



Εθνικό Μετσόβιο
Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Χημικών Επιστημών

Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση και Μελέτη Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του
Γραφενίου για Εφαρμογές στον Τομέα Αποθήκευσης
Ενέργειας – Υπερπυκνωτές

Σιόζιος Κωνσταντίνος

Επιβλέπων Καθηγητής: Κορδάτος Κωνσταντίνος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

Στον παππού μου Πάτερ Κωνσταντίνο Τσιλιχρήστο

Πρόλογος

Εν έτει 2018, 10 χρόνια μετά το ξέσπασμα της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης, η ελληνική οικονομία δείχνει σημάδια παροδικής ανάκαμψης η οποία όμως δεν οφείλεται σε μία αλλαγή στο μοντέλο παραγωγής της χώρας αλλά σε αλληπάλληλες επιβολές φόρων στα λαϊκά νοικοκυριά, σε διαρκή υποτίμηση της εργατικής δύναμης και σε διαρκή εκποίηση του εγχώριου φυσικού πλούτου. Η εν λόγω τακτική κίνηση από πλευράς Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) και ελληνικού κράτους δεν απαντά στα στρατηγικά ζητήματα αναδιάρθρωσης της εγχώριας παραγωγής παρά μόνο παρατείνει τη συνεχή δανειοληψία με την παράλληλη τροφοδότηση συμφερόντων, τα οποία παρασιτούν σε βάρος της κοινωνικής πλειοψηφίας. Η εν λόγω κατάσταση σε συνδυασμό με την κλιματική αλλαγή και το φαινόμενο του θερμοκηπίου θα περίμενε κανείς πως θα έδινε την απαραίτητη κατεύθυνση ώστε μία πληθώρα εταιρειών να κατευθυνθούν εντός Ε.Ε. προς την επένδυση στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Και όντως έχει τεθεί σα στόχος από την Ε.Ε. να μειωθούν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 20% σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 και το 20% της ενέργειας να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέχρι το 2020.^[1] Κι όμως εν Ελλάδα, η λεγόμενη παραγωγική ανασυγκρότηση θα στηριχτεί εν πολλοίς στις νέες εξορύξεις πετρελαίου στις περιοχές του Πρίνου, του Πατραϊκού κόλπου, του Κατάκολου, στα Ιωάννινα, στην Κέρκυρα και στο Κυπαρισσιακό Κόλπο με στόχο την εξαγωγή 2,2 δισ. βαρέλια πετρελαίου.^[2] Αρκετές από τις εν λόγω περιοχές είναι κατοικημένες ενώ χάρη στο εκπληκτικό φυσικό τοπίο τους στηρίζονται οι τοπικές κοινωνίες και οι οικονομίες τους. Υπό αυτό το πρίσμα δημιουργείται η ανάγκη για αλλαγή κατεύθυνσης με επίγνωση ότι η Ελλάδα αποτελεί χώρα υψηλού ηλιακού δυναμικού και η ΔΕΗ Ανανεώσιμες αξιοποιεί την ενέργεια του ήλιου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των 8 Φωτοβολταϊκών Πάρκων ενώ το Μάιο του 2017 ήταν η πρώτη σε αιολική παραγωγή πανευρωπαϊκά καθώς με 23 GWh κάλυψε το 20% της ζήτησης για ηλεκτρισμό.^{[3],[4]}

Σε αυτό το πλαίσιο επομένως λήφθηκε η απόφαση ώστε η εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας να αφορά την αποθήκευση ενέργειας και πιο συγκεκριμένα στον τομέα των υπερπυκνωτών. Οι υπερπυκνωτές είναι αποθηκευτικές συσκευές με πολύ μεγάλη χωρητικότητα και χαμηλή εσωτερική αντίσταση και είναι ικανές να αποθηκεύουν και να εφοδιάζουν ενεργειακά σε σχετικά υψηλότερους ρυθμούς συγκρινόμενοι με άλλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όπως οι μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου και οι συμβατικοί διηλεκτρικοί πυκνωτές. Οι εφαρμογές τους στους τομείς της αποθήκευσης ηλιακής και αιολικής ενέργειας, της βιομηχανίας μηχανών, της μεταφοράς και της φορητής ηλεκτρονικής που απαιτούν στιγμιαία ισχύ τους χρήζουν ως ιδανικά ερευνητικά πρότζεκτ, τα οποία θα έχουν ως στόχο τη βελτίωση των δυνατοτήτων τους. Ωστόσο, πρέπει να γίνει κατανοητό πως η επίλυση του προβλήματος που διατυπώθηκε στην αρχή δε θα έρθει με τη βελτίωση των υπερπυκνωτών καθώς αυτοί αποτελούν μία μικρή λίθο στο ζήτημα της οικοδόμησης μίας άλλης παραγωγής που θα βασίζεται στις λαϊκές ανάγκες, εν αντιθέσει με τις γενικόλογες θεωρίες παραγωγικής ανασυγκρότησης που δε θίγουν ζητήματα νομής και ιδιοκτησίας των μέσων παραγωγής. Ακόμη κι αν οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας παρουσιάζονται ως πανάκεια στο περιβαλλοντικό ζήτημα, πολλές φορές παρατίθενται αντιδιαμετρικά προς τις ανάγκες της τοπικής κοινωνίας (π.χ. τα αιολικά πάρκα στα Άγραφα που απαιτούν την αποψίλωση μεγάλης έκτασης δασών και εξαιτίας τους ξέσπασε θύελλα αντιδράσεων από τους ντόπιους). Γι' αυτό και η μόνη βιώσιμη λύση για το ζήτημα του περιβάλλοντος και της ενέργειας έγκειται στο βέλτιστο συνδυασμό των απαραίτητων πόρων βάσει των αναγκών των πολλών έναντι των "θέλω" των λίγων.

Περίληψη

Οι υπερπυκνωτές, γνωστοί και ως ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, θεωρούνται ως ένα από τα πιο σημαντικά αντικείμενα μελέτης που αφορούν τον ηλεκτρισμό και την ενεργειακή αποθήκευση. Τα κυρία στοιχεία τους περιλαμβάνουν τα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη και το διαχωριστή. Αποθηκεύουν ενέργεια με νανοσκοπικό διαχωρισμό φορτίου στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου. Επίσης προσφέρουν γρήγορους ρυθμούς φόρτισης και αποφόρτισης. Έχουν διακεκριμένα πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών πυκνωτών και αυτά περιλαμβάνουν τις ικανότητες υψηλής ισχύος, τη μεγάλη διάρκεια, το μεγάλο εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας, το χαμηλό βάρος, την ευέλικτη συσκευασία και τη χαμηλού κόστους συντήρηση. Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός πετυχημένου υψηλής απόδοσης υπερπυκνωτή χρησιμοποιώντας ιδιότητες που προκύπτουν συνδυάζοντας υλικά δηλαδή, συνδυασμός υλικών που έχουν ως βάση τον άνθρακα, μεταλλικά νανοσωματίδια και αγώγιμα πολυμερή, περιλαμβάνοντας το οξείδιο του γραφενίου (GO), τα νανοσωματίδια χαλκού και αργύρου και την ενισχυμένη πολυανιλίνη (PANI) με 4-δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό οξύ (DBSA). Μελετήθηκε η ειδική χωρητικότητα του κάθε υλικού για να διαπιστωθεί ποιο υλικό αποδίδει την καλύτερη. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία στο οξείδιο του γραφενίου αποτέθηκαν νανοσωματίδια χαλκού και αργύρου με ενισχυμένη πολυανιλίνη με αγκιστρωμένο 4-δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό οξύ για το σχηματισμό νανοσωματιδίων. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου μελετήθηκαν με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας η οποία αποκάλυψε πως εμφανίζει εξαιρετική συμπεριφορά ως πυκνωτής. Τα σύνθετα δοκιμάστηκαν για εφαρμογή ως επιβεβαιωμένα υλικά υπερπυκνωτή μέσω της ποτενσιοστατικής – γαλβανοστατικής σταθερού ρεύματος φόρτισης/αποφόρτισης και η ειδική τους χωρητικότητα ορίστηκε στα 192,8 F/g και στα 206,4 F/g για το GO/Cu/DBSA-PANI και το GO/Ag/DBSA-PANI αντιστοίχως. Τα συγκεκριμένα υλικά επιδεικνύουν καλές δομικές, μηχανικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες για εφαρμογές ως υλικά υπερπυκνωτών.

Abstract

Supercapacitors, also known as electrochemical capacitors, are considered as one of the most important subjects concerning electricity or energy storage. The main components include the electrode, the electrolyte and the separator. They store energy by nanoscopic charge separation at the electrochemical interface concerning an electrolyte and an electrode. They also offer fast charging and discharging rates. They have distinguished advantages over conventional capacitors and these include high power capabilities, long life, a wide thermal operating range, low weight, flexible packaging and low maintenance. The main objective of this thesis was to develop an effective high performance using properties of the combined materials i.e. a combination of carbon-based materials, metal nanoparticles and conducting polymer, including graphene oxide (GO), copper and silver nanoparticles and DBSA doped polyaniline. Specific capacitance of each material was examined to verify which material gives the best capacitance. In this work, graphene oxide was supported with copper and silver nanoparticles anchored DBSA doped polyaniline to form nanocomposites. Electrochemical properties of GO were characterized by the method of cyclic voltammetry which revealed that GO shows an ideally capacitive behavior. The composites were tested for application as assertable supercapacitor materials making by the potentiostatic-galvanostatic constant current charge/discharge and specific capacitances were determined as 192.8 F/g and 206.4 F/g which corresponds to GO/Cu/DBSA-PANI and GO/Ag/DBSA-PANI, respectively. The materials show good structural, mechanical and electronic properties for application as supercapacitor materials.

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. καθώς παρά τις όποιες αντιξοότητες αντιμετωπίζει, κατορθώνει να παρέχει τα αναγκαία για την υλική υποστήριξη των εργαστηρίων και ως εκ τούτου για την εκπόνηση των διπλωματικών εργασιών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Κ. Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, την ενασχόληση του, την ανιδιοτελή προσφορά του, τη σε βάθος γνώση του θέματος αλλά και την ευθυμία του, συστατικά που βοήθησαν στην πραγμάτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στη Διαδάκτορα Α. Ντζιούνη για τη διαρκή ενασχόληση και τις χρήσιμες συμβουλές της πάνω σε όλη την έκταση της διπλωματικής εργασίας και καθ' όλη τη διάρκεια της.

Οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στον Υποψήφιο Διδάκτορα Ν. Αδαμόπουλο για την προσφορά του με πληροφορίες που αφορούν τη χημεία που αναπτύσσεται γύρω από το GO.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Διδάκτορα Ν. Dywili για τη συμβολή της στη μελέτη της σύνθεσης των νανοσωματιδίων, στα αρχικά στάδια της διπλωματικής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για την ευγενική παροχή του απαραίτητου εργαστηριακού εξοπλισμού αλλά και το εργαστηριακό του προσωπικό, παράγοντες χωρίς τους οποίους θα ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί απρόσκοπτα τόσο η σύνθεση όσο και η περαιτέρω μελέτη των σύνθετων νανοσωματιδίων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το εργαστήριο SensorLab του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστήμιο Δυτικού Κέιπ Τάουν για την πολύτιμη και καθοριστική μελέτη των ιδιοτήτων των τελικών δειγμάτων όσον αφορά την ικανότητά τους να χαρακτηριστούν ως υπερπυκνωτές.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
Περίληψη.....	2
Abstract	3
Ευχαριστίες.....	4
Περιεχόμενα.....	5
Κατάλογος Διαγραμμάτων	7
Κατάλογος Πινάκων	8
Κατάλογος Εικόνων	9
Συνοτομογραφίες	10
Σκοπός	11
Κεφάλαιο I. Θεωρητικό Μέρος	12
1. Εισαγωγικές Σημειώσεις	12
1.1. Υπερπυκνωτές – Ορισμός.....	12
1.2. Υλικά για Ηλεκτρόδια Υπερπυκνωτών	17
2. Αναλυτική Περιγραφή των Μηχανισμών Αποθήκευσης Ενέργειας και των Αντιδραστηρίων	19
2.1. Μηχανισμοί Αποθήκευσης Ενέργειας.....	19
2.2. Υλικά Ηλεκτροδίων.....	23
2.3. Σύνθεση των Υλικών των Ηλεκτροδίων.....	29
2.4. Ηλεκτρολύτες για Υπερπυκνωτές.....	30
Κεφάλαιο II. Πειραματικό Μέρος	32
1. Μετατροπή του Γραφίτη σε Οξειδίο του Γραφενίου (GO)	32
2. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Οξειδίου του Γραφενίου	33
3. Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου – Χαλκού (GO – Cu) και Οξειδίου του Γραφενίου – Αργύρου (GO – Ag).....	34
3.1. Υδροθερμική Μέθοδος	34
3.2. Ηλεκτροστατική Αυτοσυναρμολόγηση	34
4. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων (GO–Cu και GO–Ag)	35
5. Σύνθεση Νανοςύνθετων με Αγκιστρωμένο DBSA και Προσθετική PANI και Μελέτη τους ως Υπερπυκνωτές.....	36
5.1. Σύνθεση Νανοςύνθετων με Ενισχυμένη PANI μέσω DBSA	36
5.2. Κατασκευή του Υλικού των Ηλεκτροδίων	37
5.3. Κατασκευή του Κελιού του Υπερπυκνωτή	38

6. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Νανοςύνθετων με Αγκιστρωμένο DBSA και Προσθετική PANI	38
Κεφάλαιο III. Αποτελέσματα	40
1. Αποτελέσματα Ανάλυσης GO	40
1.1. Ανάλυση Μεγέθους Σωματιδίων GO	40
1.2. Μορφολογικές Ιδιότητες του GO	41
1.3. Οπτικές Ιδιότητες του GO.....	42
1.4. Δομικές Ιδιότητες του GO	44
1.5. Εσωτερικές Δομικές Ιδιότητες του GO	44
1.6. Κρυσταλλικές Ιδιότητες του GO	45
1.7. Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες του GO	46
2. Αποτελέσματα Ανάλυσης Νανοσυνθέτων GO-Cu και GO-Ag	48
2.1. Ανάλυση Μεγέθους Σωματιδίων των Νανοσυνθέτων GO-Cu και GO-Ag.....	48
2.2. Μορφολογικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag	51
2.3. Δομικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag.....	52
2.4. Εσωτερικές Δομικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag	53
2.5. Μελέτη της Στοιχειακής Σύνθεσης των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag	55
2.6. Κρυσταλλικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag.....	56
3. Αποτελέσματα Ανάλυσης των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI	59
3.1. Δομική Ανάλυση των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI	59
3.2. Στοιχειακή Σύσταση των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI.....	60
3.3. Δομικές Ιδιότητες των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI.....	61
3.4. Ηλεκτροχημικές Μελέτες των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI.....	62
Κεφάλαιο IV. Συμπεράσματα	65
1. Θεωρητικά Συμπεράσματα	65
2. Συμπεράσματα για το GO	65
3. Συμπεράσματα για τα GO – Cu και GO – Ag	66
4. Συμπεράσματα για τα GO/Cu/DBSA – PANI και GO/ Ag/DBSA – PANI.....	67
Κεφάλαιο V. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	68
Βιβλιογραφία	69

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1.2. Φάσμα EDS του GO	41
Διάγραμμα 1.4.1. Φάσμα FTIR του GO	44
Διάγραμμα 1.5.1. Φάσμα Raman του GO	45
Διάγραμμα 1.6.1 Φάσμα XRD του GO.....	45
Διάγραμμα 1.7.1.1. Διάγραμμα Κυκλικής Βολταμμετρίας του GO με ταχύτητα σκαναρίσματος τα 5, 20, 50, 70 και 100 mV/s.....	46
Διάγραμμα 1.7.1.2. Διάγραμμα Κυκλικής Βολταμμετρίας του GO με ταχύτητα σκαναρίσματος 50 mV/s	46
Διάγραμμα 1.7.1.3. Καμπύλη Βαθμονόμησης της Κυκλικής Βολταμμετρίας του GO	47
Διάγραμμα 1.7.2.1. Κυκλική Διαδρομή Τάσης – Χρόνου του GO με Εύρος Τάσης από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H ₂ SO ₄ στα 50 A/g	48
Διάγραμμα 2.3.1. FTIR Φάσμα GO – Cu	52
Διάγραμμα 2.3.2. FTIR Φάσμα GO – Ag	53
Διάγραμμα 2.4.1. Φάσμα Raman GO - Cu	54
Διάγραμμα 2.4.2. Φάσμα Raman GO – Ag.....	54
Διάγραμμα 2.4.3. Φάσμα Raman GO.....	55
Διάγραμμα 2.5.1. Φάσμα XRF του GO - Cu	56
Διάγραμμα 2.5.2. Φάσμα XRF του GO – Ag	56
Διάγραμμα 2.6.1. Διάγραμμα XRD του GO – Cu	57
Διάγραμμα 2.6.2. Διάγραμμα XRD του GO – Ag	57
Διάγραμμα 2.6.3. Διάγραμμα XRD του GO	58
Διάγραμμα 3.3.1. EDS μικρογράφημα GO/Cu/DBSA-PANI	60
Διάγραμμα 3.3.2. EDS μικρογράφημα GO/Ag/DBSA-PANI	61
Διάγραμμα 3.4.1. Διάγραμμα FTIR του GO/Cu/DBSA-PANI.....	61
Διάγραμμα 3.4.2. Διάγραμμα FTIR του GO/Ag/DBSA-PANI.....	62
Διάγραμμα 3.5.1. Κυκλική Διαδρομή Τάσης – Χρόνου του GO/Cu/DBSA-PANI με Εύρος Τάσης από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H ₂ SO ₄ στα 50 A/g.	63
Διάγραμμα 3.5.2. Κυκλική Διαδρομή Τάσης – Χρόνου του GO/Ag/DBSA-PANI με Εύρος Τάσης από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H ₂ SO ₄ στα 50 A/g.	63

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1.1. Συγκριτικός Πίνακας των Επιλεγμένων Τεχνολογιών Αποθήκευσης Ενέργειας, από ένα Συμβατικό Πυκνωτή Μέχρι μία Μπαταρία.....	14
Πίνακας 1.1.2. Συγκριτικός Πίνακας των Ιδιοτήτων των Μπαταριών και των Υπερπυκνωτών	14
Πίνακας 2.2.1. Πίνακας Ιδιοτήτων Υλικών Ηλεκτροδίου	24

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1.1. Σχήμα του Ragone	13
Εικόνα 1.1.2. Αναπαράσταση Διαγράμματος ενός Συμβατικού Πυκνωτή με Διηλεκτρικό	15
Εικόνα 1.1.3. Τυπική Εφαρμογή Υπερπυκνωτή σε Υβριδικό Αυτοκίνητο Συνδυαστικά με Μπαταρία.....	17
Εικόνα 2.1.1. Διάγραμμα Κατηγοριοποίησης Υπερπυκνωτών.....	19
Εικόνα 2.1.1.1. Σχηματικό Διάγραμμα Συμμετρικού Υπερπυκνωτή.....	20
Εικόνα 2.1.1.2. Σχήμα μίας Ηλεκτρικής Διπλής Στρώσης.....	21
Εικόνα 2.1.2.1. Σχηματική Αναπαράσταση του Ψευδοπυκνωτή.....	22
Εικόνα 2.1.2.2. Σχηματική Αναπαράσταση ενός Υβριδικού Πυκνωτή.....	22
Εικόνα 2.2.1.1. Απεικόνιση της Στοιβάξης των Φύλλων του Γραφενίου σε Δομή Στρώσεων	26
Εικόνα 2.3.1.1. Σχηματική Απεικόνιση της Σύνθεσης του GO	29
Εικόνα II.1. Πλάνο Σύνθεσης του προς Μελέτη Υλικού	32
Εικόνα 5.3.1. Ποιοτική Απεικόνιση της Συνδεσμολογίας της Μηχανής Δοκιμών BTS8 – 3 με το Ηλεκτρολυτικό Κελί	38
Εικόνα III.1.1.1. HR – TEM μικρογράφημα GO.....	40
Εικόνα III.1.2.1. HR – SEM μικρογράφημα GO στα 2μm.....	42
Εικόνα III.1.3.1. UV – Vis Φάσμα GO 20, 40, 60, 80 και 100 μL στην περιοχή των 200 – 800 nm σε απιονισμένο νερό.....	43
Εικόνα III.2.1.1α. HR – TEM μικρογραφήματα του GO – Cu (Μεγεθύνσεις στα 0,2 μm, 50, 10 και 2 nm)	49
Εικόνα III.2.1.1β. HR – TEM μικρογράφημα του GO – Cu (10 nm) με στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.....	49
Εικόνα III.2.1.2α. HR – TEM μικρογράφημα του GO – Ag (10 nm) με στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.....	50
Εικόνα III.2.1.2β. HR – TEM μικρογράφημα του GO – Ag (10 nm) με στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.....	50
Εικόνα III.2.2.1. HR – SEM μικρογραφήματα GO –Cu (στο 1 μm και στα 100 nm).....	51
Εικόνα III.2.2.2. HR – SEM μικρογράφημα GO –Ag (στο 1 μm και στα 100 nm).....	52
Εικόνα III.3.1.1. HR – TEM μικρογράφημα του GO/Cu/DBSA-PANI (μεγέθυνση στα 10nm)..	59
Εικόνα III.3.1.2. HR – TEM μικρογράφημα του GO/Ag/DBSA-PANI (μεγέθυνση στα 10nm)..	59

Συντομογραφίες

CV: Cyclic Voltammetry (Κυκλική Βολταμμετρία)
DBSA: Δωδεκυλο Βενζολοσουλφονικό Οξύ
EDLC: Electrochemical Double Layer Capacitors (Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές Διπλής Στρώσης)
IHM: Improved Hummers Method (Βελτιωμένη Μέθοδος Hummers)
EDS: Energy Dispersive Spectroscopy (Φασματομετρία Ενέργειας Διασποράς)
FTIR: Fourier Transform Infra-red (Φασματομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier)
GO: Graphene Oxide (Οξειδίο του Γραφενίου)
GO – Ag: Νανοϋβριδικό Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου – Αργύρου
GO – Cu: Νανοϋβριδικό Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου – Χαλκού
GO/Ag/DBSA – PANI: Νανοϋβριδικό Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου – Αργύρου με πολυανιλίνη ενισχυμένη με αγκιστρωμένο Δωδεκυλο Βενζολοσουλφονικό Οξύ
GO/Cu/DBSA – PANI: Νανοϋβριδικό Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου – Χαλκού με πολυανιλίνη ενισχυμένη με αγκιστρωμένο Δωδεκυλο Βενζολοσουλφονικό Οξύ
HRSEM: High Resolution Scanning Electron Microscopy (Υψηλής Ανάλυσης – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης)
HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy (Υψηλής Ανάλυσης – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Μετάδοσης)
PANI: Πολυανιλίνη
XRD: X-ray Diffraction (Ανάλυση με Περίθλαση Ακτινών Χ)
XRF: X-ray Fluorescence (Ανάλυση με Φθορισμό Ακτινών Χ)
UV-Vis: Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους – Ορατής Ακτινοβολίας)

Λέξεις – Κλειδιά

Οξειδίο του Γραφενίου

Υπερπυκνωτής

Ειδική Χωρητικότητα

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη και ανάπτυξη υλικών για την κατασκευή ηλεκτροδίων προς χρήση σε υβριδικούς υπερπυκνωτές με στόχο τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και της χωρητικότητας τους.

