carrasco-Marín, and E. Morallón, *Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3324-3332.
228. Hsieh, C.-T. and H. Teng, *Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics*. Carbon, 2002. **40**(5): p. 667-674.
229. Bleda-Martínez, M.J., D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials*. Carbon, 2006. **44**(13): p. 2642-2651.
230. Qiu, Y., J. Yu, T. Shi, X. Zhou, X. Bai, and J.Y. Huang, *Nitrogen-doped ultrathin carbon nanofibers derived from electrospinning: Large-scale production, unique structure, and application as electrocatalysts for oxygen reduction*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(23): p. 9862-9867.

231. Chan, K.-Y., J. Ding, J. Ren, S. Cheng, and K.Y. Tsang, *Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(4): p. 505-516.
232. Alcaide, F., G. Álvarez, O. Miguel, M.J. Lázaro, R. Moliner, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, E. Herrero, and A. Aldaz, *Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(5): p. 1081-1084.
233. Sebastián, D., A.G. Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi, and A.S. Aricò, *Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **115–116**(0): p. 269-275.
234. He, D., S. Mu, and M. Pan, *Improved carbon nanotube supported Pt nanocatalysts with lyophilization*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(5): p. 4699-4703.
235. Maiyalagan, T., B. Viswanathan, and U.V. Varadaraju, *Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt – Alternate anodes for fuel cell applications*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(9): p. 905-912.
236. Qiao, Y. and C.M. Li, *Nanostructured catalysts in fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(12): p. 4027-4036.
237. Carmo, M., M. Linardi, and J.G. Rocha Poco, *H₂O₂ treated carbon black as electrocatalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(21): p. 6289-6297.
238. Špitalský, Z., C.A. Krontiras, S.N. Georga, and C. Galiotis, *Effect of oxidation treatment of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electrical properties of their epoxy composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(6–7): p. 778-783.

239. Maiyalagan, T. and B. Viswanathan, *Template synthesis and characterization of well-aligned nitrogen containing carbon nanotubes*. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. **93**(2–3): p. 291-295.
240. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 2001, New York: Wiley.
241. Bellamy, L., *The infra-red spectra of complex molecules*. 1956, New York: John Wiley & Sons Inc.
242. Mentus, S.V., *Electrochemical response of a composite Pt/TiO₂ layer formed potentiodynamically on titanium surfaces*. *Electrochimica Acta*, 2005. **50**(18): p. 3609-3615.
243. Damjanovic, A., M.A. Genshaw, and J.O.M. Bockris, *The Role of Hydrogen Peroxide in Oxygen Reduction at Platinum in H₂SO₄ Solution*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967. **114**(5): p. 466-472.
244. Tammeveski, K., M. Arulepp, T. Tenno, C. Ferrater, and J. Claret, *Oxygen electroreduction on titanium-supported thin Pt films in alkaline solution*. *Electrochimica Acta*, 1997. **42**(19): p. 2961-2967.
245. Stamenković, V. and N.M. Marković, *Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing copper ions*. *Langmuir*, 2001. **17**(8): p. 2388-2394.
246. Alexeyeva, N., K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullón, and J.M. Feliu, *Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(3): p. 794-803.
247. Arenz, M., T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, and N.M. Markovic, *The Oxygen Reduction Reaction on Thin Palladium Films Supported on a Pt(111) Electrode*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(36): p. 9813-9819.

248. Shao, Y., G. Yin, J. Wang, Y. Gao, and P. Shi, *Multi-walled carbon nanotubes based Pt electrodes prepared with in situ ion exchange method for oxygen reduction*. *Journal of Power Sources*, 2006. **161**(1): p. 47-53.

249. Pylypenko, S., A. Borisevich, K.L. More, A.R. Corpuz, T. Holme, A.A. Dameron, T.S. Olson, H.N. Dinh, T. Gennett, and R. O'Hayre, *Nitrogen: unraveling the secret to stable carbon-supported Pt-alloy electrocatalysts*. *Energy & Environmental Science*, 2013.