Κεφάλαιο I. Θεωρητικό Μέρος

Στην παρούσα φάση της διπλωματικής εργασίας γίνεται προσπάθεια αιτιολόγησης, από θεωρητικής πλευράς, της χρησιμότητας των υπερπυκνωτών. Κρίσιμο δεδομένο για τη χρησιμότητά τους αποτελεί το εύρος των εφαρμογών τους οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια της διπλωματικής εργασίας.

Εν συνεχεία παρατίθεται η αιτιολόγηση της επιλογής των GO – Cu και GO – Ag ως προς μελέτη υλικά υπερπυκνωτών έναντι άλλων μέσω παράθεσης των ιδιοτήτων του άνθρακα, του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου (GO). Επίσης ακολουθεί και η επιχειρηματολογία που αφορά την απόθεση των μεταλλικών στοιχείων, του χαλκού και του αργύρου, στην επιφάνεια του GO. Τέλος, αιτιολογείται η απόθεση της ενισχυμένης πολυανιλίνης (PANI) με αγκιστρωμένο δωδεκυλο βενζολοσουλφονικό οξύ (DBSA) στην επιφάνεια του νανοςύνθετου υλικού.

Με λίγα λόγια επιχειρείται ένα πέρασμα από τις καθημερινές εφαρμογές και τη μακροσκοπική προσέγγιση στον ιδιαίτερο μικρόκοσμο του GO κι έπειτα η επιστροφή στους υπερπυκνωτές και στη δυνατότητα βελτιστοποίησης τους μέσω αυτού του κύκλου.

1. Εισαγωγικές Σημειώσεις

1.1. Υπερπυκνωτές – Ορισμός

Οι υπερπυκνωτές είναι μηχανές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας την οποία αποθηκεύουν και αποφορτίζουν στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Οι διαδικασίες της αποθήκευσης και της φόρτισης ενέργειας συμβαίνουν μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου. Είναι αποθηκευτικές συσκευές με πολύ μεγάλη χωρητικότητα και χαμηλή εσωτερική αντίσταση και είναι ικανές να αποθηκεύουν και να εφοδιάζουν ενέργεια σε σχετικά υψηλότερους ρυθμούς συγκρινόμενοι με άλλες συσκευές αποθήκευσης όπως οι μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου και οι συμβατικοί διηλεκτρικοί πυκνωτές. Αυτή τους η ικανότητα εκπορεύεται από το γεγονός του απλού διαχωρισμού του φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, φαινόμενο που αποτελεί μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου. Το οποίο με τη σειρά του οφείλεται στα αποθηκευμένα χημικά αποθέματα ενέργειας που περιλαμβάνονται σε ένα απλό διαχωρισμό φορτίου στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη.^[5] Οι ηλεκτρολύτες έχουν προσελκύσει αρκετή προσοχή εξαιτίας των μεγάλων δυνατοτήτων της εφαρμογής αλλά και της εξέλιξης τους σε ηλεκτρικές συσκευές, εφεδρείες μπαταρίας κινητών (back – up), φορητούς υπολογιστές, ραδιόφωνα, ψηφιακές κάμερες, έξυπνα κινητά κλπ, εφεδρεία ισχύος για εφαρμογές UPS και σε άλλες συσκευές με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Σύμφωνα με το μηχανισμό αποθήκευσης ενέργειας, οι υπερπυκνωτές χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

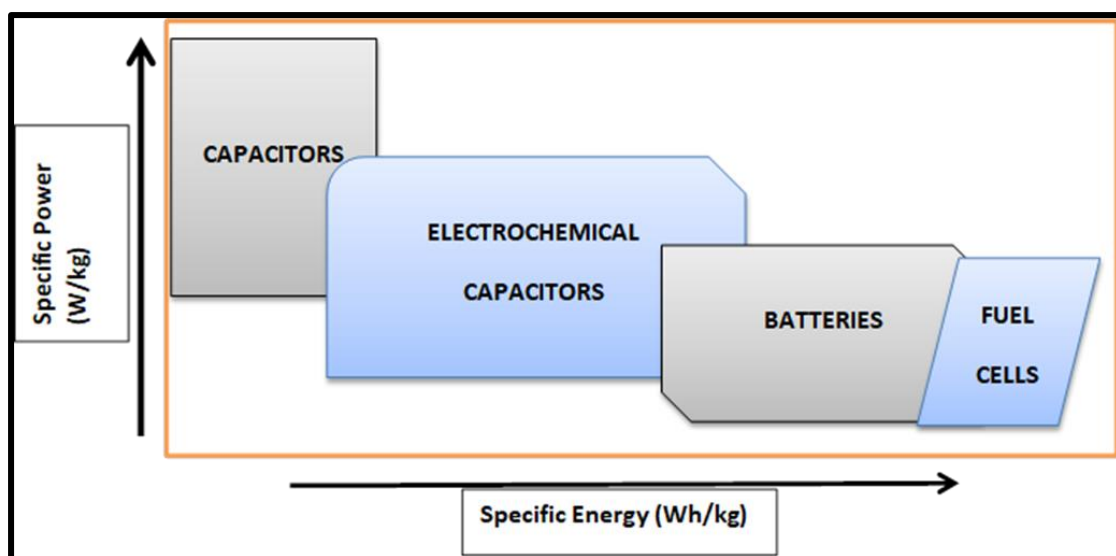
1. **Ηλεκτρικούς Πυκνωτές Διπλής Στρώσης (EDLC)** που χρησιμοποιούν υλικά βασισμένα στον άνθρακα
2. **Ψευδο – Πυκνωτές Faraday** που χρησιμοποιούν μεταλλικά οξείδια και/ή αγώγιμα πολυμερή
3. **Υβριδικούς Πυκνωτές** που χρησιμοποιούν και υλικά βασισμένα στον άνθρακα και μεταλλικά οξείδια και/ή αγώγιμα πολυμερή^[6]

Κάθε κατηγορία χαρακτηρίζεται από το μοναδικό μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου. Στους EDLC η ενεργειακή αποθήκευση είναι ηλεκτροστατικής φύσης και είναι αποτέλεσμα του διαχωρισμού των ηλεκτρονικών και ιοντικών φορτίσεων που συμβαίνουν στην

εγκάρσια διεπιφάνεια της διπλής στρώσης των ηλεκτροδίων του υπερπυκνωτή. Δεν υφίσταται μεταφορά φορτίου εγκάρσια της διπλής επιφάνειας και το φορτίο μεταφέρεται κυρίως στην επιφάνεια ή σε όγκους κοντά στην επιφάνεια του στερεού υλικού του ηλεκτροδίου. Στους ψευδοπυκνωτές, οι αντιδράσεις Faraday συμβαίνουν ταχέως σε περιορισμένη έκταση από πεπερασμένη ποσότητα του ενεργού υλικού ή στη διαθέσιμη επιφάνεια και η χωρητικότητα προκύπτει εξαιτίας των αντιδράσεων αναγωγής μεταξύ των σταδίων αναγωγής. Είναι γνωστό πως η χρήση των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης και των αγώγιμων πολυμερών έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή των καλύτερων ψευδοπυκνωτών. Οι υβριδικοί πυκνωτές είναι ηλεκτρικοί πυκνωτές που έχουν κατασκευαστεί με ένα ηλεκτρόδιο από άνθρακα δηλαδή, EDLC και το άλλο από μεταλλικό οξείδιο ή αγώγιμο πολυμερές δηλαδή, ψευδοπυκνωτές.^[7]

Η απόδοση των υπερπυκνωτών συνήθως κατηγοριοποιείται από δύο παραμέτρους, την ειδική χωρητικότητα και την ταχύτητα. Η ειδική χωρητικότητα ορίζεται ως η αναλογία μεταξύ της χωρητικότητας και της μάζας των ενεργών υλικών. Η ταχύτητα ορίζεται ως η ικανότητα διατήρησης της ειδικής χωρητικότητας με την αύξηση του ρεύματος κι επομένως αποτελεί μέτρο της ικανότητας παραγωγής ή παροχής μεγάλου ποσού ισχύος. Για την παραγωγή υπερπυκνωτή υψηλής απόδοσης και αποτελεσματικότητας, προτιμάται η μείωση του συνολικού βάρους του υπερπυκνωτή με την παράλληλη βελτίωση της χωρητικότητας και της ταχύτητας του.^[8]

Οι υπερπυκνωτές είναι μία ενδιάμεση κατηγορία αποθήκευσης ενέργειας μεταξύ συμβατικών πυκνωτών, μπαταριών και κυψελών καυσίμου όπως παρατηρείται στην Εικόνα 1.1.1 στο σχήμα του Ragone. Οι υπερπυκνωτές με υψηλότερες πυκνότητες ισχύος μπορούν να αυτοσυντηρηθούν καλύτερα, γεγονός που τους μετατρέπει τέλεια εναλλακτική για τις μπαταρίες. Ωστόσο, οι πυκνότητες ενέργειάς τους είναι μικρότερες από αυτές των μπαταριών και των κυψελών καυσίμου κι επομένως η έρευνα στους υπερπυκνωτές εστιάζει στην ανάπτυξη βελτιωμένων εκδόσεων για να καταφέρει την εξισορρόπηση ή ακόμη και την υπέρβαση των ενεργειακών πυκνοτήτων των μπαταριών.



Εικόνα 1.1.1. Σχήμα του Ragone^[9]

Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας 1.1.1 που παραθέτει τη σύγκριση των υπερπυκνωτών με τους πυκνωτές και τις μπαταρίες σε όρους κύκλων ζωής, ειδικής ισχύος, ειδικής ενέργειας κλπ. Όπως αποτυπώνεται οι υπερπυκνωτές μπορούν να αντέξουν μία σειρά κύκλων που οφείλεται στους μηχανισμούς αποθήκευσης τους και που τους δίνει πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών πυκνωτών και των μπαταριών. Η σε μεγάλο βαθμό αντιστρέψιμη ηλεκτροστατική αποθήκευση δεν προκαλεί αλλαγές στον όγκο του

ηλεκτροδίου και ως εκ τούτου εκμηδενίζει τις διογκώσεις που προκύπτουν από τυπικές αντιδράσεις αναγωγής στο μεγαλύτερο μέρος του ενεργού υλικού μίας μπαταρίας κατά τη διάρκεια κύκλων φόρτισης – αποφόρτισης. Ο Πίνακας 1.1.2 συγκρίνει τις καθοριστικές μεταβλητές των ιδιοτήτων των μπαταριών και των υπερπυκνωτών.

Χαρακτηριστικά	Πυκνωτής	Υπερπυκνωτής	Μπαταρία
Ειδική Ενέργεια (W·h/kg)	<0,1	1 – 10	10 – 100
Ειδική Ισχύς (W/kg)	>10000	500 – 10000	<1000
Χρόνος Αποφόρτισης	$10^{-6} - 10^{-3}$ h	Seconds to Minutes	0,3 – 3 h
Χρόνος Φόρτισης	$10^{-6} - 10^{-3}$ h	Seconds to Minutes	1 – 5 h
Αποδοτικότητα Coulomb (%)	≈100	85 – 98	70 – 85
Κύκλος Ζωής	→ +∞	>500000	≈1000

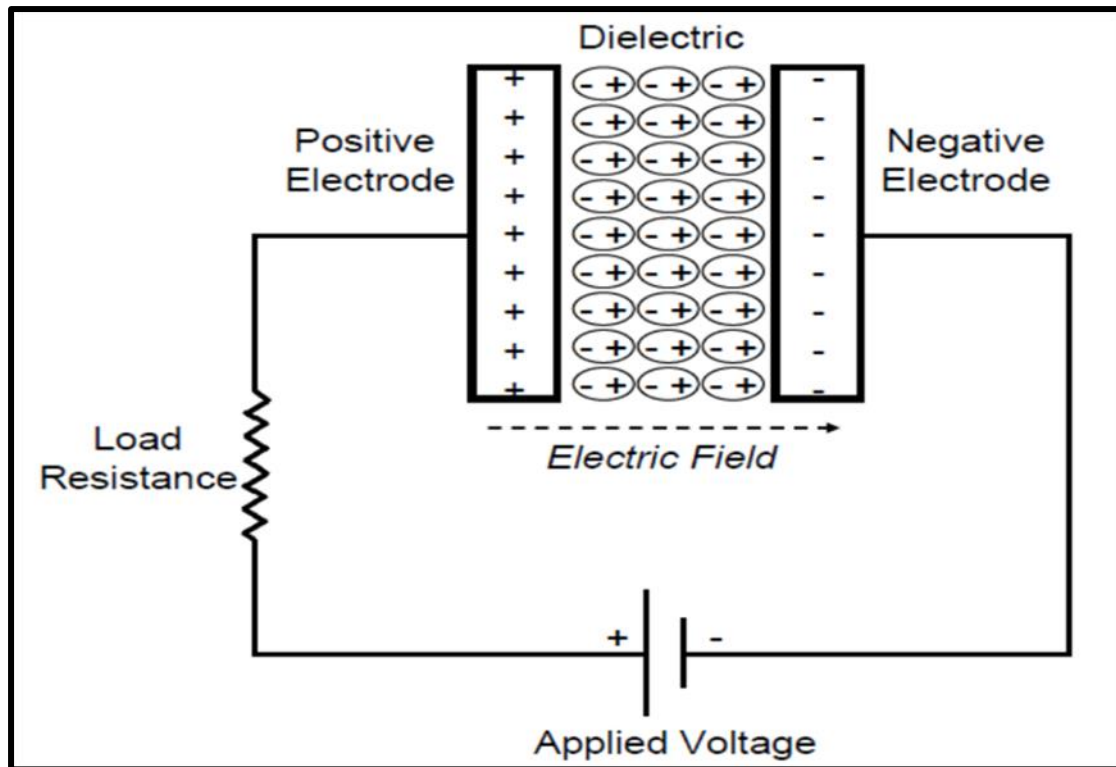
Πίνακας 1.1.1. Συγκριτικός Πίνακας των Επιλεγμένων Τεχνολογιών Αποθήκευσης Ενέργειας, από ένα Συμβατικό Πυκνωτή Μέχρι μία Μπαταρία^[5,9,10]

Παράμετρος Σύγκρισης	Μπαταρία	Υπερπυκνωτής
Μηχανισμός Αποθήκευσης	Χημικός	Φυσικός
Περιορισμός Ισχύος	Κινητική Μεταφοράς Μάζας της Αντίδρασης	Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη
Αποθήκη Ενέργειας	Υψηλή (Όγκοι)	Περιορισμένη (Περιοχή Επιφάνειας)
Ρυθμός Φόρτισης	Κινητικά Περιορισμένη	Υψηλή, όπως η αποφόρτιση
Περιορισμοί Κύκλου Ζωής	Μηχανική Σταθερότητα, Χημική Αντιστρεψιμότητα	Παράπλευρες Αντιδράσεις

Πίνακας 1.1.2. Συγκριτικός Πίνακας των Ιδιοτήτων των Μπαταριών και των Υπερπυκνωτών^[5,9,10]

Οι υπερπυκνωτές αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) βυθισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη με ένα διαχωριστή μεταξύ των ηλεκτροδίων όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1.2. Τα ηλεκτρόδια είναι φτιαγμένα από πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως τα υλικά που βασίζονται στον άνθρακα, τα μεταλλικά οξειδία/νανοσωματίδια και τα αγώγιμα πολυμερή. Οι πόροι αυτών των υλικών είναι της τάξης των νανόμετρων ενώ η ειδική επιφάνεια τους κυμαίνεται από 200-500 m²/g.^[11]

Σε ένα συμβατικό πυκνωτή, υπάρχει διαχωριστικό από ένα μονωτικό διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των δύο αγώγιμων ηλεκτροδίων. Κατά την εφαρμογή τάσης, αντίθετα φορτία συσσωρεύονται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και το διηλεκτρικό κρατάει τα φορτία ξεχωριστά κι επομένως παράγεται η απαραίτητη κίνηση ρεύματος που επιτρέπει στον πυκνωτή να αποθηκεύσει ενέργεια. Η χωρητικότητα του κάθε υλικού είναι ευθέως ανάλογη του εμβαδόν Α του κάθε ηλεκτροδίου και αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης d μεταξύ των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 1.1.2. Αναπαράσταση Διαγράμματος ενός Συμβατικού Πυκνωτή με Διηλεκτρικό^[10]

Το φορτίο ουσιαστικά είναι αποθηκευμένο γειτονικά της διεπιφάνειας ή στους μικροπόρους μεταξύ του στερεού υλικού του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Όταν η τάση V εφαρμόζεται σε έναν πυκνωτή ή υπερπυκνωτή, το ηλεκτρόδιο φορτίζεται με αντίθετα φορτία (αρνητικά και θετικά). Ένα ηλεκτρικό πεδίο, που επιτρέπει στη συσκευή αποθήκευση ενέργειας να αποθηκεύει, παράγεται μέσα από το διαχωρισμό των φορτίων από το διηλεκτρικό. Οι συμβατικοί πυκνωτές με διηλεκτρικό και οι υπερπυκνωτές διέπονται μέσα από τις ίδιες βασικές αρχές. Ωστόσο, οι υπερπυκνωτές συνδυάζουν τις υψηλότερες ειδικές επιφάνειες και τα λεπτότερα διηλεκτρικά που μειώνουν την αντίσταση d μεταξύ των ηλεκτροδίων. Επομένως, η χωρητικότητα και η συσσωρευμένη ενέργεια σε έναν υπερπυκνωτή αυξάνονται συγκριτικά με τη χωρητικότητα και την ενέργεια ενός συμβατικού πυκνωτή.

Η χωρητικότητα ορίζεται ως ο λόγος του θετικού φορτίου Q που αποθηκεύεται ανά μονάδα διαφοράς εφαρμοζόμενου δυναμικού V δηλαδή:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Όπου, η χωρητικότητα C είναι ανάλογη του εμβαδόν A και είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης d μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η εξίσωση που ακολουθεί είναι η λεγόμενη σταθερά της αναλογίας μεταξύ των παραπάνω δεδομένων:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2)$$

Όπου ϵ_0 είναι γνωστή ως η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ_r είναι η διηλεκτρική σταθερά του μονωτικού υλικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα δύο κύρια χαρακτηριστικά των υπερπυκνωτών είναι η πυκνότητα ενέργειας και η πυκνότητα ισχύος για τα οποία ισχύει πως η κάθε πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί ως ποσότητα ανά μονάδα όγκου και/ή ανά μονάδα μάζας. Η αποθηκευμένη ενέργεια σε ένα πυκνωτή E είναι ευθέως ανάλογη προς τη χωρητικότητά του και η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει αυτή τη σχέση είναι η εξής:

$$E = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (3)$$

Η ισχύς μαθηματικά ορίζεται ως η ενέργεια που ξοδεύεται ανά μονάδα χρόνου. Η ισχύς ενός υπερπυκνωτή καθορίζεται θεωρώντας πως οι υπερπυκνωτές είναι κυκλώματα σε σειρά με εξωτερική αντίσταση R στην οποία τα εξωτερικά εξαρτήματα ενός υπερπυκνωτή όπως π.χ. ο συλλέκτης ρεύματος, τα ηλεκτρόδια και το διηλεκτρικό υλικό, έχουν μεγάλη συνεισφορά στην αντίσταση κι επομένως ο μαθηματικός ορισμός της μέγιστης ισχύος είναι ο ακόλουθος:

$$P_{max} = \frac{V^2}{4R} = I^2 R \quad (4)^{[10,11]}$$

Οι υπερπυκνωτές έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα όταν συγκρίνονται με τους συμβατικούς πυκνωτές, τις μπαταρίες, τις κυψέλες καυσίμου και αυτά είναι τα εξής:

- Υψηλή διάρκεια ζωής
- Χαμηλή αντίσταση
- Ταχεία φόρτιση και αποφόρτιση
- Απλές μέθοδοι φόρτισης
- Αποδοτική αποθήκευση ενέργειας
- Λειτουργία σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
- Ακολουθούν τα οικολογικά πρότυπα εκτός από τις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται μη ανακυκλώσιμοι ηλεκτρολύτες
- Μειώνει την πτώση δυναμικού συγκριτικά με συσκευή που λειτουργεί με μπαταρίες χωρίς υπερπυκνωτή
- Απεριόριστες αλλαγές κύκλων εν αντιθέσει με δευτερεύουσες μπαταρίες κλπ

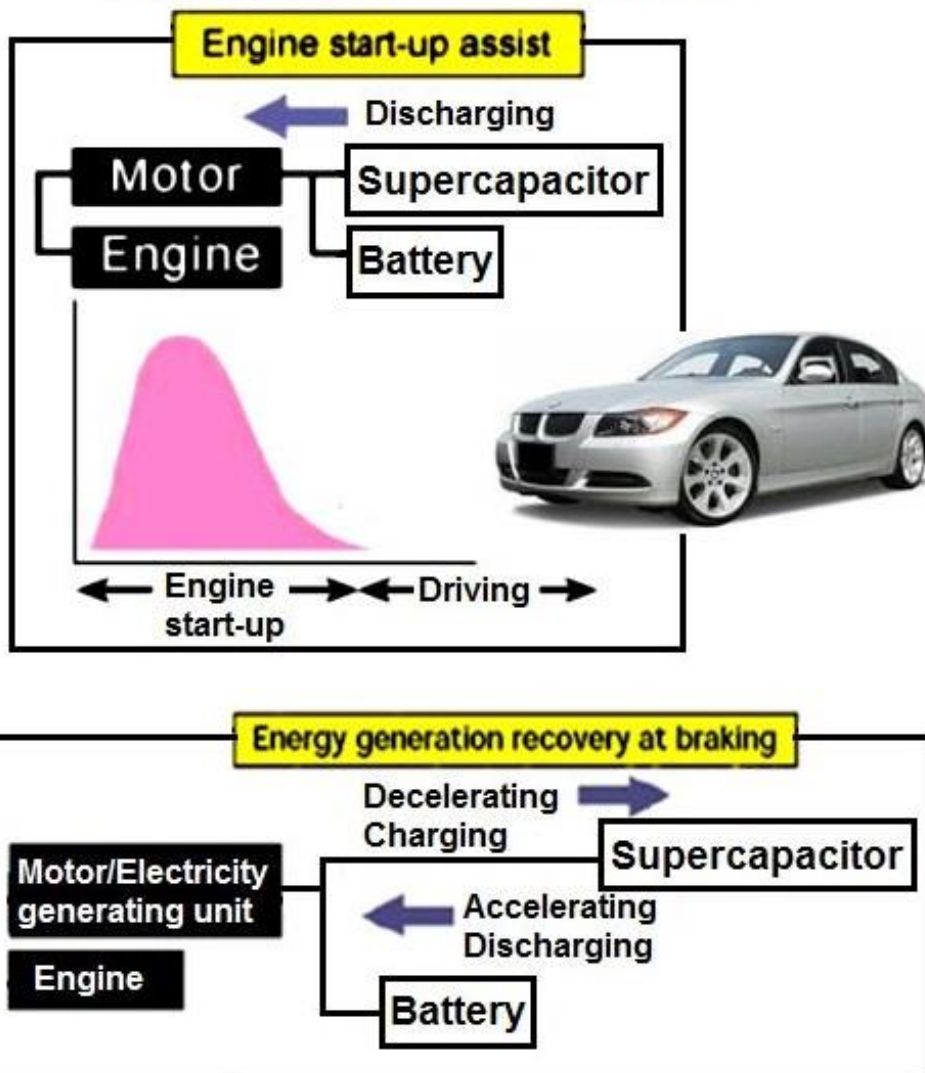
Ενώ τα μειονεκτήματα έναντι των ηλεκτροχημικών μπαταριών είναι τα εξής:

- Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα
- Χαμηλό δυναμικό
- Γραμμική αποφόρτιση
- Υψηλότερη αυτό – αποφόρτιση^[9,11]

Με την εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων των υπερπυκνωτών παρέχονται πολύπλευρες λύσεις σε αναδυόμενες ενεργειακές εφαρμογές, ειδικά σε εκείνες που απαιτούν στιγμιαία ισχύ. Σε αυτές εμπεριέχονται, μερικώς ή ολοκληρωτικά εφαρμογές της:

- Βιομηχανίας μηχανών
- Μεταφοράς
- Αποθήκευσης Αιολικής και Ηλιακής Ενέργειας
- Φορητής Ηλεκτρονικής

Hybride electric vehicle



Εικόνα 1.1.3. Τυπική Εφαρμογή Υπερπυκνωτή σε Υβριδικό Αυτοκίνητο Συνδυαστικά με Μπαταρία^[12]

1.2. Υλικά για Ηλεκτροδία Υπερπυκνωτών

Υπάρχουν 3 διαφορετικές γενικές κλάσεις από τις οποίες αποτελούνται οι υπερπυκνωτές και καθεμιά τους κατηγοριοποιείται βάσει του μοναδικού μηχανισμού της για την αποθήκευση φορτίου. Αυτοί είναι:

1. οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλής στρώσης οι οποίοι χρησιμοποιούν μόνο αποθήκευση διπλής στρώσης και απαιτούν επίγνωση της ειδικής επιφάνειας, της δομή των πόρων και της επιρροής του μεγέθους των ιόντων στην αποθήκευση φορτίου
2. οι ψευδο – πυκνωτές στους οποίους τα υλικά γενικά εμφανίζουν υψηλότερη ειδική χωρητικότητα και ενεργειακή πυκνότητα σχετικά με το υψηλό εμβαδόν του άνθρακα
3. οι υβριδικοί πυκνωτές^[13,14,15]

Γενικότερα, δεν υπάρχει σε βάθος γνώση για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στους μηχανισμούς φόρτισης – αποφόρτισης. Τα υλικά των ηλεκτροδίων από άνθρακα όπως το γραφένιο, το αεροπήκτωμα άνθρακα, ο ενεργός άνθρακας, το μελάνι άνθρακα κλπ έχουν

πιο καθιερωμένες τεχνικές κατασκευής, έχουν υψηλότερες ειδικές επιφάνειες, συνθέτονται σε χαμηλότερα κόστη συγκρινόμενα με άλλα υλικά.^[6,16,17] Τα υλικά που μελετώνται σε αυτή την έρευνα είναι το οξειδίο του γραφενίου με νανοσωματίδια χαλκού και αργύρου με ενισχυμένη πολυανιλίνη μέσω ακτιστρωμένου DBSA.

Ανάμεσα στα υλικά του άνθρακα που παρατέθηκαν προηγουμένως το γραφένιο είναι το πιο ελπιδοφόρο για χρήση σε υπερπυκνωτές εξαιτίας των ιδιοτήτων του και λόγω της εύκολης και φθηνής σύνθεσής του μέσω της αποφλοιώσης του γραφίτη. Το γραφένιο είναι ουσιαστικά το μονόστρωμα του γραφίτη. Έχει υψηλή θεωρητική ειδική επιφάνεια στα 2630 m²/g, υψηλή εσωτερική κινητικότητα ρεύματος των 200000 cm²/V·s, υψηλό μέτρο Young του 1 TPa, θερμική αγωγιμότητα των 5000 W/m·K, οπτική μετάδοση στα 97,7 % και έχει εξαιρετικής σημασίας ηλεκτρική αγωγιμότητα για εφαρμογές διαφανών αγωγίμων ηλεκτροδίων.^[18,19] Κατά τη διάρκεια μιας σειράς πειραμάτων που αποτυπώνονται στη βιβλιογραφία, η ειδική επιφάνεια του γραφενίου προκύπτει αρκετά μικρότερη από τη θεωρητικά υπολογισμένη εξαιτίας της αναπόφευκτης συσσωμάτωσης των νανοφύλλων γραφενίου και η χωρητικότητα μειώνεται στην τάξη των 100 – 200 F/g.^[20,21] Το οξειδίο του γραφενίου, ένα μονό φύλλο οξειδίου του γραφίτη το οποίο θεωρείται ως ένα παράγωγο του γραφενίου, περιέχει ένα μεγάλο εύρος ενεργών και λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, έχει καλές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, υψηλή ειδική επιφάνεια, στοιχεία τα οποία του δίνουν αβαντάζ σε εφαρμογές όπως στα σύνθετα πολυμερή, σε πηγές σχετιζόμενες με ενέργεια, στους φαρμακευτικούς και βιολογικούς αισθητήρες, στα μονοπολικά τρανζίστορ και στις βιοφαρμακευτικές εφαρμογές.^[21,22] Με τη μίξη των ιδιοτήτων οξειδίου του γραφενίου/ γραφενίου να καταλήγει σε ιδανικό αποτέλεσμα δημιουργείται μία νέα πιθανή διαδιάστατη υποστήριξη για νανοσωματίδια όπως του χαλκού και του αργύρου. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν μοναδικές ιδιότητες και εφαρμογές σε μία πληθώρα πεδίων. Είναι αναμενόμενο το γεγονός πως νανοσωματίδια ακτιστρωμένα/δισπαρμένα ή υποστηριζόμενα σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου/ γραφενίου θα μπορούσαν πιθανότατα να επιδείξουν εκπληκτικές καταλυτικές, μαγνητικές και οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες. Τα νανοσωματίδια που αναφέρονται παραπάνω έχουν γίνει αντικείμενο εκτενούς έρευνας για το σχεδιασμό ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών. Ο χαλκός και ο άργυρος είναι σημαντικοί καταλύτες για αρκετές χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, για την αναγωγή του οξυγόνου, για την οξείδωση του υδρογόνου, για την οξείδωση της μεθανόλης και για τις υδρογονώσεις. Τα καλώς δισπαρμένα, με μικρό μέγεθος νανοσωματίδια προβλέπεται να αποδίδουν ενισχυμένη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα για αντιδράσεις υπερπυκνωτών.^[23,24,25]

Η πολυανιλίνη (PANI) είναι ένα υποσχόμενο αγωγίμο υλικό που χρησιμοποιείται στους ψευδοπυκνωτές που εξαιτίας της θεμελιώδους ηλεκτρικής αγωγιμότητας που επιδεικνύει με τις οργανικές προσμίξεις έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για πιθανή χρήση σε ηλεκτρικές συσκευές, ανιχνευτές αερίων, στρώματα απορρόφησης μικροκυμάτων και υπερπυκνωτές. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες της PANI μπορούν να ελεγχθούν αντιστρόφως και αυτό πραγματοποιείται και από την ενίσχυση μέσω μεταφοράς φορτίου και από την πρωτονίωση.^[26,27] Μέχρι στιγμής δεν υφίστανται αναφορές για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό υλικού GO/ Μεταλλικό Νανοσωματίδιο/ ακτιστρωμένο DBSA με ενισχυμένη PANI για εφαρμογές σε υπερπυκνωτές. Στην παρούσα διπλωματική εργασία συνδυάζεται η ικανότητα φόρτισης διπλής στρώσης του GO με την ικανότητα ψευδο – χωρητικότητας των νανοσωματιδίων των μετάλλων μετάπτωσης.

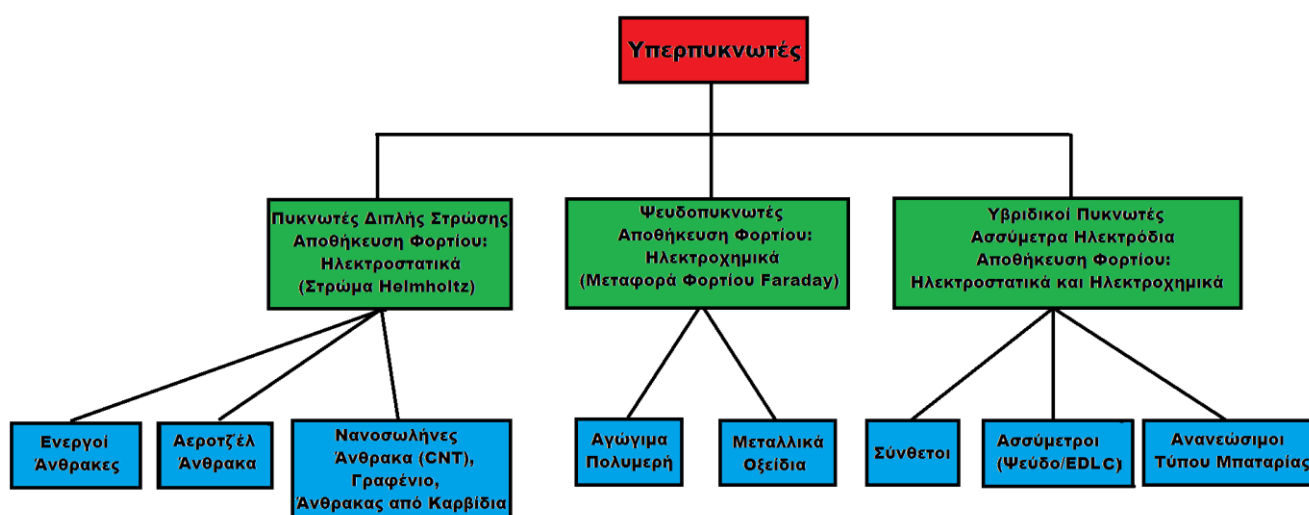
2. Αναλυτική Περιγραφή των Μηχανισμών Αποθήκευσης Ενέργειας και των Αντιδραστηρίων

Εξαιρετικής σημασίας στόχους αποτελούν για τα νέα μέσα αποθήκευσης ενέργειας να είναι χαμηλού κόστους, να χρησιμοποιούνται με ευελιξία, να είναι φιλικά προς το περιβάλλον, να απαντούν στα νέα οικολογικά ερωτήματα και στις σύγχρονες κοινωνικές ανάγκες.^[28] Οι υπερπυκνωτές είναι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας με πολύ υψηλές χωρητικότητες ενέργειας και ισχύος ενώ μέσω και της χαμηλής εσωτερικής αντίστασης είναι ικανοί να αποθηκεύσουν και να διανείμουν ενέργεια σε σχετικά υψηλότερες χωρητικότητες συγκριτικά με τις μπαταρίες εξαιτίας του μηχανισμού αποθήκευσης ενέργειας που εμπεριέχει έναν απλό διαχωρισμό φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.^[16,29]

Ένας υπερπυκνωτής αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, δύο ηλεκτρόδια και ένα διαχωριστή που διαχωρίζει ηλεκτρικά τα ηλεκτρόδια. Το ενεργό υλικό για τα ηλεκτρόδια θεωρείται ως ένα από τα πιο σημαντικά μέρη ενός υπερπυκνωτή. Κάποια από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα του όταν συγκρίνεται με άλλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας είναι η μακρά διάρκεια, η υψηλή ισχύς, οι χωρίς πολλές απαιτήσεις συσκευασία, το εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας ($-40\text{ }^{\circ}\text{C} - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), η λιγοστού κόστους και χρόνου συντήρησης, και το χαμηλό βάρος.^[30] Παρουσιάζει όμως και αδυναμίες όπως όταν αφορά ζητήματα χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας, το χαμηλό δυναμικό ανά κυψέλη και την υψηλή αυτό – αποφόρτιση. Η ανάπτυξη νέων υλικών ηλεκτροδίων υπερνικάει το εμπόδιο της χαμηλής ενέργειας.^[31]

2.1. Μηχανισμοί Αποθήκευσης Ενέργειας

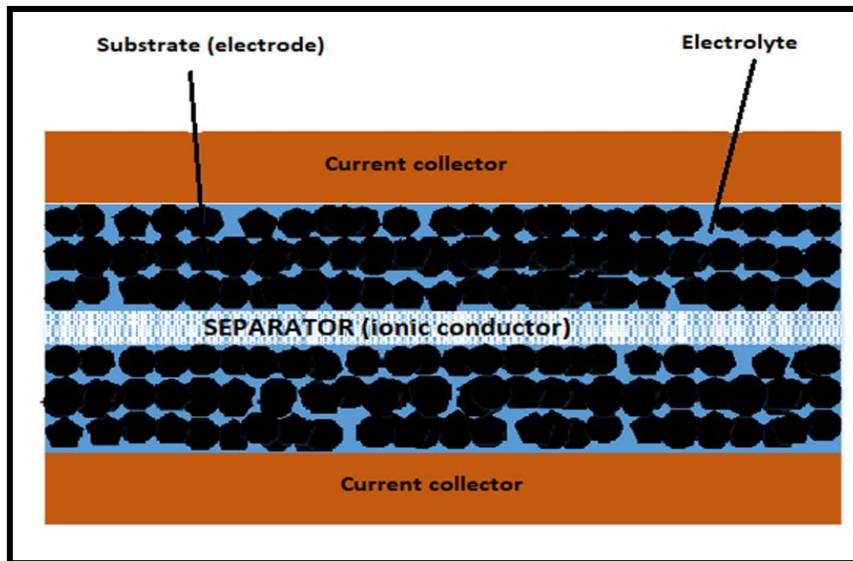
Η αρχή λειτουργίας των υπερπυκνωτών βασίζεται στην αποθήκευση ενέργειας και στη διανομή των ιόντων που έρχονται από τον ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Με βάση το μηχανισμό αποθήκευσης ενέργειας οι υπερπυκνωτές διαχωρίζονται στους πυκνωτές διπλής στρώσης, τους ψευδοπυκνωτές και τους υβριδικούς υπερπυκνωτές όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα – γράφημα.^[15,32]



Εικόνα 2.1.1. Διάγραμμα Κατηγοριοποίησης Υπερπυκνωτών^[6]

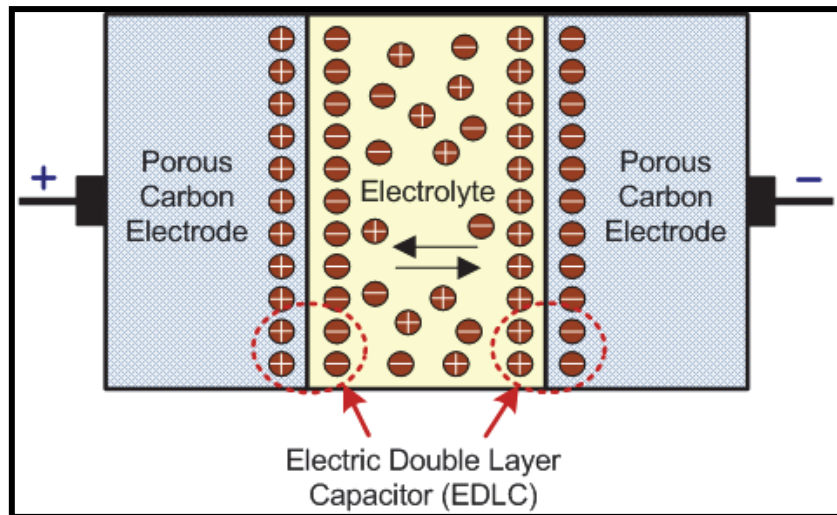
2.1.1. Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές Διπλής Στρώσης (EDLC)

Οι EDLC κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας δύο υποστρώματα από άνθρακα σαν ηλεκτρόδια, έναν ηλεκτρολύτη και ένα διαχωριστή όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 2.1.1.1. Σχηματικό Διάγραμμα Συμμετρικού Υπερπυκνωτή^[33]

Οι EDLC μπορούν είτε να αποθηκεύσουν φορτίο ηλεκτροστατικά είτε μέσω μη Faraday διαδικασίας, όπου δεν υφίσταται μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.^[34] Η φόρτιση ενός υπερπυκνωτή αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να κινηθούν από το θετικό ηλεκτρόδιο στο αρνητικό μέσα από μία εξωτερική διαδρομή.^[15,35] Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να υφίσταται ανισορροπία ιόντων που σχηματίζονται στο θετικό ηλεκτρόδιο η οποία αντισταθμίζει την ανισορροπία του εξωτερικού φορτίου και τα κατιόντα συγκεντρώνονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν από το αρνητικό ηλεκτρόδιο στο θετικό μέσα από εξωτερική διαδρομή κατά την αποφόρτιση κι εκεί υφίσταται ένα μίγμα ιόντων μέσα στους πόρους μέχρι τη φόρτιση του κελιού.^[7,15,36] Η ευελιξία των ιόντων μέσα στους πόρους του υλικού ενός ηλεκτροδίου επηρεάζεται από το μέγεθος των πόρων κι επομένως τα ιόντα στο κυρίως μέρος του ηλεκτροδίου δεν κινούνται ομοιόμορφα. Ωστόσο, αν το μέγεθος των πόρων είναι μικρό οι πόροι γίνονται μη προσβάσιμοι κι επομένως δε συμβάλλουν καθόλου στην υπόθεση της χωρητικότητας διπλής στρώσης. Η χαρακτηριστική απεικόνιση μίας διπλής ηλεκτρικής στρώσης είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 2.1.1.2. Σχήμα μίας Ηλεκτρικής Διπλής Στρώσης^[37]

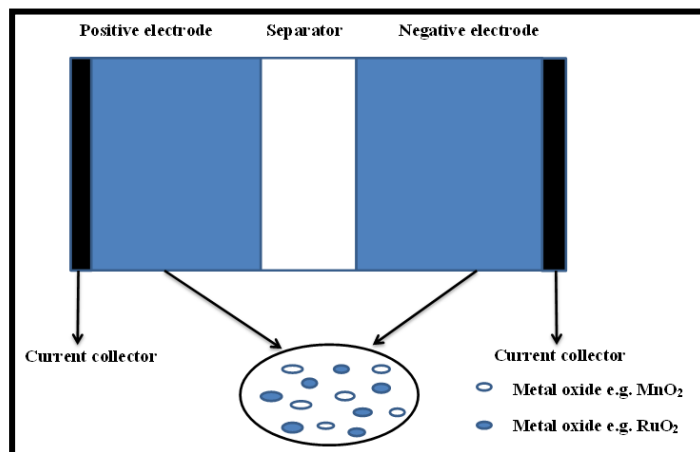
Για την αποφυγή ανασυνδυασμού των ιόντων στα ηλεκτρόδια διαμορφώνεται μία διπλή στρώση φορτίου. Η διπλή στρώση, σε συνδυασμό με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και τη μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, επιτρέπουν στους EDLC να πετυχαίνουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα.^[11,36,38] Επιπλέον, ο μηχανισμός αποθήκευσής τους επιτρέπει πολύ γρήγορη πρόσληψη ενέργειας, καλύτερη απόδοση και αποστολή ενέργειας αλλά εξαιτίας των μη Faraday διεργασιών αυτή η αποστολή είναι μη χημική. Περιορίζει τη διόγκωση που παρατηρείται στο ενεργό υλικό την οποία παρουσιάζουν οι μπαταρίες κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση.^[39]

Μία διαφορά των EDLC με τις μπαταρίες είναι πως οι πρώτοι μπορούν να αντέξουν πολλούς κύκλους εν αντιθέσει με τις μπαταρίες που το μέγιστό τους είναι λίγες χιλιάδες, ενώ επίσης ο μηχανισμός αποθήκευσης φορτίου των πρώτων δεν εμπεριέχει διάλυμα του ηλεκτρολύτη.^[13,40,41] Ωστόσο, οι συσκευές με EDLC εμφανίζουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα εξαιτίας του μηχανισμού ηλεκτροστατικής επιφανειακής φόρτισης,^[31] λόγος ο οποίος κατευθύνει την έρευνα στους EDLC να είναι κυρίως συγκεντρωμένη στην αύξηση της ενεργειακής απόδοσης και στη βελτίωση του θερμοκρασιακού εύρους όπου οι μπαταρίες δεν μπορούν να λειτουργήσουν. Η απόδοση των EDLC μπορεί να τροποποιηθεί βασιζόμενη στον τύπο του υπό χρήση ηλεκτρολύτη.^[42]