VII – PRILOG

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja M₂₁

1. N. Gavrilov, M. Dašić-Tomić, I. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, S. Mentus, „Carbonized polyaniline nanotubes/nanosheets-supported Pt nanoparticles: Synthesis, characterization and electrocatalysis“, *Materials Letters*, 65 (2011) 962–965.
2. N. Gavrilov, Milica Vujković, Igor A. Pašti, Gordana Ćirić-Marjanović, Slavko V. Mentus, "Enhancement of electrocatalytic properties of carbonized polyaniline nanoparticles upon a hydrothermal treatment in alkaline medium", *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9197–202
3. N. Gavrilov, I. Pašti, M. Vujković, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, S. Mentus, „High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline“, *Carbon* 50 (2012) 3915–27.
4. N. Gavrilov, I. Pašti, Miodrag Mitrić, J. Travas-Sejdić, G. Ćirić-Marjanović, S. V. Mentus, „Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on polyaniline-derived nitrogen-doped carbon nanoparticle surfaces in alkaline media“, *Journal of Power Sources*, 220 (2012) 306-16.
5. M. Vujković, N. Gavrilov, I. Pašti, J. Krstić, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, S. Mentus, „Superior capacitive and electrocatalytic properties of carbonized nanostructured polyaniline upon a low-temperature hydrothermal treatment“, *Carbon*, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.100

Rad u istaknutom časopisu međunarodnog značaja M₂₂

1. N. Gavrilov, I. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, V. Nikolić, M. Marčeta Kaninski, Š. Miljanić, S. Mentus, „Nanodispersed Platinum on Chemically Treated Nanostructured Carbonized Polyaniline as a New PEMFC Catalysts”, International Journal of Electrochemical Science, 7 (2012) 6666 – 76.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃

1. N. Gavrilov i I. Pašti, „Influence of oxidation treatment of carbonized pani Nanotubes/nanosheets support on the effectiveness of platinum nanoparticle electrocatalyst”, Book of Abstracts Physical Chemistry 2010, (2010) 277-9.

Rad saopšten na medjunarodnom naučnom skupu štampan kao izvod M₃₄

1. N. Gavrilov, I. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, S. Mentus, „Platinum nanoparticles on carbonized PANI nanotubes as electrocatalyst for oxygen reduction reaction”, Second regional symposium on electrochemistry, Book of Abstracts, 95
2. A. Janošević, I. Pašti, N. Gavrilov, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, Micro/mesoporous conducting carbonized polyaniline 5-sulfosalicylate 1-D nanostructures for efficient oxygen reduction electrocatalysis, 75th Prague Meeting on Macromolecules-Conducting Polymers, 10-14 July, Prague

VIII – Biografija autora

Nemanja Gavrilov rođen je u Beogradu 1981. godine. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2000/2001., diplomirao je sa prosečnom ocenom 9.17 i ocenom 10 na diplomskom ispitu. Diplomski rad pod nazivom „Struktura atoma“ je odbranio oktobra 2005. godine.

Školske 2005/2006. godine upisao je magistarske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, a školske 2006/2007. godine upisao je doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju. Od novembra 2006. godine zaposlen je kao istraživač-pripravnik na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, a od januara 2007. kao saradnik u nastavi pa zatim kao asistent na Fakultetu za fizičku hemiju. Tokom studija bio je stipendista opštine Kikinda i Ministarstva prosvete Republike Srbije. Nosilac je godišnje nagrade Srpskog hemijskog društva kao i nagrade za najbolju usmenu prezentaciju na IV kongresa Srpskog društva za mikroskopiju.

Gavrilov Nemanja je držao vežbe na predmetima: Hemijska termodinamika, Uvod u laboratorijski rad i Fizička hemija (za student biohemije Hemijskog fakulteta). U saradnji sa predmetnim nastavnikom učestvovao je u postavljanju jedne nove vežbe na kursu Hemijska termodinamika. Učestvovao je u izradi nekoliko diplomskih radova.

Odlukom Veća naučnih oblasti prirodnih nauka, na sednici održanoj 15. Novembra 2012. godine, a na zahtev Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, data joj je saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom: *Primena karbonizovanih nanostrukturnih polianilina u elektrokatalizi i skladištenju električne energije*, mentora Igora Paštija, docenta Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Autor je dvanaest naučnih radova u međunarodnim časopisima i jednog u domaćem časopisu, učestvovao je na međunarodnim naučnim skupovima sa više saopštenih radova, kao i na domaćim naučnim skupovima.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Немања Гаврилов

број уписа 2006/313

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена карбонизованих наноструктурних полианилина у електрокатализи и
складиштењу електричне енергије

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

Потпис докторанда

У Београду, 21.07.2013.

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Немања Гаврилов

Број уписа 2006/313

Студијски програм докторских студија физичке хемије (академских)

Наслов рада Примена карбонизованих наноструктурних полианилина у електрокатализи
и складиштењу електричне енергије

Ментор доцент др Игор Пашти

Потписани Немања Гаврилов

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 21.07.2013.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Примена карбонизованих наноструктурних полианилина у електрокатализи и складиштењу електричне енергије која је моје ауторско дело.

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 21.07.2013.