2.1.2. Ψευδοπυκνωτές

Συγκρινόμενοι με τους EDLC, στους ψευδοπυκνωτές η ηλεκτροστατική αποθήκευση φορτίου συμβαίνει με ταχείς αντιδράσεις Faraday οι οποίες έχουν περιορισμένη έκταση λόγω της περιορισμένης ποσότητας του ενεργού υλικού ή της διαθέσιμης επιφάνειας και η χωρητικότητα αυξάνει εξαιτίας των βαθμιαίων αντιδράσεων αναγωγής μεταξύ μερικών καταστάσεων οξειδωσης.^[43] Οι ψευδοπυκνωτές αποθηκεύουν φορτίο μέσα από διεργασία Faraday η οποία εμπεριέχει τη μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.^[13,30,44] Όταν εφαρμόζεται δυναμικό σε ένα ψευδοπυκνωτή στο υλικό του ηλεκτροδίου συμβαίνουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Αυτή η κατάσταση εμπλέκει τη διαδρομή μεταφοράς φορτίου μεταξύ της διπλής στρώσης που έχει ως αποτέλεσμα το ρεύμα Faraday να διέρχεται δια μέσω του κελιού του υπερπυκνωτή.^[9,13,43] Έχει αποδειχτεί πως τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης και τα αγώγιμα πολυμερή είναι ενδιαφέρουσες περιπτώσεις για χρήση σε ψευδοπυκνωτές^[45] αλλά εξαιτίας της Faraday φύσης, η οποία εμπλέκει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις όπως στις μπαταρίες, παρουσιάζουν έλλειψη

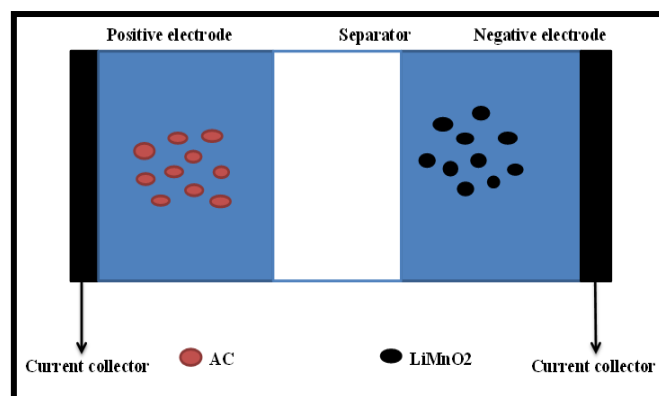
σταθερότητας κατά τη διάρκεια κύκλων και χαμηλή πυκνότητα ισχύος.^[11,35,46] Μία σχηματική αναπαράσταση απεικονίζεται στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 2.1.2.1. Σχηματική Αναπαράσταση του Ψευδοπυκνωτή^[47]

2.1.3. Υβριδικό Πυκνωτές

Όπως παρατηρείται οι EDLC αποδίδουν καλή κυκλική σταθερότητα και καλή απόδοση ισχύος ενώ οι ψευδοπυκνωτές αποδίδουν καλή ειδική χωρητικότητα. Στους υβριδικούς πυκνωτές αποδίδεται ένας συνδυασμός και των δύο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του συνδυασμού των ενεργειακών πηγών, ενός ηλεκτροδίου με ιδιότητες μπαταρίας με ένα ηλεκτρόδιο με ιδιότητες πηγής ισχύος πυκνωτή, στο ίδιο κελί.^[44,48,49] Όταν υπάρχει ο σωστός συνδυασμός ηλεκτροδίων, η πιθανότητα να παρατηρηθεί αύξηση της τάσης του κελιού αυξάνεται και μπορεί με τη σειρά της να οδηγήσει σε βελτίωση στις πυκνότητες ενέργειας και ισχύος. Έχουν δοκιμαστεί αρκετοί συνδυασμοί και με αρνητικά και με θετικά ηλεκτρόδια σε υδατικούς και οργανικούς διαλύτες.^[50] Γενικά, το ηλεκτρόδιο Faraday έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας αλλά σε βάρος της σταθερότητας των κύκλων. Αυτό είναι το κύριο μειονέκτημα των υβριδικών πυκνωτών όταν συγκρίνονται με τους EDLC κι έτσι είναι πιο σημαντικό η αποφυγή μετατροπής ενός υπερπυκνωτή σε συνηθισμένη μπαταρία. Προς το παρόν, οι ερευνητές έχουν συγκεντρωθεί σε τρεις διαφορετικούς τύπους υβριδικών υπερπυκνωτών, οι οποίοι μπορούν να διακριθούν μέσω της διαμόρφωσης των ηλεκτροδίων τους: στους σύνθετους, στους ασύμμετρους και στους τύπου μπαταρίας.^[16,51,52] Στην ακόλουθη εικόνα απεικονίζεται σχηματική αναπαράσταση ενός υβριδικού πυκνωτή:



Εικόνα 2.1.2.2. Σχηματική Αναπαράσταση ενός Υβριδικού Πυκνωτή^[53]

2.1.1.1. Σύνθετοι

Τα σύνθετα ηλεκτρόδια είναι συνδυασμός υλικών που είναι βασισμένα στον άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, ο ενεργός άνθρακας κλπ μαζί με ένα μεταλλικό οξείδιο ή ένα αγώγιμο πολυμερές σε ένα ηλεκτρόδιο, που πρακτικά σημαίνει πως το ηλεκτρόδιο θα αποτελείται από δύο φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς αποθήκευσης φορτίου.^[54,55] Τα υλικά που βασίζονται στον άνθρακα επιτρέπουν μία διπλή στρώση με μεγάλη χωρητικότητα φορτίου και μεγάλη ειδική επιφάνεια για υποστήριξη^[17] που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επαφής μεταξύ της απόθεσης των υλικών με ψευδοχωρητικότητα και του ηλεκτρολύτη. Το ψευδοχωρητικό υλικό αυξάνει τη χωρητικότητα του σύνθετου ηλεκτροδίου μέσα από την αντίδραση Faraday.^[56] Τα σύνθετα ηλεκτρόδια που κατασκευάζονται και από τις τρεις κλάσεις υπερπυκνωτών δίνουν μεγαλύτερες χωρητικότητες από τα ηλεκτρόδια που κατασκευάζονται από μόνο ένα υλικό, όποιο και αν είναι αυτό.^[15] Προς το παρόν, δύο είδη σύνθετων υπάρχουν, οι δυαδικοί και οι τριαδικοί. Για την κατασκευή ενός ηλεκτροδίου οι δυαδικοί χρησιμοποιούν δύο διαφορετικά είδη υλικών ενώ οι τριαδικοί τρία.

2.1.1.2. Ασύμμετροι

Οι ασύμμετροι υβριδικοί πυκνωτές χρησιμοποιούν ένα συνδυασμό μη Faraday και Faraday διεργασιών συνδυάζοντας ένα ηλεκτρόδιο EDLC και ένα ηλεκτρόδιο ψευδοπυκνωτή. Αυτά τα βήματα είναι μία οδός όπου το υλικό του άνθρακα λειτουργεί ως το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ ένα μεταλλικό οξείδιο ή ένα πολυμερές λειτουργεί ως το θετικό.^[16]

2.1.1.3 Τύπου Μπαταρίας

Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές τύπου μπαταρίας συνδυάζουν δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια όπως ο συνδυασμός ενός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή και ενός μπαταρίας. Αυτή η μορφή μοιάζει με την περίπτωση των ασύμμετρων υβριδικών αλλά είναι συνδυασμός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή – μπαταρίας, όχι συνδυασμός μεταξύ δύο ηλεκτροδίων διαφορετικών υπερπυκνωτών. Αυτή η διάταξη ουσιαστικά σχεδιάστηκε για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων και του υπερπυκνωτή και της μπαταρίας σε ένα κελί.^[13]

2.2. Υλικά Ηλεκτροδίων

Ανάμεσα στις παραμέτρους που βασίζονται στους τύπους των υλικών των ηλεκτροδίων είναι η χωρητικότητα και η αποθήκευση φορτίου. Τα υλικά για τα ηλεκτρόδια των υπερπυκνωτών αυτής της διπλωματικής παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα ενώ δίνονται παράλληλα δεδομένα που αφορούν τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους, ιδίως την ειδική χωρητικότητα των επιλεγμένων υλικών:

Υλικό	Πυκνότητα (g/L)	Ηλεκτρολύτης	Ειδική Χωρητικότητα (F/g)	Χωρητικότητα Επιφάνειας (F/cm ³)
Αιθάλη	1,0	H ₂ SO ₄	95	95
Ενισχυμένο Αγωγίμο Πολυμερές	0,7	Οργανικός	450	315

Πίνακας 2.2.1. Πίνακας Ιδιοτήτων Υλικών Ηλεκτροδίου^[17]

2.2.1. Οξείδιο του Γραφενίου/ Γραφένιο

2.2.1.1. Άνθρακας

Ο άνθρακας (C), είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο στην ομάδα 14 (IVa) του Περιοδικού Πίνακα. Αν και είναι ευρέως διανεμημένος στη φύση, δε βρίσκεται και σε μεγάλη αφθονία (αποτελεί μόνο το 0,025 % του φλοιού της Γης) κι όμως σχηματίζει περισσότερες χημικές ενώσεις από όσες σχηματίζουν τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία μαζί.

Ο στοιχειακός άνθρακας υπάρχει σε αρκετές μορφές, καθεμιά από τις οποίες έχει τα δικά της φυσικά χαρακτηριστικά. Δύο από τις καλώς καθορισμένες μορφές, το διαμάντι και ο γραφίτης, παρουσιάζουν κρυσταλλική δομή, αλλά διαφέρουν στις φυσικές ιδιότητες εξαιτίας των ανομοιομορφων διευθετήσεων των ατόμων του άνθρακα στις εν λόγω κρυσταλλικές δομές. Μία τρίτη μορφή, που αποκαλείται φουλερένιο, αποτελείται από μία πληθώρα ατόμων άνθρακα. Υφίστανται τα σφαιροειδή φουλερένια με μορφή κλειστού κελιού και τα κυλινδρικά που ονομάζονται νανοσωλήνες. Μία τέταρτη μορφή, που αποκαλείται άνθρακας Q, είναι κρυσταλλική και μαγνητική. Μία ακόμα, που αποκαλείται άμορφος άνθρακας, δεν παρουσιάζει κρυσταλλική δομή. Άλλες μορφές (όπως π.χ. ο ενεργός άνθρακας, το κάρβουνο κλπ.) αποκαλούνται μερικές φορές άμορφες αλλά μέσω μελέτης με ακτίνες Χ αποδείχθηκε πως παρουσιάζουν ένα μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας.^[57]

Η αλλοτροπία είναι η ιδιότητα ορισμένων χημικών στοιχείων να υφίστανται σε δύο ή περισσότερες διαφορετικές μορφές, ή αλλότροπα, όταν συναντηθούν στη φύση.^[58]

2.2.1.2. Γραφίτης

Ο γραφίτης συναντάται φυσικά σε πολλές περιοχές, με αποθέματα μεγάλης σημαντικότητας να βρίσκονται σε Κίνα, Ινδία, Βραζιλία, Τουρκία, Μεξικό, Καναδά, Ρωσία και Μαδαγασκάρη. Αποκτάται με την τεχνική εξόρυξης από την επιφάνεια της γης και μέσω της τεχνικής εξόρυξης σε μεγάλα βάθη ακολουθούμενες από επίπλευση. Όμως, η μεγαλύτερη παρτίδα του εμπορεύσιμου γραφίτη παράγεται μέσω της θέρμανσης οπτάνθρακα πετρελαίου σε ηλεκτρικό κλίβανο.^[57]

Υπάρχουν 3 τύποι φυσικού γραφίτη:

1. Κρυσταλλικός γραφίτης σε νιφάδες ο οποίος είναι απομονωμένος, επίπεδος, σε σωματίδια με μορφή πλάκας και εξαγωνικές άκρες
2. Άμορφος γραφίτης: λεπτόκοκκα σωματίδια, αποτέλεσμα θερμικής μεταβολής ορυκτού άνθρακα
3. Φλεβοειδής γραφίτης: είναι αποτέλεσμα ρωγμών ή θραυσμάτων, εμφανίζεται ως ανάπτυξη ινωδών ή βελονοειδών κρυσταλλικών συσσωματωμάτων

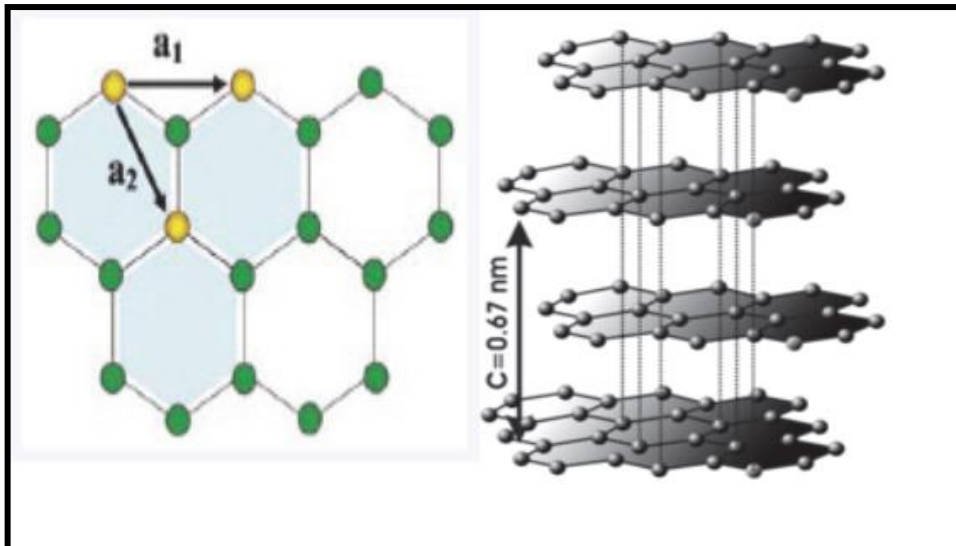
Ο γραφίτης έχει οριζόντια δομή με στρώματα. Σε κάθε στρώμα, τα άτομα του άνθρακα τοποθετούνται σε εξαγωνικό δίκτυο με διαχωριστικό 0,142 nm και η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων είναι 0,335 nm. Οι δύο γνωστές μορφές του γραφίτη η άλφα (εξαγωνική) και η βήτα (ρομβοεδρική), έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες (εκτός του ότι τα στρώματα είναι κολλημένα διαφορετικά). Ο εξαγωνικός γραφίτης μπορεί να είναι επίπεδος ή να παρουσιάζει κάμψη.

Είναι ηλεκτρικός αγωγός και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, ως υλικό των ηλεκτροδίων λαμπτήρων τόξου. Διακρίνεται για την ιδιότητά του να είναι η πιο σταθερή μορφή υπό κανονικές συνθήκες. Επομένως, χρησιμοποιείται στη θερμοχημεία ως η τυπική κατάσταση για τον καθορισμό του σχηματισμού των χημικών ενώσεων του άνθρακα.

Είναι ικανός να άγει ηλεκτρισμό εξαιτίας της μεταφοράς των ηλεκτρονίων του δεσμού πάνω και κάτω της οριζόντιας επιφάνειας που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα. Αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν ελεύθερα, επομένως να άγουν ηλεκτρισμό. Ωστόσο, ο ηλεκτρισμός άγεται μόνο κατά μήκος της οριζόντιας επιφάνειας των στρωμάτων. Στις αγνές υαλώδεις (ισοτροπικές) συνθετικές μορφές, ο πυρολιθικός γραφίτης και ο γραφίτης ινών άνθρακα είναι εξαιρετικά ανθεκτικός σε τάσεις, ανθεκτικός σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 3000 °C).^[58,59]

2.2.1.3. Γραφένιο

Ταχεία ανάπτυξη ενδιαφέροντος έχει εμφανιστεί προσφάτως γύρω από το γραφένιο και το οξειδίο του γραφενίου για εφαρμογές στους υπερπυκνωτές – και όχι μόνο – εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Το γραφένιο είναι μονό στρώμα γραφίτη, έχει υψηλή θεωρητική ειδική επιφάνεια της τάξης των 2630 m²/g, υψηλή εσωτερική κινητικότητα στα 200000 cm²/V·s, υψηλό μέτρο Young στο 1,0 TPa, θερμική αγωγιμότητα στα 5000 W/m·K, οπτική διαπερατότητα στα 97,7 % και εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα.^[18,19] Είναι αλλότροπη μορφή του άνθρακα και είναι ένα οριζόντιο φύλλο sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν κρυσταλλικό δίκτυο – κυψέλη στο χώρο. Ο δεσμός άνθρακα – άνθρακα του δικτύου είναι περίπου στα 0,142 nm και τα φύλλα τους διαμορφώνουν το γραφίτη με μεταξύ τους απόσταση στα 0,335 nm. Είναι ημιμεταλλικός ή μηδενικού κενού ημιαγωγός, ιδιότητα που του επιτρέπει να επιδεικνύει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων σε συνθήκες δωματίου. Αυτές οι ιδιότητες απαιτούν προσοχή για εφαρμογές διαφανών αγωγίμων ηλεκτρονίων. Εξαιτίας της συσσώρευσης των νανοφύλλων γραφενίου, η ειδική επιφάνεια του γραφενίου που προκύπτει πειραματικά είναι πολύ μικρότερη της θεωρητικής και η χωρητικότητα είναι της τάξης των 100 – 200 F/g.^[20,21,58]



Εικόνα 2.2.1.1. Απεικόνιση της Στοιβάξης των Φύλλων του Γραφενίου σε Δομή Στρώσεων^[60]

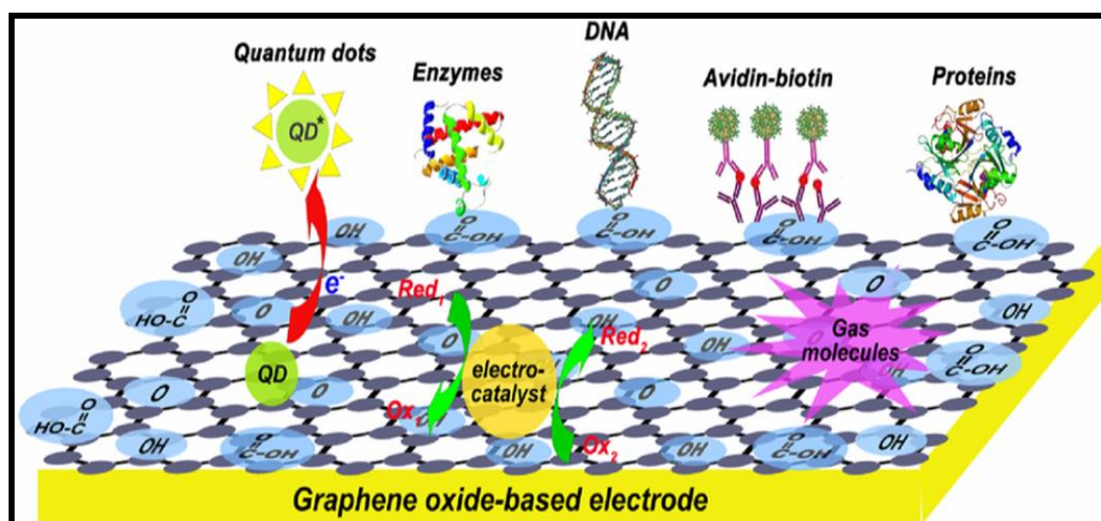
Το οξειδίο του γραφενίου (GO), ένα μονό φύλλο οξειδίου του γραφίτη, θεωρείται ως ένα παράγωγο του γραφενίου. Εμπεριέχει ένα μεγάλο εύρος λειτουργικών ομάδων ενεργού οξυγόνου.^[61] Παρουσιάζει καλές ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές ιδιότητες και υψηλή ειδική επιφάνεια που του δίνουν δυναμική για ενδεχόμενη χρήση σε εφαρμογές όπως στα σύνθετα πολυμερή, στα υλικά που σχετίζονται με την ενέργεια, στους αισθητήρες, σε υλικά με μορφή φύλλου, σε τρανζίστορ πεδίου και σε βιοφαρμακευτικές εφαρμογές.^[62] Το GO παρουσιάζει πλεονέκτημα εξαιτίας της εύκολης διασποράς του στο νερό και σε άλλους οργανικούς διαλύτες αλλά και σε άλλα μίγματα.^[63] Αυτό το πλεονέκτημα προέρχεται από τη λειτουργικότητα των ομάδων οξυγόνου. Η τροποποίηση του GO μπορεί βασικά να αλλάξει τις ιδιότητές του.^[64] Τα χημικώς τροποποιημένα γραφένια που προκύπτουν μπορούν τότε να γίνουν πολύ πιο προσαρμόσιμα για μία πληθώρα εφαρμογών.^[39,65]

Το GO συνήθως προετοιμάζεται με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers και αυτό που παράγεται μέσω αυτής της διαδικασίας χρησιμοποιείται ως πρόδρομος για μεταγενέστερη οξείδωση σε GO.^[66] Είναι υδρόφιλο εξαιτίας των πολικών λειτουργικών ομάδων. Παρουσιάζει καλή διασπορά στο νερό και μπορεί να αποφλοιωθεί σε μία πληθώρα μιγμάτων. Οι διεσπαρμένες νιφάδες του GO μπορούν να σχηματιστούν μέσω ανάδευσης και πιο συχνά μέσω ηχοσκόπησης του GO σε διαλύματα.^[67] Οι κolloειδείς διασπορές ανάγονται χημικά από μία σειρά μέσα αναγωγής όπως η υδραζίνη, η υδροκινόνη και το ασκορβικό οξύ.^[68] Υφίστανται και άλλες μέθοδοι αναγωγής που θεωρούνται πιο αποτελεσματικές όπως η αναγωγή μέσω θερμικής κατεργασίας και η ηλεκτροχημική αναγωγή. Η αναγωγή μέσω θέρμανσης είναι όχι μόνο επιτυχής αλλά και χαμηλού κόστους, στην οποία παράγεται υλικό με ειδική επιφάνεια BET από 600 – 900 m²/g.^[69] Η ηλεκτροχημική αναγωγή έχει αναφερθεί ως αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του GO.^[70] Οι ατομικές στρώσεις του GO γενικά περιέχουν εποξειδικές ομάδες στο κυρίως μέρος και καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες μπορούν να ιονιστούν γύρω από τις άκρες.

Η παραγωγή υψηλής ποιότητας και απόδοσης γραφενίου σε χαμηλά κόστη έχει τεθεί σα στόχος εδώ και αρκετά χρόνια. Γενικά, η χημική αποφλοιώση του γραφίτη σε GO θεωρείται ως η πιο αποτελεσματική και χαμηλού κόστους μέθοδος.^[71,72] Μέσα από ανεξάρτητα φύλλα γραφενίου, που συχνά συσσωματώνονται σε σωματίδια των 15 – 25 μm σε διάμετρο κατά τη διαδικασία της αναγωγής, μπορούν να αποκτηθούν προϊόντα με

υψηλή ειδική επιφάνεια των μερικών εκατοντάδων m^2/g , προσφέροντας έτσι ιδανικές ιδιότητες ως υποψήφιο υλικό ηλεκτροδίου για συσκευές αποθήκευσης ενέργειας.^[33]

Τα υλικά στα οποία βασίζεται το GO έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να εστιάζεται στην ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία.^[74] Η χρήση υλικών που βασίζονται στο GO παρέχει μεγάλο έλεγχο στο μικροσύστημα εξαιτίας των ίδιων των υλικών που δύνανται να αποτεθούν μέσα από διαδικασίες διαλυμάτων σε επιφάνειες με υψηλή ακρίβεια. Επομένως, το GO αποκτά ένα πλεονέκτημα για κάτι μακροπρόθεσμο σα στόχο.^[75] Για την παραγωγή συσκευών που βασίζονται σε GO το κόστος μπορεί να μειωθεί αισθητά σε σχέση με τα συμβατά ηλεκτρόδια. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας μόνο ενός κλάσματος της ποσότητας των υλικών που βασίζεται το GO που αναγκαστικά διαλύονται στη διαδικασία απόθεσης λεπτών υμενίων.^[60,75] Επιπλέον, τα λεπτά αγώγιμα υμένα του GO που αποτίθενται σε υλικό βάση που είναι φθινό μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα σε μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας/ όγκο που καταλήγει με τη σειρά του σε χαμηλότερο κόστος παραγωγής ηλεκτροδίου. Ωστόσο, η μεγάλη επιφάνεια μπορεί να παρέχει μεγάλο αριθμό ενεργών σημείων. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων των υλικών βάσης του GO τα ηλεκτρόδια έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες και βιολογικές ηλεκτροαναλύσεις όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα:^[76,77]



Εικόνα 2.2.1.2. Αναπαράσταση Διαγράμματος Ηλεκτροδίων με Βάση το GO για Ηλεκτροχημικές Εφαρμογές^[22]

2.2.2. GO - Μεταλλικό Νανοσύνθετο

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι σημαντικά εξαιτίας της μοναδικής τους απόδοσης σε ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές και καταλυτικές εφαρμογές.^[78] Υπάρχουν υψηλές προσδοκίες για τα μεταλλικά νανοσωματίδια πως αν αποτεθούν σε φύλλα γραφενίου θα μπορούσαν πιθανότατα να επιδείξουν βελτιωμένες καταλυτικές, μαγνητικές και οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες.^[79] Η απόθεση των μεταλλικών οξειδίων ή των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του GO μπορεί να ανοίξει έναν τρόπο για την ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών.^[80]

2.2.2.1. GO – Νανοσύνθετο Χαλκού

Τα νανοσωματίδια χαλκού μελετώνται χάρη στην υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το υψηλό σημείο τήξης, η απλή προετοιμασία, το χαμηλό κόστος και η συμπεριφορά χαμηλής ηλεκτροχημικής αλλαγής.^[81] Τα νανοσωματίδια χαλκού έχουν σχηματιστεί με την top down προσέγγιση (ογκώδες δείγμα → σκόνη → νανοσωματίδια) και έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές.^[82]

2.2.2.2. GO – Νανοσύνθετο Αργύρου

Τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη βελτίωση των λειτουργιών του GO στις οπτικές, ηλεκτροχημικές και καταλυτικές δραστηριότητες. Μία πληθώρα μεθόδων για τη σύνθεση σταθερών διεσπαρμένων νανοσωματιδίων αργύρου έχουν εφευρεθεί και στις οποίες περιλαμβάνονται μέθοδοι όπως η Brust-Schiffrin, η ηχόλυση, η μέθοδος μικρογαλακτώματος και η ηλεκτροχημική σύνθεση, με τα τυπικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της καθεμιάς.^[83,84,85,86,87] Ωστόσο, το κοινό μειονέκτημα είναι πως μερικές από αυτές τις μεθόδους κάνουν χρήση επικίνδυνων αναγωγικών μέσων που σαν αποτέλεσμα έχουν την καταστροφή της δομής των στρωμάτων του GO ενώ κάποιες άλλες χρησιμοποιούν την top – down στρατηγική που επίσης καταστρέφει τη δομή των στρωμάτων.^[88] Οι in situ μέθοδοι για την προετοιμασία της σύνθεσης του νανοσύνθετου έχουν επίσης τα μειονεκτήματά τους καθώς απαιτούν αβέβαια για την αναγωγή μέσα όπως η υδραζίνη, τα βοροϋδρίδια και φορμαλδεΐδες και αυτή η διεργασία περιπλέκει το σύνολο της διαδικασίας. Επομένως, για την απόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου στην επιφάνεια του GO υφίσταται ανάγκη για προεργασία με αναγωγικά και επιφανειοδραστικά μέσα.^[89,90]

2.2.3. PANI Εμπλουτισμένη με DBSA

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι σημαντικά υλικά καθώς μέσω του συζευγμένου σπόνδυλου διπλού δεσμού παρέχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, αφού ενισχυθούν με κατάλληλους ενισχυτές.^[91] Τα υλικά του άνθρακα έχουν ληφθεί υπόψη για υπερπικνωτές αλλά εξαιτίας του γεγονότος πως κατέχουν χωρητικότητα διπλής στρώσης ενώ τα μεταλλικά οξειδία και τα αγώγιμα πολυμερή παρουσιάζουν χωρητικότητες Faraday, τα αγώγιμα πολυμερή τραβάνε κατά κύριο λόγο την προσοχή.^[92] Η χωρητικότητα Faraday είναι περίπου 100 φορές υψηλότερη από τη χωρητικότητα διπλής στρώσης κι επομένως η επιλογή των αγώγιμων πολυμερών στην εφαρμογή επιβάλλεται.^[93]

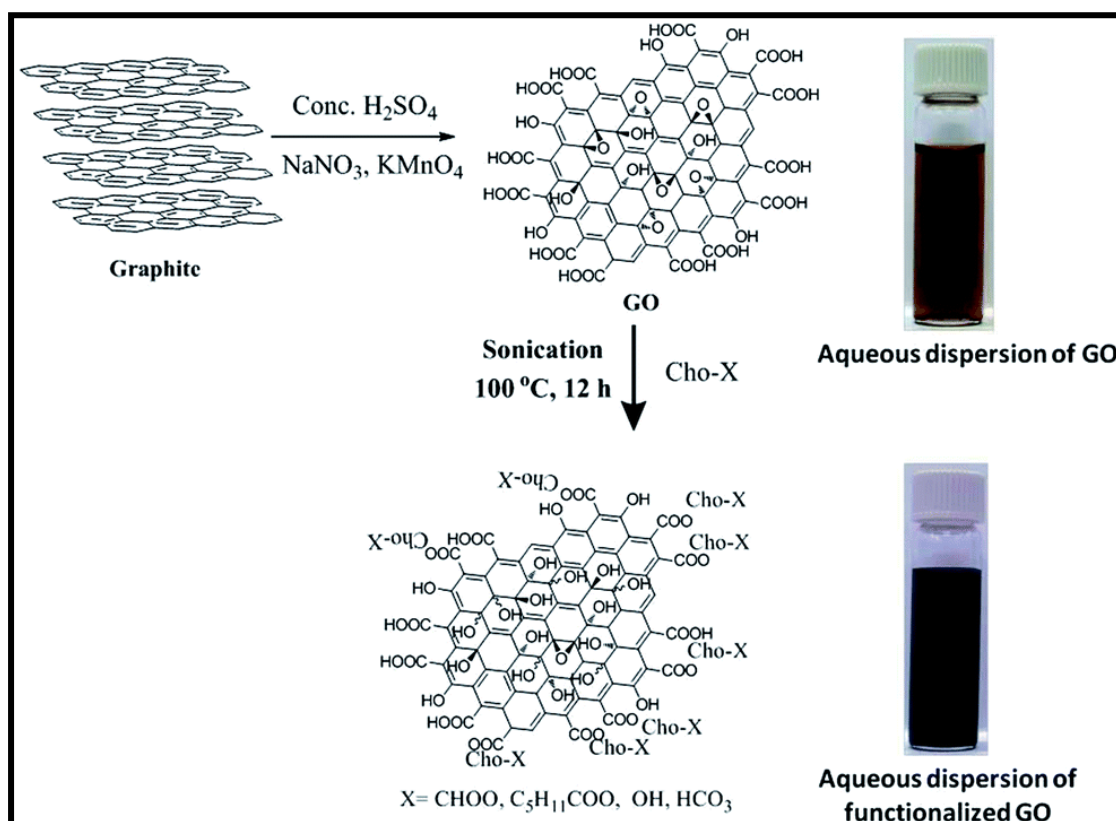
Η πολυανιλίνη (PANI) παρουσιάζει υψηλές δυνατότητες για συσκευές όπως ηλεκτροχημικά κελιά, μαγνητικές συσκευές αποθήκευσης και αισθητήρες υγρασίας. Ωστόσο, εξαιτίας των μειονεκτημάτων της PANI που περιλαμβάνουν τη μη διάλυση, τις αδύναμες μηχανικές ιδιότητες και τη χαμηλή επεξεργασιμότητα έχει μειωθεί η χρήση της σε βιομηχανικές εφαρμογές.^[94] Πρόσφατα, οι συνδυασμοί οργανικού υλικού/ αγώγιμου πολυμερούς/ μεταλλικού οξειδίου ή οργανικού υλικού/ αγώγιμου πολυμερούς/ σύνθετων μεταλλικών νανοσωματιδίων (μία νέα κλάση υλικών) έχουν βελτιωμένες ιδιότητες όταν συγκρίνονται με τα αγώγιμα πολυμερή ή τα μεταλλικά οξειδία/ μεταλλικά νανοσωματίδια ξεχωριστά. Η προσθήκη των μεταλλικών οξειδίων ή των μεταλλικών νανοσωματιδίων βελτιώνουν το μέγεθος, τη μορφολογία και τις ιδιότητες αγωγιμότητας του πολυμερούς.^[28,95] Τελευταία, για την PANI χρησιμοποιήθηκε προετοιμασία των συνθέτων της με οργανικά σωματίδια για τη βελτίωση της δυνατότητας επεξεργασίας της. Η PANI

ενισχυμένη με DBSA έχει αναφερθεί ότι αποδίδει υψηλότερη διαλυτότητα και ενισχυμένες ιδιότητες.^[96,97]

2.3. Σύνθεση των Υλικών των Ηλεκτροδίων

2.3.1. *Οξείδιο του Γραφενίου*

Για τη σύνθεση του γραφένιου έχουν εφευρεθεί πολλές τεχνικές όπου η 1^η σύνθεση πραγματοποιείται με μικρομηχανική απόσχιση από εξαιρετικά κανονισμένο γραφίτη. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την απολέπιση ενός στρώματος του γραφίτη χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία με επόμενο στάδιο τη μεταφορά του δείγματος σε πυριτικό υπόστρωμα.^[98] Αυτού του τύπου οι μέθοδοι ίσως να είναι οι ευρέως χρησιμοποιημένες και να έχουν μεγάλη ακρίβεια αλλά δεν έχουν αποτέλεσμα σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τα χημικά μέσα έχει αποδειχτεί ότι είναι πιο πρακτικά για προσέγγιση σε υλικά γραφένιου μεγάλης κλίμακας.^[20,99] Προς το παρόν, οι χημικές οδοί και οι προσπάθειες για την απολέπιση του γραφίτη έχουν συγκεντρωθεί κυρίως στην παράθεση υλικών ενδιάμεσα των στρωμάτων, στο χημικό διαχωρισμό, στη θερμική διάγκωση, στην οξειδοαναγωγή, στη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών αλλά και/ή σε συνδυασμούς των παραπάνω. Στο σήμερα, η μέθοδος Hummers είναι η πιο χρησιμοποιημένη για τη σύνθεση του GO και εμπεριέχει ισχυρούς παράγοντες ενίσχυσης όπως ο συνδυασμός υπερμαγγανικού καλίου με θειικό οξύ.^[100]



Εικόνα 2.3.1.1. Σχηματική Απεικόνιση της Σύνθεσης του GO^[101]

2.3.2. Μεταλλικά Νανοσωματίδια

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι σημαντικά για τη μοντέρνα τεχνολογία εξαιτίας των καταλυτικών τους ιδιοτήτων και τη μοναδική απόδοση σε πολλές εφαρμογές σε μία σειρά πεδίων.^[24,102] Έχουν εφαρμογές στη μαγνητική, στην ηλεκτρονική, στην οπτική, στις υδρογονώσεις, στις οξειδώσεις, στις αντιδράσεις αποσύνθεσης κλπ.^[102] Μπορούν να συντεθούν χρησιμοποιώντας μία ποικιλία τεχνικών όπως η χημική αναγωγή σε διάλυμα με τη χρήση αερίου υδρογόνου, αιθυλενογλυκόλης, υδριδίων, αλκοολών και άλλων γνωστών αναγωγικών μέσων.^[78,103] Άλλες τεχνικές σύνθεσης περιλαμβάνουν την ηλεκτροχημική αναγωγή, την απομόνωση με λέιζερ, τη μικρογαλακτοματοποίηση, την υποβοηθούμενη απόθεση και τη σωματιδιακή διάλυση.^[104] Τώρα, η μέθοδος πολυόλης έχει επιστρατευτεί για την επίλυση των ελλειμμάτων και των θεμάτων που αφορούν τον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για την επεξεργασία νανοσωματιδίων ασημιού, χρυσού, πλατίνας, παλλάδιου κλπ λόγω της καλής απόδοσης μεγέθους και σχήματος στην αιθυλενογλυκόλη.^[105,106,107,108,109] Σε όλες τις περιπτώσεις, το μέσο μέγεθος βρέθηκε μικρότερο των 10 nm. Η επιλογή του μεγέθους ελέγχεται εύκολα μέσω της αλλαγής της ολικής αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, τη θερμοκρασία της αντίδρασης και τη συγκέντρωση του PVP.^[110]

2.3.3. PANI Εμπλουτισμένη με DBSA

Τα αγώγιμα πολυμερή μπορούν να συντεθούν με τρεις διαφορετικούς τρόπους, του μαλακού προτύπου, του σκληρού προτύπου και χωρίς πρότυπο. Η μαλακού προτύπου χρησιμοποιεί μικκύλια σχηματισμένα από επιφανειοδραστικές ουσίες που περιορίζουν τον πολυμερισμό των αγώγιμων πολυμερών σε νανοϋλικά μικρών διαστάσεων.^[111] Η χωρίς πρότυπο περιλαμβάνει ποικιλία μεθόδων όπως η ηλεκτροχημική σύνθεση, οι χημικοί πολυμερισμοί, ο υδατικός/ οργανικός διεπιφανειακός πολυμερισμός, η διαστατική σύνθεση με ιοντίζουσα ακτινοβολία και ο πολυμερισμός διασποράς.^[112] Η σκληρού προτύπου περιλαμβάνει έναν αριθμό από διαφορετικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται για ανάλυση μονοδιάστατων νανοδομών και εμπεριέχει ανοδική αλουμίνα, γυαλί νανοκαναλιού, ιοντικά πολυμερή με χαραγμένη δομή και υμένα μαρμαρυγίας.^[112,113] Ο χημικός πολυμερισμός της ανιλίνης πραγματοποιείται σε όξινο διάλυμα. Η συνθήκη όξινης κατάστασης προκαλεί τη διαλυτοποίηση του μονομερούς όπως και το σχηματισμό άλατος σμαραγδίνης όπως η αγώγιμη PANI.^[114]

2.4. Ηλεκτρολύτες για Υπερπυκνωτές

Ο ηλεκτρολύτης περιέχει έναν ή παραπάνω διαλύτες με ένα ή παραπάνω είδη αδιάλυτων ιόντων. Η μηχανική αντοχή και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες ενός ηλεκτρολύτη καθορίζουν την εσωτερική αντίσταση ενός υπερπυκνωτή σε αρκετές περιπτώσεις.

2.4.1. Υδατικοί Διαλύτες

Οι ακόλουθες ιδιότητες επιτρέπουν στους υδατικούς ηλεκτρολύτες να εφαρμοστούν στους υπερπυκνωτές:

- Υψηλή Αγωγιμότητα
- Χαμηλή Αντίσταση Εντός του Πυκνωτή
- Εύκολη Ύγρανση με την Επιφάνεια του Ηλεκτροδίου
- Επιρροή στο Κόστος

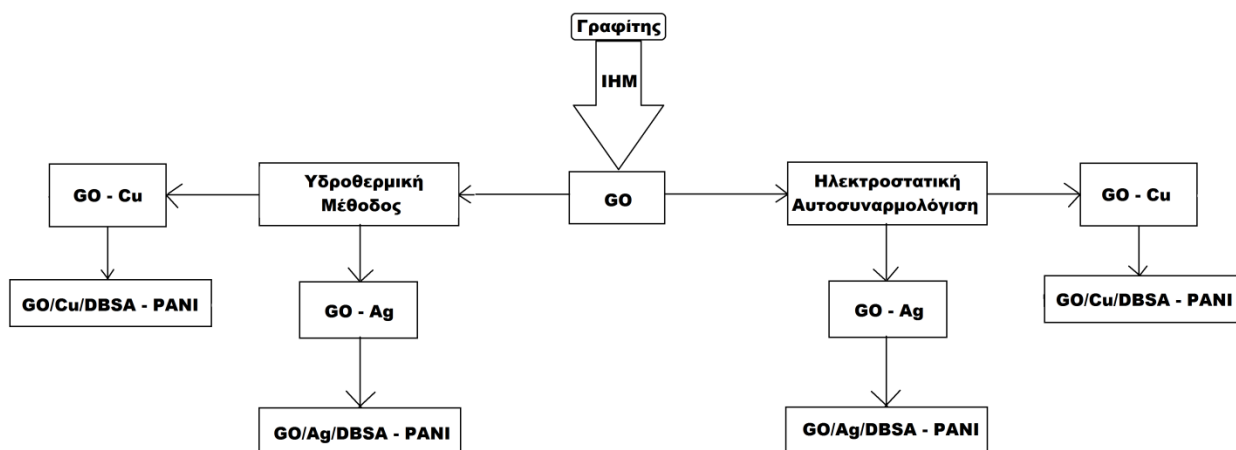
Σε γενικές γραμμές, τα υδατικά διαλύματα ηλεκτρολύτη περιέχουν όξινο, ουδέτερο και βασικό διάλυμα. Σε αυτή τη μελέτη εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα ακόλουθα πειράματα ήταν το H_2SO_4 .^[115,116,117]

Υπάρχει ένα πλήθος σημαντικών παραγόντων που επηρεάζουν τα παραπάνω υλικά:

- Διαλυτότητα Άλατος
- Βαθμός Διάστασης σε ελεύθερα ιόντα και παράγοντες όπως η έκταση του δεσμού των κατιόντων – ανιόντων ή του ζεύγους των ιόντων του υπό διάσταση άλατος που επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του άλατος, τη θερμοκρασία και τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη^[1118]
- Ιξώδες του διαλύτη, που είναι ιδιότητα που καθορίζεται από τη θερμοκρασία. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, υφίσταται μία αντίστοιχη μείωση στο ιξώδες. Υπάρχει επίσης η αναγκαιότητα ο διαλύτης να είναι χημικά σταθερός.

Κεφάλαιο II. Πειραματικό Μέρος

Στην παρούσα φάση της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζεται το σύνολο των πειραματικών διαδικασιών που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση και τη μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου. Ακολουθεί το διάγραμμα το οποίο λειτουργεί ως οδηγός για τη δημιουργία των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία:



Εικόνα II.1. Πλάνο Σύνθεσης του προς Μελέτη Υλικού

1. Μετατροπή του Γραφίτη σε Οξείδιο του Γραφενίου (GO)

Χημικά Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν της αναλυτικής κλίμακας και χρησιμοποιήθηκαν στη μορφή που παραλείφθηκαν από τη προμηθεύτρια εταιρεία Sigma – Aldrich χωρίς περαιτέρω εκκαθάριση.

- Γραφίτης (τάξης 1-2 μm)
- Νιτρικό Νάτριο (NaNO_3)
- Θεϊκό Οξύ (H_2SO_4 96 %)
- Υπερμαγγανικό Κάλιο (KMnO_4)
- Υπεροξείδιο του Υδρογόνου (H_2O_2 – Οξυζενέ, ≈ 30 %)
- Υδροχλωρικό Οξύ (HCl , ≥ 37 %)
- Ακετόνη (≥ 99 %)

Πειραματική Διαδικασία

Για τη μετατροπή του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου (GO) χρησιμοποιείται η τροποποιημένη μέθοδος Hummers με βασική $1^{\text{η}}$ ύλη σκόνη γραφίτη της τάξης 1-2 μm . Πιο ειδικά, 0,5 g σκόνης γραφίτη προστίθεται σε κρύο μίγμα 40 mL πυκνού H_2SO_4 (96 %) και 0,375 g NaNO_3 υπό δυνατή ανάδευση για 1 h, σε κρύο λουτρό. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προστίθενται σε μικρές δόσεις 2,25 g KMnO_4 ενώ με το πέρας το λουτρό πάγου διατηρείται για 2 h παραπάνω για να φτάσει η θερμοκρασία του μίγματος υπό των 10°C . Το πράσινο – καφέ μίγμα διατηρείται σε ανάδευση για 5 μέρες ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η οξειδοαναγωγική αντίδραση. Με την ολοκλήρωση αυτής, το καφέ – κόκκινο μίγμα που έχει δημιουργηθεί αναμιγνύεται με 70 mL υδατικού διαλύματος που περιέχει 3,65 mL H_2SO_4 . Το μίγμα αναδεύεται για 1 h υπό θέρμανση στους 98°C και αποκτά γκριζο – μαύρο χρώμα. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί στους 60°C , προστίθενται περίπου 2 mL H_2O_2

και το μίγμα αναδεύεται για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου. Για την απομάκρυνση του υπολειπόμενου οξέως που προήλθε από τη χρήση του KMnO_4 ακολουθείται η εξής διαδικασία. Το μίγμα φυγοκεντρείται για 10 min στις 4000 rpm και εκπλένεται με περίπου 600 mL υδατικού διαλύματος με 3 % H_2SO_4 , με 0,5 % H_2O_2 κι έπειτα τοποθετείται σε λουτρό με υπέρηχους για 10 min (οι δονήσεις των υπερήχων αποφλοιώνουν το οξείδιο του γραφίτη σε φύλλα GO). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται περίπου 8 φορές δηλαδή, έως ότου τελειώσει η ποσότητα του υδατικού διαλύματος. Τότε το μίγμα εκπλένεται και “καθαρίζεται” με 150 mL υδατικού διαλύματος με 3 % HCl 3 φορές. Έπειτα, εκπλένεται πλήρως 6 φορές με απιονισμένο νερό ούτως ώστε να απομακρυνθούν τα εναπομείναντα όξινα μέρη (μέχρι το $\text{pH} > 5$) και με ακετόνη 1 φορά για να αφυδατωθεί το μίγμα. Τέλος, το παραγόμενο GO ξηραίνεται στους 60 °C σε φούρνο υπό κενό κατά τη διάρκεια της νύχτας.^[119]

2. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Οξειδίου του Γραφενίου

Για να επιτευχθεί η ανάλυση του μεγέθους των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος HR – TEM (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Μετάδοσης) με μικροσκόπιο που είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή φασματοσκοπίας ενέργειας διασποράς (EDS). Ως θήκη δείγματος για την ακινητοποίηση διαλύματος 2 mL GO χρησιμοποιήθηκε πλέγμα χαλκού.

Για να μελετηθούν οι μορφολογικές ιδιότητες των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος HR – SEM. Τα υψηλής ανάλυσης μικρογραφήματα λήφθηκαν μέσω του Zeiss Auriga SEM.

Για να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος UV – Vis. Τα πειράματα της Υπεριώδους – Ορατούς Φασματομετρίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του UV – Visible φασματοφωτόμετρου Nicolet Evolution 100 της Thermo Electron σε εύρος μήκους κύματος από 200 – 800 nm χρησιμοποιώντας 1 cm κυψελίδα χαλαζία.

Για να μελετηθούν οι δομικές ιδιότητες των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FTIR. Τα φάσματα FTIR καταγράφηκαν μέσω του FTIR φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer FTIR model 100 σε εύρη κυματάρθμου από 400 – 4000 cm^{-1} .

Για να μελετηθούν οι εσωτερικές δομικές ιδιότητες των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Raman. Η φασματοσκοπία Raman έγινε με τη χρήση του Renishan inVia μικροσκοπίου Raman, με τη βοήθεια προϊόντος του Class 1 Laser.

Για να μελετηθούν οι κρυσταλλικές ιδιότητες των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD. Για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτινών X μέσω του περιθλασιόμετρου D8 Advance της Bruker AXS.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός 273 A Ποτενσιοστάτη/ Γαλβανοστάτη της εταιρείας Princeton Applied Research, όπου το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας τον επιτέλεσε υαλώδες ηλεκτρόδιο από άνθρακα, του βοηθητικού καλώδιο από πλατίνα και του αναφοράς ηλεκτρόδιο αργύρου/ χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl (3 M NaCl)). Μία μάζα των 20 mg δείγματος διαλύεται σε απιονισμένο νερό (1 mg/ mL) και το διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 1 h. Ένας όγκος 25 mL του μίγματος χρησιμοποιείται για να επικαλύψει με τη μορφή σταγόνων το υαλώδες ηλεκτρόδιο από άνθρακα το οποίο στεγνώνει σε συνθήκες δωματίου. Ένας όγκος 10 mL νάφιον ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$) χρησιμοποιείται για να επικαλύψει με τη μορφή σταγόνων το ηλεκτρόδιο που υπέστη επεξεργασία προηγουμένως και που στεγνώνει σε συνθήκες δωματίου ξανά. Το

συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Τα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας (CV) πραγματοποιήθηκαν σε εύρος δυναμικού από -1,0 έως 1,0 V και ρυθμό σάρωσης 50 mV/S σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M.

3. Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου – Χαλκού (GO – Cu) και Οξειδίου του Γραφενίου – Αργύρου (GO – Ag)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι μέθοδοι σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών GO – Cu και GO – Ag που χρησιμοποιήθηκαν είναι δύο και για τα δύο υλικά. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος και η ηλεκτροστατική αυτοσυναρμολόγηση. Οι διαδικασίες τους περιγράφονται παρακάτω.

3.1. Υδροθερμική Μέθοδος

Χημικά Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν της αναλυτικής κλίμακας και χρησιμοποιήθηκαν στη μορφή που παραλείφθηκαν από τη προμηθεύτρια εταιρεία Sigma – Aldrich χωρίς περαιτέρω εκκαθάριση. Το GO είναι προϊόν εργασίας στο αναλυτικό εργαστήριο.

- Οξείδιο του Γραφενίου (GO)
- Διένυδρος Χλωριούχος Χαλκός (CuCl₂·2H₂O)
- Νιτρικός Άργυρος (AgNO₃) (≥99.0%)

Πειραματική Διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ίδια και για τα δύο χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια. Αρχικά, δημιουργούνται δύο ξεχωριστά διαλύματα. Το πρώτο αναμιγνύοντας GO με απιονισμένο νερό με αναλογία 1:1 mg GO/mL νερού. Το δεύτερο διαλύοντας CuCl₂·2H₂O ή AgNO₃ σε απιονισμένο νερό σε αναλογία 9,78:10 mg άλατος/mL νερού. Τα δύο διαλύματα μεταφέρονται σε λουτρό με υπέρηχους για 20 min για να ομογενοποιηθούν. Έπειτα βαθμιαία το 1^ο διάλυμα προστίθεται στο 2^ο. Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου με μαγνήτη για 120 min. Μετά το διάλυμα μεταφέρεται μέσα σε αυτόκλειστο όγκου 50 mL θερμαίνεται για 4 h στους 150 °C. Το στερεό υπόλειμμα εκπλένεται με απιονισμένο νερό και φυγοκεντρείται στις 4000 rpm για 15 min περίπου 4 φορές. Αν το ίζημα δεν καθιζάνει τότε προτείνεται η διαδικασία της διήθησης για την παραλαβή του. Τέλος, το ίζημα ξηραίνεται στους 100 °C κατά τη διάρκεια της νύχτας.

3.2. Ηλεκτροστατική Αυτοσυναρμολόγηση

Χημικά Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν της αναλυτικής κλίμακας και χρησιμοποιήθηκαν στη μορφή που παραλείφθηκαν από τη προμηθεύτρια εταιρεία Sigma – Aldrich χωρίς περαιτέρω εκκαθάριση. Το GO είναι προϊόν εργασίας στο αναλυτικό εργαστήριο όπου ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως.

- Οξείδιο του Γραφενίου (GO)
- Διένυδρος Χλωριούχος Χαλκός ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Νιτρικός Άργυρος (AgNO_3) ($\geq 99.0\%$)
- Βρωμιούχο Κέτυλο Τριμεθυλαμμώνιο (CTAB) (98 %)
- Πόλυ – 4 – Στυρολοσουλφονικό Νάτριο (PSS) (~70 000 σκόνη)
- Οξικό Νάτριο (NaAc ή CH_3COONa) ($\geq 99\%$)
- Άνυδρη Αιθυλενογλυκόλη (99.8 %)
- Πολύ – αιθυλενογλυκόλη (PEG)(400 σκόνη)
- Ακετόνη ($\geq 99.9\%$)
- Απόλυτη Αιθανόλη

Πειραματική Διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ίδια και για τα δύο χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια. Αρχικά, 30 mg GO διασκορπίζονται σε 40 mL υδατικού διαλύματος CTAB 1% w/v. Το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 min ενώ στη συνέχεια φυγοκεντρείται. Μετά το προϊόν διασκορπίζεται σε 40 mL PSS 1 % w/v ενώ στη συνέχεια αναδεύεται για 30 min. Έπειτα το μίγμα αναδεύεται για 12 h. Το PSS αφαιρείται με τη χρήση διαδοχικών φυγοκεντρήσεων και τότε το ίζημα διασκορπίζεται σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Με το πέρας του παραπάνω διαστήματος προστίθενται σταδιακά 0,1 g AgNO_3 ή $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ακολουθεί τοποθέτηση του μίγματος στο λουτρό υπερήχων για 30 min προκειμένου το μείγμα να σταθεροποιηθεί. Μετέπειτα κι ενώ το δείγμα αναδεύεται για 30 min προστίθενται σταδιακά 3,6 g NaAc και μετά 1 g PEG. Τότε το εναιώρημα σφραγίζεται σε αυτόκλειστο με θήκη από τεφλόν όγκου 150 mL και θερμαίνεται στους 200 °C για 12 h. Στη συνέχεια, αφού το αυτόκλειστο ψυχθεί φυσικά σε θερμοκρασία δωματίου, το δείγμα αφαιρείται και διηθείται – εκπλένεται με απόλυτη αιθανόλη για να αποκτηθεί το ίζημα. Τέλος, το ίζημα ξηραίνεται στους 60 °C για 12 h σε φούρνο υπό κενό.

4. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Νανოსωματιδίων (GO-Cu και GO-Ag)

Για να επιτευχθεί η ανάλυση του μεγέθους των νανოსωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος HR – TEM (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Μετάδοσης) με μικροσκόπιο που είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή φασματοσκοπίας ενέργειας διασποράς (EDS). Ως θήκη δείγματος για την ακινητοποίηση διαλύματος χρησιμοποιήθηκε πλέγμα χαλκού.

Για να μελετηθούν οι μορφολογικές ιδιότητες των νανοσύνθετων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος HR – SEM. Τα υψηλής ανάλυσης μικρογραφήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μετάδοσης (HRSEM) λήφθηκαν μέσω του Ziess Auriga SEM.

Για να μελετηθούν οι δομικές ιδιότητες των νανοσύνθετων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FTIR. Τα φάσματα FTIR καταγράφηκαν μέσω του FTIR φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer FTIR model 100 σε εύρη κυματάριθμου από 400 – 4000 cm^{-1} .

Για να μελετηθούν οι εσωτερικές δομικές ιδιότητες των νανοσύνθετων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Raman. Η φασματοσκοπία Raman έγινε με τη χρήση του Renishan inVia μικροσκοπίου Raman, με τη βοήθεια προϊόντος του Class 1 Laser.

Για να μελετηθεί η στοιχειακή σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRF. Τα φάσματα XRF λήφθηκαν με τη χρήση της φορητής συσκευής XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με λυχνία ροδίου (Rh) για την παραγωγή ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενο (σύστημα Peltier) ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN, σε τάση λειτουργίας 40 kV με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή 15 μA , ενώ η λήψη κάθε φάσματος γινόταν για 200s χρησιμοποιώντας κατάλληλο

φίλτρο (σύνθεσης 1 mil Ti /12 mil Al). Τα ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της σταθερότητάς τους και του μικρού τους μεγέθους όταν απαιτούνται συνεχείς και μονοχρωματικές πηγές. Το σύστημα εκπομπής ακτίνων X περιορίζει τις L φασματικές γραμμές του Rh, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ιχνοστοιχείων στο φάσμα. Η στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν με την XRF πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών S1XRF και ARTAX της Bruker-AXS. Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό πρόγραμμα ARTAX και έγινε ταυτοποίηση των κορυφών που προκύπτουν κατά την εκπομπή φωτονίων χαρακτηριστικής ενέργειας (δευτερογενών ακτίνων X), η οποία ακολουθεί τη μετατόπιση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, μετά την ακτινοβολήσή τους με ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L στοιβάδας.

Για να μελετηθούν οι κρυσταλλικές ιδιότητες των νανοσύνθετων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD. Για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X μέσω του περιθλασιόμετρου D8 Advance της Bruker AXS. Ως θήκη δείγματος για την ακινητοποίηση διαλύματος 2 μL GO χρησιμοποιήθηκε πλέγμα χαλκού.

5. Σύνθεση Νανοσύνθετων με Αγκιστρωμένο DBSA και Προσθετική PANI και Μελέτη τους ως Υπερπυκνωτές

Για να καταστεί εφικτή η λειτουργία των νανοσύνθετων ως υπερπυκνωτές κρίνεται αναγκαία η απόθεση πολυανιλίνης στην επιφάνειά τους καθώς αυτή αποτελεί αγώγιμο πολυμερές κι επομένως ενισχύει την αγωγιμότητα και τη μηχανική αντοχή του παραγόμενου πολυμερούς.

5.1. Σύνθεση Νανοσύνθετων με Ενισχυμένη PANI μέσω DBSA

Χημικά Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν της αναλυτικής κλίμακας και χρησιμοποιήθηκαν στη μορφή που παραλείφθηκαν από τη προμηθεύτρια εταιρεία Sigma – Aldrich χωρίς περαιτέρω εκκαθάριση. Τα νανοσύνθετα υλικά (GO – Cu και GO – Ag) είναι προϊόντα εργασίας στο αναλυτικό εργαστήριο όπου ακολουθήθηκαν οι μέθοδοι σύνθεσης που περιγράφηκαν προηγουμένως.

- Οξείδιο του Γραφενίου με επικάλυψη Χαλκού (GO – Cu)
- Οξείδιο του Γραφενίου με επικάλυψη Αργύρου (GO – Ag)
- Δωδεκυλο Βενζολοσουλφονικό Οξύ (DBSA, $\geq 98\%$)
- Υδροχλώριο (HCl, $\geq 37\%$)
- Ανιλίνη διπλής απόσταξης ($\geq 99.5\%$),
- Υπερθειικό Αμμώνιο ((NH_4)₂S₂O₈, $\geq 98\%$)

Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, αραιώνεται ποσότητα 126 mL DBSA αρχικής συγκέντρωσης 3,18 M (όπως παραλείφθηκε) και 39 mL HCl αρχικής συγκέντρωσης 10,1 M (όπως παραλείφθηκε) σε 232 mL απιονισμένου νερού. Τελικό αποτέλεσμα αποτελεί το διάλυμα 400 mL 1 M HCl και 1 M DBSA. Σε αυτό το διάλυμα αναμιγνύονται 0,5 g GO – Cu και μεταφέρονται σε λουτρό

υπέρηχων για 5 h. Έπειτα, 12,53 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ αναμιγνύονται σε 100 mL HCl 1 M. Μετέπειτα αναδεύεται το μείγμα με το GO – Cu σε λουτρό με πάγο για 6,5 h κατά τη διάρκεια των οποίων αναμιγνύονται σε μορφή σταγόνας 5 mL ανιλίνης διπλής απόσταξης και το διάλυμα υπερθειικού αμμωνίου που δημιουργήθηκε προηγουμένως. Το συγκεκριμένο βήμα ακολουθείται καθώς πραγματοποιείται in situ οξειδωτικός πολυμερισμός της ανιλίνης με το επιφορτισμένο με μέταλλο οξείδιο του γραφενίου. Το πρασινωπό προς μαύρο ίζημα που λαμβάνεται εκπλένεται πλήρως με διάλυμα νερού – μεθανόλης διπλής απόσταξης για να απομακρυνθούν τα όποια ίχνη των αντιδραστηρίων ή ολιγομερών της πολυανιλίνης, μέχρι το διήθημα γίνει πλήρως διαφανές. Τελικά, το παραγόμενο νανοσύνθετο ξηράνεται στους 60 °C και αποθηκεύεται σε ξηραντήρα. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθείται και για το δείγμα GO – Ag. Τα νέα δείγματα ονομάζονται GO/Cu /DBSA – PANI και GO/Ag/DBSA – PANI αντίστοιχα.

5.2. Κατασκευή του Υλικού των Ηλεκτροδίων

Χημικά Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν της αναλυτικής κλίμακας και χρησιμοποιήθηκαν στη μορφή που παραλείφθηκαν από τη προμηθεύτρια εταιρεία Sigma – Aldrich χωρίς περαιτέρω εκκαθάριση. Τα νανοσύνθετα υλικά (GO/Cu /DBSA – PANI και GO/Ag/DBSA - PANI) είναι προϊόντα εργασίας στο αναλυτικό εργαστήριο όπου ακολουθήθηκαν οι μέθοδοι σύνθεσης που περιγράφηκαν προηγουμένως.

- GO/Cu /DBSA – PANI
- GO/Ag/DBSA – PANI
- Αιθάλη
- Ισοπροπανόλη ($\geq 99,7\%$)
- Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE)

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα για την κατασκευή του ηλεκτροδίου είναι 40 mg ενεργού υλικού, 5 mg αιθάλης, 5 mg (3 σταγόνες) ισοπροπανόλης και 8 mg πολυτετραφθοροαιθυλένιου που αποτελεί το συνδετικό υλικό του μίγματος. Το ενεργό υλικό αποτελείται από τα νανοσύνθετα με αγκιστρωμένο DBSA και ενισχυμένη PANI (GO/Cu /DBSA – PANI και GO/Ag/DBSA - PANI). Η αιθάλη, το PTFE και τα νανοσύνθετα αναμιγνύονται μεταξύ τους και συνθλίβονται για να διαβεβαιωθεί η σωστή ανάμειξή τους. Για το δοσμένο ηλεκτρόδιο, σχετικά υλικά αναμιγνύονται σε ποτήρι ζέσεως των 10 mL για να διαμορφωθεί μία ζύμη. Η ζύμη μεταφέρεται σε επίπεδο γυάλινο πιάτο. Μία ράβδος από ανοξείδωτο ατσάλι και τεφλόν χρησιμοποιήθηκε για να πλάσει τη ζύμη σε απλωμένα εύκαμπτα λεπτά φιλμ της τάξης των mm. Καθώς σχηματίζεται το λεπτό φιλμ η ζύμη πλάθεται σχηματίζοντας κυλίνδρους πολλές φορές με τη συνεχή προσθήκη 3 σταγόνων ισοπροπανόλης για να είναι σίγουρη η σωστή ανάμειξη των υλικών μέσα στο υμένιο. Το λεπτό υμένιο τοποθετείται σε φούρνο υπό κενό και ψήνεται στους 80 °C. Μόλις τα λεπτό υμένιο ξηραθεί κόβεται σε μικρές επίπεδες επιφάνειες για την κατασκευή του ηλεκτροδίου. Η συγκεκριμένη διαδικασία ακολουθείται διαφορετικά για κάθε νανοσύνθετο.^[120]

5.3. Κατασκευή του Κελιού του Υπερπυκνωτή

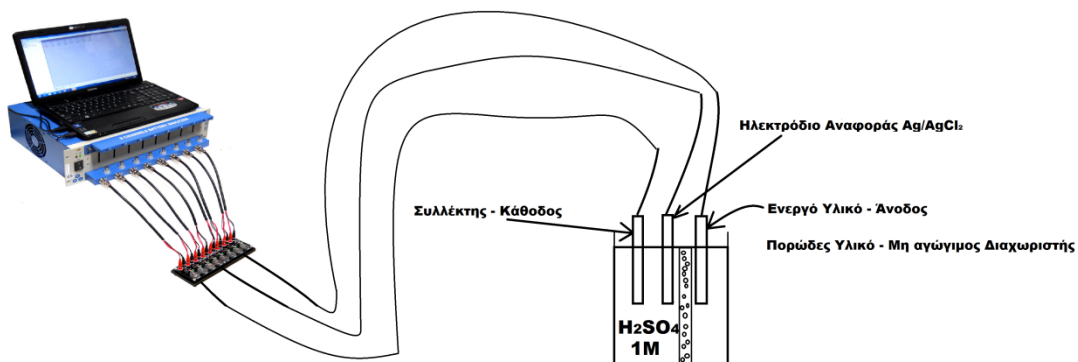
Οργανολογία

Οι μετρήσεις στο σύστημα – ηλεκτρολυτικό κελί που μελετήθηκε λήφθηκαν από την οκτώ καναλιών μπαταρία – μηχανή δοκιμών BTS8 – 3.

Πειραματική Διαδικασία

Ένα μονό ηλεκτρόδιο συναρμολογήθηκε σε 3 κομμάτια: το υλικό του ηλεκτροδίου, το συλλέκτη ρεύματος από ανοξείδωτο χάλυβα με τη μορφή πλέγματος και καλώδιο από ανοξείδωτο ασάλι. Το ηλεκτρόδιο συναρμολογήθηκε κόβοντας το συλλέκτη ρεύματος σε ορθογώνιο διάστασης 1 cm x 4 cm. Ο συλλέκτης μετά καθαρίζεται μέσα σε αιθανόλη, ξηραίνεται και μετά ζυγίζεται. Η περίπου 1 cm² επίπεδη επιφάνεια τοποθετείται στο πλέγμα από ανοξείδωτο ασάλι και πιέζεται στα 20 MPa για 5 min. Το ηλεκτρόδιο τότε ζυγίζεται και η διαφορά μάζας καταναλώθηκε ως ενεργή μάζα του ηλεκτροδίου. Το καλώδιο από ανοξείδωτο ασάλι συνδέεται σφιχτά πάνω στο συλλέκτη ρεύματος ως εξωτερική σύνδεση του κυκλώματος λειτουργώντας έτσι ως κάθοδος. Το ενεργό υλικό δηλαδή, το νανοσύνθετο με αγκιστρωμένο DBSA και προσθετική PANI, λειτουργεί ως άνοδος. Το καλώδιο από ανοξείδωτο ασάλι και το ενεργό υλικό ουσιαστικά αποτελούν τα 2 ηλεκτρόδια στο ασύμμετρο κελί του υπερπυκνωτή. Το σύστημα του κελιού κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα H₂SO₄ 1 M για ηλεκτρολύτη. Τέλος, το κελί κατασκευάστηκε με τη συγκράτηση των 2 ηλεκτροδίων (άνοδο και κάθοδο) μέσω ενός πορώδους και ηλεκτρικά μη αγώγιμου διαχωριστή που έχει τεθεί ανάμεσά τους για να διαμορφώσει τη ρύθμιση του κελιού.^[120]

Στην παρακάτω εικόνα αποτυπώνεται ποιοτικά η συνδεσμολογία της μηχανής δοκιμών με το ηλεκτρολυτικό κελί που κατασκευάστηκε και περιγράφηκε παραπάνω:



Εικόνα 5.3.1. Ποιοτική Απεικόνιση της Συνδεσμολογίας της Μηχανής Δοκιμών BTS8 – 3 με το Ηλεκτρολυτικό Κελί

6. Ποιοτικός Χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων με Αγκιστρωμένο DBSA και Προσθετική PANI

Για να επιτευχθεί η ανάλυση του μεγέθους των νανοσύνθετων με αγκιστρωμένο DBSA και προσθετική PANI χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος HR – TEM (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Μετάδοσης) με μικροσκόπιο που είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή φασματοσκοπίας ενέργειας διασποράς (EDS). Ως θήκη δείγματος για την ακινητοποίηση διαλύματος χρησιμοποιήθηκε πλέγμα χαλκού.

Για να μελετηθούν οι κρυσταλλικές ιδιότητες των νανοσύνθετων με αγκιστρωμένο DBSA και προσθετική PANI χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD. Για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτινών X μέσω του περιθλασιόμετρου D8 Advance της Bruker AXS. Ως θήκη δείγματος για την ακινητοποίηση διαλύματος 2 mL GO χρησιμοποιήθηκε πλέγμα χαλκού. Η στοιχειακή σύνθεση των συνθετικών υλικών ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας την ενέργεια διασποράς των ακτινών X.

Για να μελετηθούν οι δομικές ιδιότητες των νανοσύνθετων με αγκιστρωμένο DBSA και προσθετική PANI χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FTIR. Τα φάσματα FTIR καταγράφηκαν μέσω του FTIR φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer FTIR model 100 σε εύρη κυματάρθμου από 400 – 4000 cm^{-1} .

Οι μετρήσεις στο σύστημα – ηλεκτρολυτικό κελί που μελετήθηκε λήφθηκαν από την οκτώ καναλιών μπαταρία – μηχανή δοκιμών BTS8 – 3. Το κελί κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M.

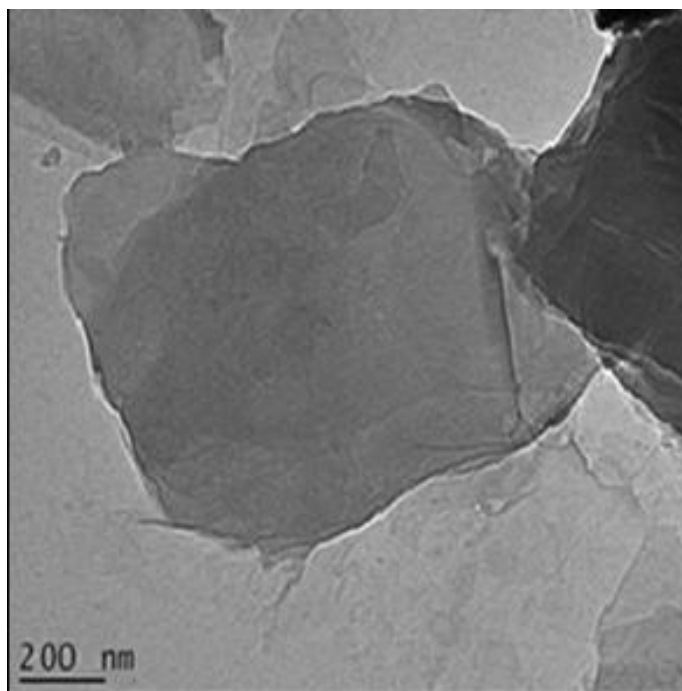
Κεφάλαιο III. Αποτελέσματα

Στην παρούσα φάση της διπλωματικής αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μία σειρά πειραμάτων που είχαν ως στόχο να διερευνηθούν και να αποδείξουν την καταλληλότητα του GO για χρήση ως υλικό σε υπερπυκνωτές.

1. Αποτελέσματα Ανάλυσης GO

1.1. Ανάλυση Μεγέθους Σωματιδίων GO

Μέσω της μεθόδου HR – TEM επιχειρείται η συλλογή πληροφοριών όσον αφορά τις δομικές ιδιότητες των υλικών συμπεριλαμβανομένων του μεγέθους, του σχήματος και της χημικής σύνθεσης των σωματιδίων του GO.^[121] Στην ακόλουθη εικόνα 1.1.1 αποτυπώνεται το μικρογράφημα του GO που μελετάται:

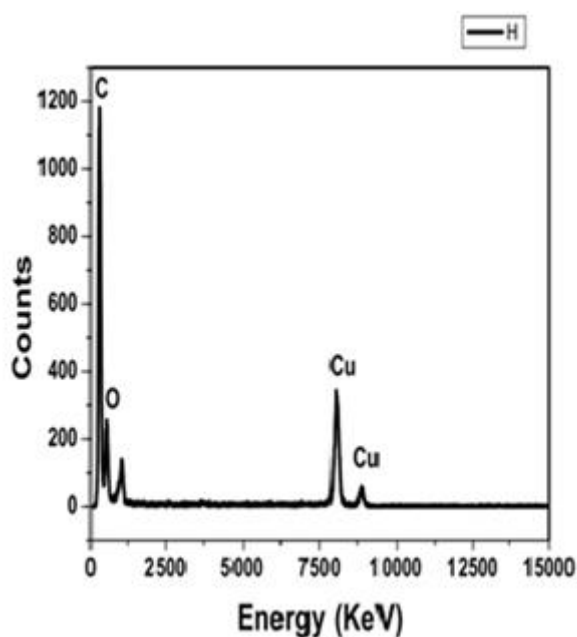


Εικόνα III.1.1.1. HR – TEM μικρογράφημα GO

Παρατηρώντας το μικρογράφημα της εικόνας III 1.1.1, σε μια προσπάθεια εξαγωγής συμπεράσματος σε σχέση με την επιτυχή απολέπιση της δομής στρωμάτων του γραφίτη,^[63] φαίνεται πως το GO διατηρεί μία υποδομή που μοιάζει με πλέγμα γραφενίου η οποία προήλθε από την ηχητική κατεργασία. Τα φύλλα του δείγματος είναι της τάξης των nm και συμπεραίνεται πως είναι ελαφριά και διαφανή ενώ φαίνεται πως είναι τοποθετημένα στην κορυφή του πλέγματος του χαλκού.^[122] Τα συγκεκριμένα νανοφύλλα φαίνονται επίπεδα ενώ είναι πιο ευρεία από 1,5 μm. Παράλληλα, εξαιτίας της διαδικασίας οξείδωσης προέκυψαν πολυάριθμα ελαττώματα και λειτουργικές ομάδες sp^3 υβριδισμού ατόμων άνθρακα όπως αποτυπώνονται ως ρυτίδες και κλίσεις.^[123] Εν γένει, τα νανοφύλλα GO έχουν την τάση να συναρμολογούνται μεταξύ τους και να διαμορφώνουν συσσωματώματα πολλών στρωμάτων.^[100,124] Ωστόσο, στο συγκεκριμένο μικρογράφημα, η ύπαρξη

τοπολογικών χαρακτηριστικών κατά μήκος της επιφάνειας σε συνδυασμό με την επικαλυπτόμενη επιφάνεια των νανοφύλλων GO αποκαλύπτουν πως είναι εξαιρετικά διασκορπισμένα στο νερό.^[98,125,126]

Στην ακόλουθη εικόνα 1.1.2 αποτυπώνεται η ανάλυση μέσω EDS:

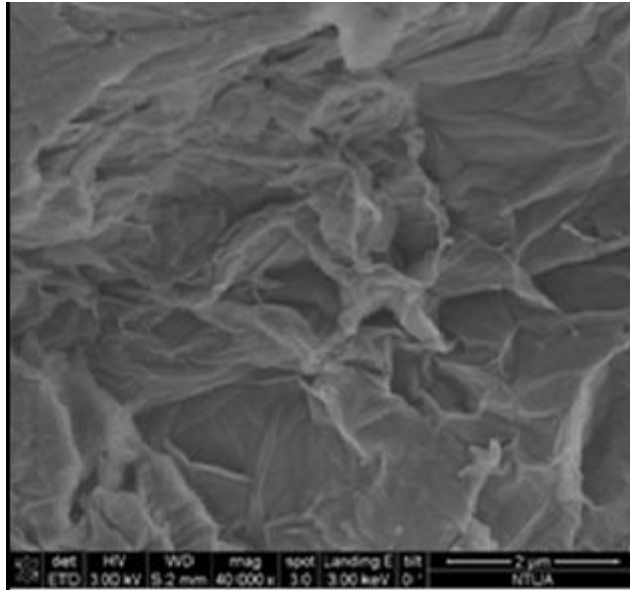


Διάγραμμα 1.1.2. Φάσμα EDS του GO

Στην εικόνα 1.1.2 αποτυπώνεται το φάσμα EDS του GO όπου προσδιορίζεται η στοιχειακή του σύνθεση και επιβεβαιώνεται η ύπαρξη των λειτουργικών ομάδων, άνθρακα και οξυγόνου, που βρίσκονται στο GO. Τα ίδια συμπεράσματα αποτυπώνονται και μέσω της FTIR παρακάτω.^[21,127] Τέλος, η ύπαρξη του χαλκού αποδίδεται στο πλέγμα χαλκού που χρησιμοποιήθηκε κατά την προετοιμασία του δείγματος.

1.2. Μορφολογικές Ιδιότητες του GO

Μέσω του HR – SEM παρέχονται πληροφορίες της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών που περιλαμβάνουν την τραχύτητα, τη μορφή και το μέγεθος των σωματιδίων και την απορροφητικότητα. Στην ακόλουθη εικόνα 1.2.1. αποτυπώνεται το μικρογράφημα HR – SEM του GO που μελετάται:



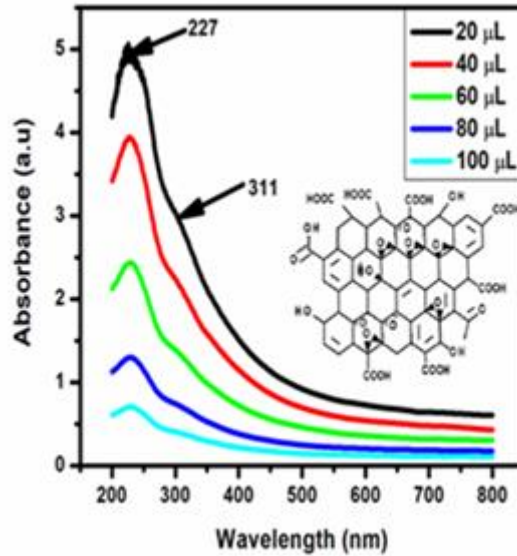
Εικόνα III.1.2.1. HR – SEM μικρογράφημα GO στα 2μm

Όπως αποτυπώνεται στην εικόνα III 1.2.1 και το GO απολεπίσθηκε αποτελεσματικά δηλαδή, διαμορφώθηκαν ξεχωριστά λεπτά φύλλα ενώ είναι αρκετά ρυτιδωμένα δηλαδή, έχουν διαμορφωθεί πορώδεις δομές.^[66] Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται πως το GO διαμορφώθηκε σαν ένα απορροφητικό δίκτυο του οποίου η δομή μοιάζει με ρευστό σφουγγάρι εξαιτίας των καλά καθορισμένων και διασυνδεδεμένων τρισδιάστατων φύλλων γραφενίου.^[21,127] Τα νανοφύλλα του GO επαναλαμβάνουν σε μεγάλη έκταση τη δομή δεματίων με μία μορφολογία που προσομοιάζει σε φυλλάδια με μεγάλο πάχος,^[128] λείες επιφάνειες και ρυτιδωμένες άκρες.^[129]

1.3. Οπτικές Ιδιότητες του GO

Μέσω των φασμάτων UV - Vis των υδατικών διασπορών του GO μπορούν να αναγνωριστούν χρωμοφόρες ή αυξόχρωμες ομάδες δηλαδή, ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ακτινοβολίας στο εγγύς υπεριώδες. Αυτές είναι ακόρεστες ομάδες ή ετεροάτομα με μονήρη ηλεκτρόνια όπου οι αυξόχρωμες είναι ομάδες που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους (π.χ. -OH, -Cl) και οι χρωμοφόρες είναι δραστικές ομάδες που αποτελούν κομμάτι ενός κορεσμένου μορίου που δεν έχει ελεύθερα μη δεσμικά ηλεκτρόνια (π.χ. ακόρεστοι δεσμοί συγκεκριμένων υδρογονανθράκων).

Τα αποτελέσματα των φασμάτων UV – Vis του GO προέκυψαν από δοκιμές σε συγκεκριμένους όγκους απιονισμένου νερού των 20, 40, 60, 80 και 100 μL και είναι τα ακόλουθα:



Εικόνα III.1.3.1. UV – Vis Φάσμα GO 20, 40, 60, 80 και 100 μL στην περιοχή των 200 – 800 nm σε απιονισμένο νερό

Στο συγκεκριμένο φάσμα παρατηρήθηκαν 2 συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που ταυτοποιούν το GO:

1. Μία κοίλη καμπύλη περίπου στα 311 nm που ανταποκρίνεται σε κορυφή $n - \pi^*$ μοριακού τροχιακού, καμπύλη που υφίσταται σε όλα τα δείγματα όπως αποτυπώνονται στα διαγράμματα
2. Μία χαρακτηριστική κορυφή στα 227 nm που ανταποκρίνεται σε κορυφή $\pi - \pi^*$ μοριακού τροχιακού^[130,131]

Μέσα από μελέτες με τη μέθοδο UV – Vis έχει εξαχθεί σα συμπέρασμα πως η οπτική απορρόφηση από GO αποτυπώνεται μέσω της κορυφής του $\pi - \pi^*$ μοριακού τροχιακού κοντά στα 227 nm.^[132] Η συγκεκριμένη κορυφή στη νανοκλίμακα εξαρτάται από τον sp^2 υβριδισμό και από χρομοφόρες ομάδες όπως οι δεσμοί C=C, C=O και C–O.^[67,133]

Το κενό ζώνης υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης απορρόφησης συνεπώς:

$$(E) = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

όπου: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ (η σταθερά του Planck)

$C = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (η ταχύτητα του φωτός)

λ : χαρακτηριστικό μήκος κύματος της καμπύλης του δείγματος

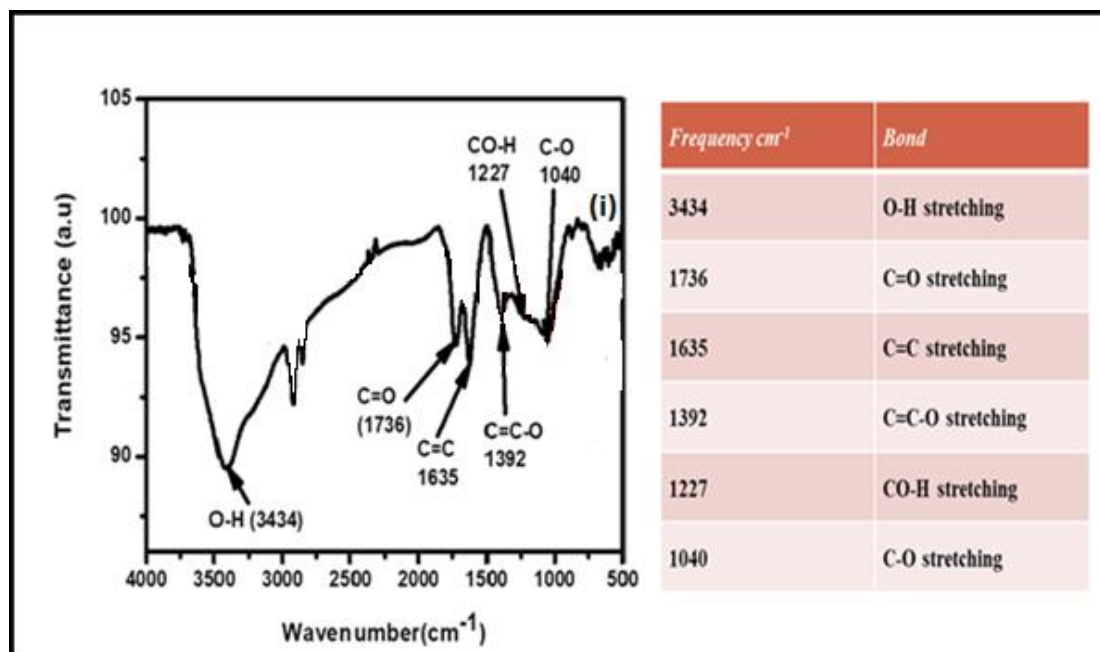
$$\text{άρα: } (1) \rightarrow (E) = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 3,0 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{348,579 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5,702 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

και μέσω της μετατροπής όπου: $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$$(E) = \frac{5,702 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 3,56 \text{ eV}$$

1.4. Δομικές Ιδιότητες του GO

Για να μελετηθούν οι δομικές ιδιότητες του GO λήφθηκε φάσμα μέσω της μεθόδου FTIR και είναι το ακόλουθο:

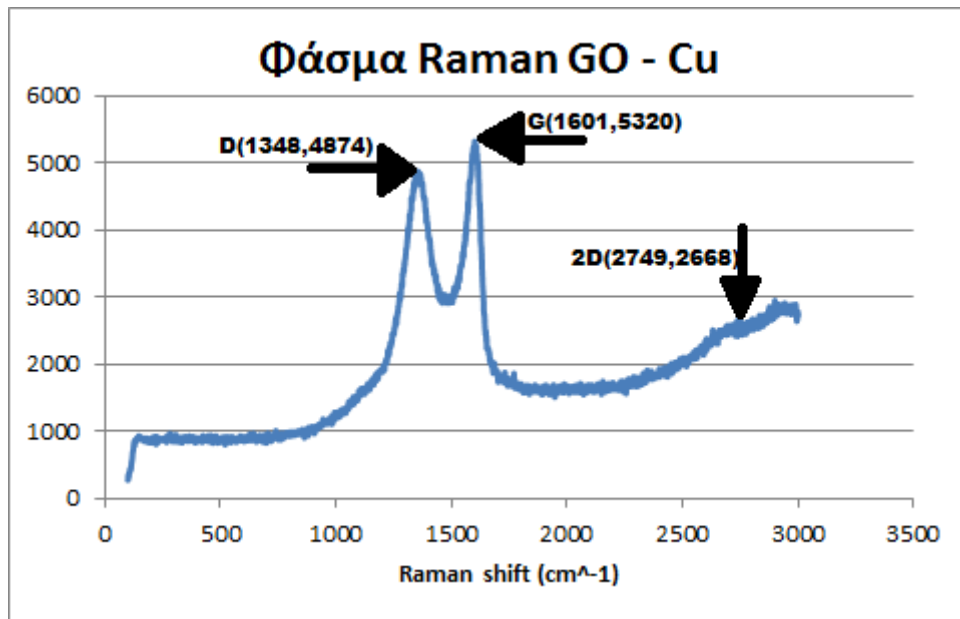


Διάγραμμα 1.4.1. Φάσμα FTIR του GO

Όπως φαίνεται, μέσα από το φάσμα και από τα στοιχεία του βοηθητικού διπλανού πίνακα, υφίσταται μία σειρά κορυφών που ουσιαστικά υποδηλώνουν την ταυτότητα του GO στο δείγμα. Η κορυφή στα 3434 cm⁻¹ υποδηλώνει την ύπαρξη O-H, η αντίστοιχη στα 1736 cm⁻¹ υποδηλώνει την ύπαρξη διπλού δεσμού C=O δηλαδή, καρβοξυλομάδες ή τμήματα καρβονυλίου. Τα γραφίτικα τμήματα αποτυπώνονται μέσα από τους δεσμούς C-C που γίνονται εμφανή από την κορυφή στα 1635 cm⁻¹ και από το δεσμό C=C-O που γίνεται εμφανής από την κορυφή στα 1392 cm⁻¹. Η ζώνη που υφίσταται από τα 980 – 1250 cm⁻¹ εμπεριέχει το δεσμό C-O (στα 1040 cm⁻¹) ενώ η ομάδα υδροξυλίου O-H (στα 1227 cm⁻¹) οφείλεται σε αλλαγή των όξινων καρβοξυλικών ομάδων.^[58,112] Συμπερασματικά, η ύπαρξη όλων αυτών των χαρακτηριστικών ομάδων μέσω των κορυφών τους επιβεβαιώνει την οξείδωση του γραφίτη^[57] ενώ τέλος η χαρακτηριστική κορυφή στα 1635 cm⁻¹ είναι αποτέλεσμα των δονήσεων του αρωματικού δεσμού C=C του υβριδισμένου sp² μη οξειδωμένου δικτύου.^[134,135]

1.5. Εσωτερικές Δομικές Ιδιότητες του GO

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση υλικών από άνθρακα, ειδικά μέσω της παρατήρησης των συζευγμένων δεσμών και των διπλών δεσμών C=C που αποτυπώνουν υψηλές πυκνότητες στα φάσματα Raman.^[136] Το φάσμα Raman του GO είναι το ακόλουθο:

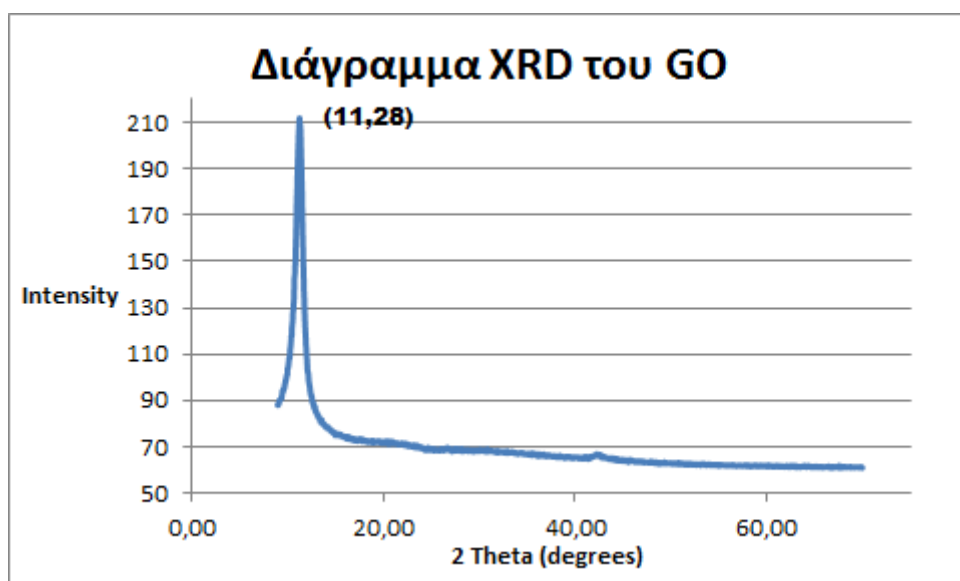


Διάγραμμα 1.5.1. Φάσμα Raman του GO

Στο GO, η ταλάντωση του πλέγματος που προκαλείται από τη διέγερση μέσω λέιζερ αποτυπώνεται σε δύο κορυφές, τη D(1348, 4874) και τη G(1601, 5320), στο φάσμα Raman. Η κορυφή D οφείλεται σε δευτερεύουσα εκπομπή μίας διαφορετικής δόνησης^[66] και ανταποκρίνεται σε ατέλειες μέσα στο sp^2 δίκτυο ενώ οι κορυφές G και 2D(2749, 2668) αποδίδονται στην πρωταρχική λειτουργία δόνησης του αρχικού γραφίτη.^[136,137,138]

1.6. Κρυσταλλικές Ιδιότητες του GO

Μέσω XRD λήφθηκε μεγάλο εύρος γωνιών για δείγματα σκόνης GO ούτως ώστε να εκτιμηθεί με ακρίβεια ο βαθμός της απολέπισης που μπορεί να εκτιμηθεί ποσοτικά από τη σχετική ένταση των κορυφών. Το διάγραμμα XRD του δείγματος είναι το ακόλουθο:



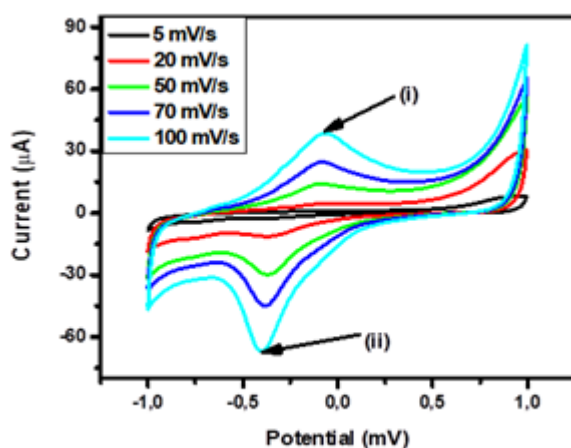
Διάγραμμα 1.6.1 Φάσμα XRD του GO

Κατά την παρατήρηση του διαγράμματος 1.6.1 εμφανίζεται μία μακρόστενη κορυφή διάθλασης, η (001), στη γωνία $2\theta = 11,28^\circ$.^[129] Αυτή η κορυφή υποδηλώνει πως η στοιβαξη των στρωμάτων στο GO έχει μεγαλύτερη απόσταση.^[139] Η τιμή της μπορεί να εξαρτάται από τη μέθοδο προετοιμασίας και στον αριθμό των στρωμάτων νερού στο χώρο του υποστρώματος του υλικού.

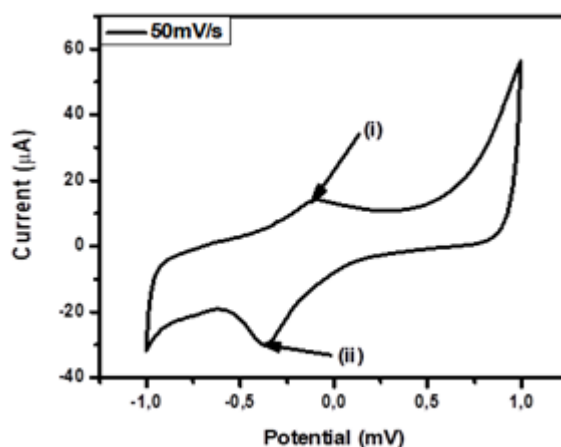
1.7. Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες του GO

1.7.1. Ηλεκτροχημεία του GO

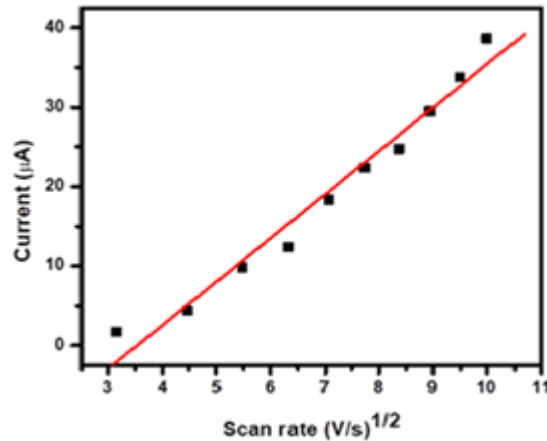
Η κυκλική βολταμμετρία αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό που αφορά ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ηλεκτροχημική απόδοση του GO μετρήθηκε σε συμμετρικό ηλεκτρικό κελί 2 ηλεκτροδίων με εύρος δυναμικού από -1.0 V έως +1.0 V σε διάλυμα 1,0 M H₂SO₄. Τα διαγράμματα της κυκλικής βολταμμετρίας του GO είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 1.7.1.1. Διάγραμμα Κυκλικής Βολταμμετρίας του GO με ταχύτητα σκαναρίσματος τα 5, 20, 50, 70 και 100 mV/s



Διάγραμμα 1.7.1.2. Διάγραμμα Κυκλικής Βολταμμετρίας του GO με ταχύτητα σκαναρίσματος 50 mV/s



Διάγραμμα 1.7.1.3. Καμπύλη Βαθμονόμησης της Κυκλικής Βολταμετρίας του GO

Όπως αποτυπώνεται στα διαγράμματα των σχημάτων 1.7.1.1 και 1.7.1.2 κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρουσιάζονται σε όλες τις ταχύτητες σκαναρίσματος 2 κορυφές, μίας της ανόδου και μία της καθόδου αντίστοιχα. Η συνεχής αύξηση των κορυφών του ρεύματος με το συνεχές σκανάρισμα του δυναμικού όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.7.1.1 υποδεικνύει πως η απόθεση του αγώγιμου GO στο υαλώδες ηλεκτρόδιο άνθρακα είναι επιτυχής. Το διάγραμμα 1.7.1.2 δείχνει πως το υαλώδες ηλεκτρόδιο άνθρακα στο οποίο γίνεται η απόθεση και αφού έχει τροποποιηθεί με το υλικό (GO) παρουσιάζει κορυφή και στην άνοδο και στην κάθοδο, γεγονός που οφείλεται στο μεγάλο αριθμό ενεργών ομάδων οξυγόνου των επιπέδων GO οι οποίες είναι πολύ σταθερές.^[140] Η καμπύλη βαθμονόμησης που σχεδιάστηκε με γραμμική παλινδρόμηση αποτυπώνεται στο διάγραμμα 1.7.1.3 αποδεικνύει πως το υλικό (GO) είναι ιδανικό για χρήση ως υλικό χωρητικότητας 2 στρωμάτων.^[141] Η συγκεκριμένη καμπύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για τον υπολογισμό της χωρητικότητας του υλικού μέσω της χρήσης του ρεύματος στο κάτω μέρος της καμπύλης. Μέσα από τα διαγράμματα 1.7.1.1 και 1.7.1.2 φαίνεται πως το ρεύμα στο κάτω μέρος της καμπύλης αυξάνεται αργά σε σχέση με το ρυθμό σκαναρίσματος της κυκλικής βολταμετρίας, γεγονός που αποδεικνύει πως το ρεύμα της διαδικασίας είναι ευθέως ανάλογο με το ρυθμό σκαναρίσματος. Πράγμα που αποδεικνύει με τη σειρά του την ιδανικότητα της φύσης του GO ως πυκνωτή.^[142] Η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$C = I/dV/dt \quad (1)$$

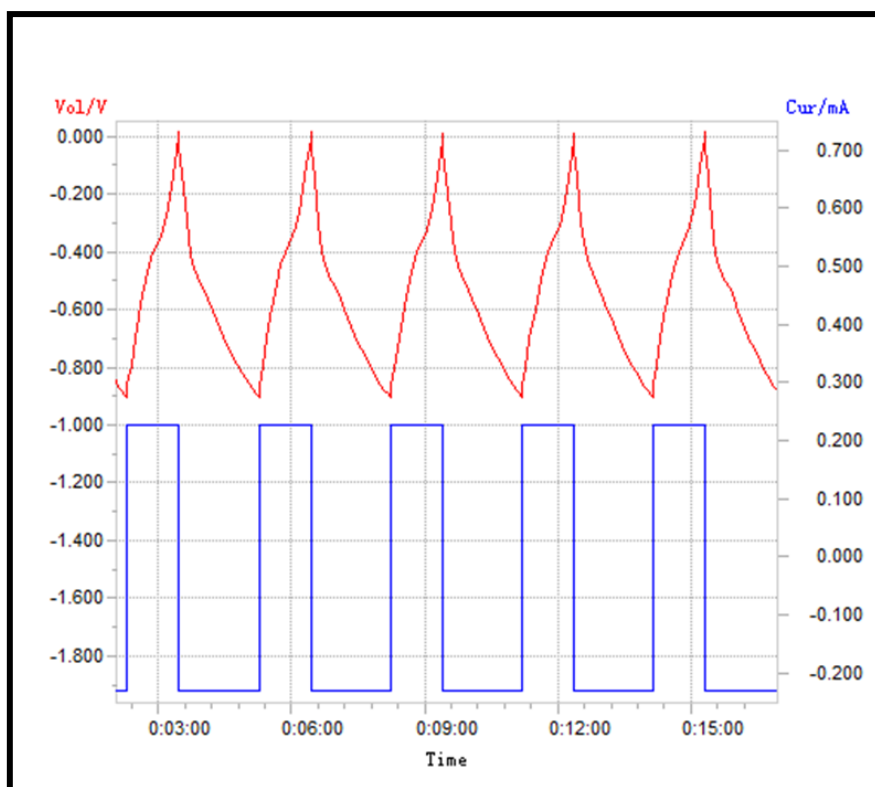
όπου I : μέσο ρεύμα (A)

dV/dt : ρυθμός σκαναρίσματος της τάσης (V/s)

Η υπολογισμένη χωρητικότητα του GO υπολογίστηκε στα $180 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ δηλαδή, μία τιμή ενδιάμεση του εύρους $100 - 200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ που δίνεται μέσω της βιβλιογραφίας.

1.7.2. Το GO σαν Υλικό Υπερπυκνωτή Μέσω της Χρήσης Γαλβανοστατικής Φόρτισης - Αποφόρτισης

Η γαλβανοστατική φόρτιση - αποφόρτιση είναι μία συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται σε δοκιμές απόδοσης και κύκλου ζωής μπαταριών και πυκνωτών.^[21] Η συμπεριφορά από άποψης χωρητικότητας του GO δίνεται από την καμπύλη γαλβανοστατικής φόρτισης - αποφόρτισης όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.7.2.1 παρακάτω:



Διάγραμμα 1.7.2.1. Κυκλική Διαδρομή Τάσης - Χρόνου του GO με Εύρος Τάσης από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ στα 50 A/g

Στη διαδικασία φόρτισης – αποφόρτισης η ειδική πυκνότητα ρεύματος = 45,7 A·g⁻¹
 Η ειδική χωρητικότητα = (45,7 · 3,6)/0,9 = 182,8 F·g⁻¹

Σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού, οι καμπύλες τάσης – χρόνου του GO απεικονίζουν μία ιδανική γραμμική μορφή με μία μικρή μόνο απόκλιση. Επίσης οι αποκλίσεις της κυκλικής βολταμετρίας και των καμπυλών τάσης χρόνου συνδέονται με τις Faraday αντιδράσεις που υφίστανται εξαιτίας των πρόσθετων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, ειδικά των επόξυ- και αλκόξυ- ομάδων, στην επιφάνεια του άνθρακα.^[143] Το GO δείχνει μεγάλη πυκνότητα ρεύματος στις συγκεκριμένες καμπύλες όπως επίσης και μεγάλη διάρκεια στη διαδικασία φόρτισης – αποφόρτισης στις καμπύλες τάσης – χρόνου, γεγονός που υποδηλώνει μεγάλη χωρητικότητα. Η μάζα του λεπτού φιλμ του GO ήταν 5,2 g. Η ειδική πυκνότητα ρεύματος φόρτισης – αποφόρτισης βρέθηκε στα 45,7 A·g⁻¹. Η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης υπολογίζεται ως:

$$\text{Ειδική Χωρητικότητα} = \frac{45,7 \cdot 3,6}{0,9} = 182,8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$$

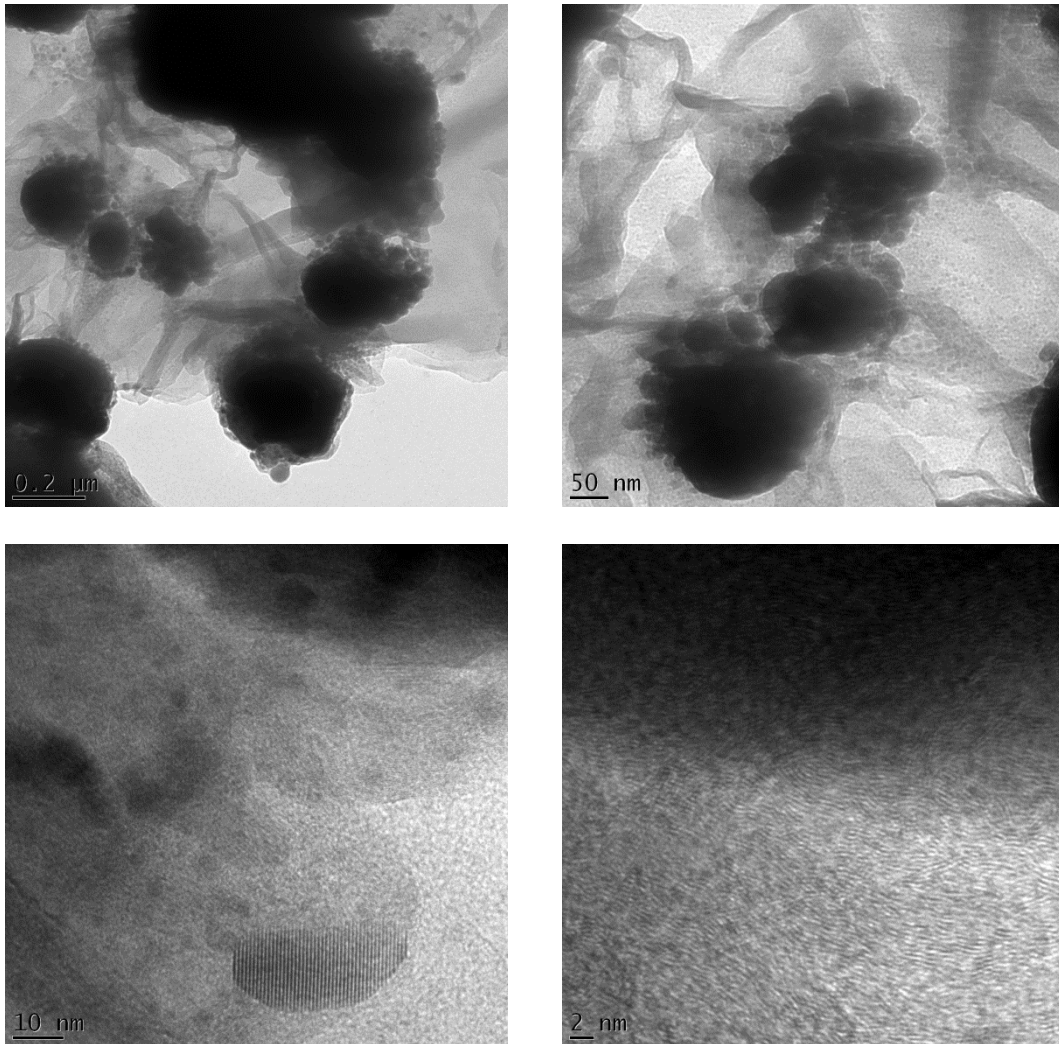
Η υπολογισμένη τιμή χωρητικότητας υπό πυκνότητα ρεύματος στα 50 A·g⁻¹ ανταποκρίνεται στις εκτιμώμενες της βιβλιογραφίας.

2. Αποτελέσματα Ανάλυσης Νανοσυνθέτων GO-Cu και GO-Ag

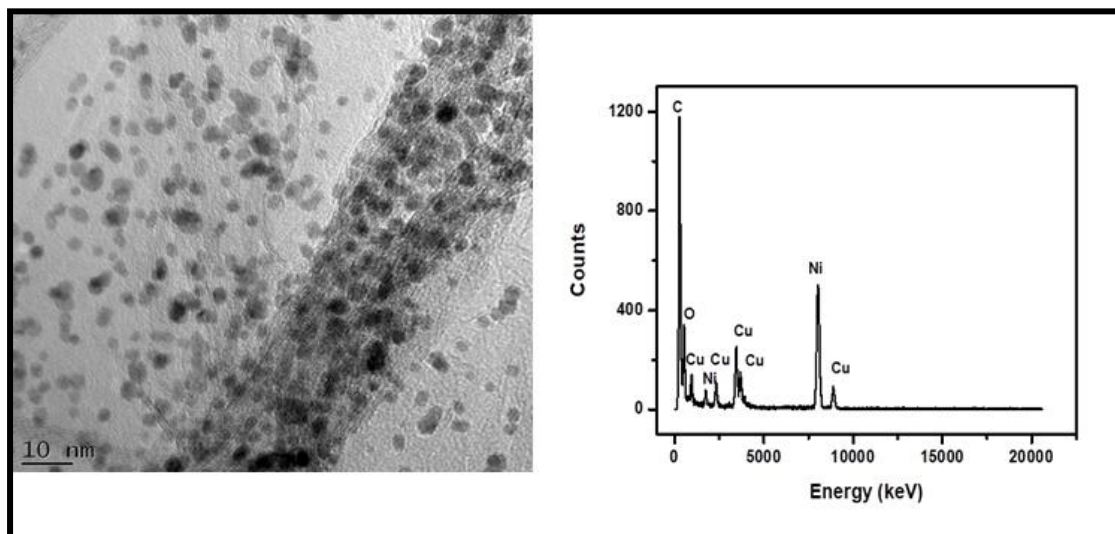
2.1. Ανάλυση Μεγέθους Σωματιδίων των Νανοσυνθέτων GO-Cu και GO-Ag

Μέσω της μεθόδου HR – TEM επιχειρείται η συλλογή πληροφοριών όσον αφορά τις δομικές ιδιότητες των υλικών συμπεριλαμβανομένων του μεγέθους, του σχήματος και της χημικής σύνθεσης των σωματιδίων του GO – Cu και GO – Ag. Στις ακόλουθες εικόνες 2.1.1

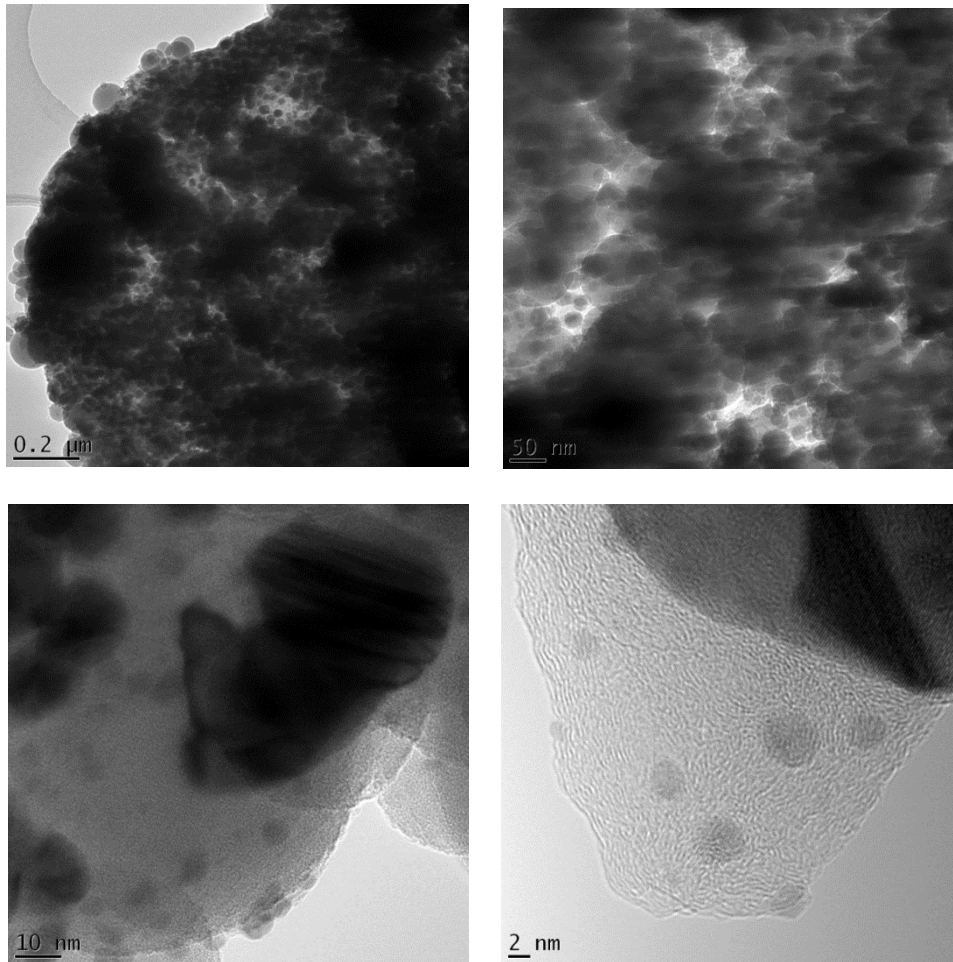
και 2.1.2 αποτυπώνονται τα μικρογραφήματα του GO – Cu και του GO – Ag αντίστοιχα που μελετώνται:



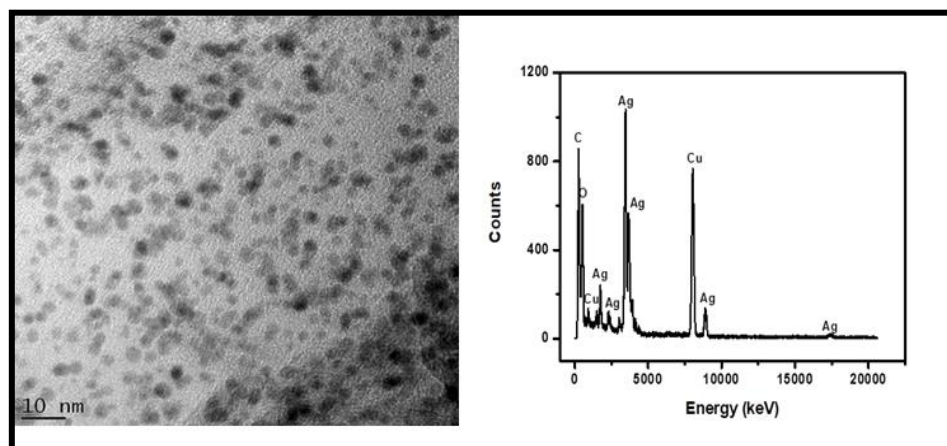
Εικόνα III.2.1.1α. HR – TEM μικρογραφήματα του GO – Cu (Μεγεθύνσεις στα 0,2 μm, 50, 10 και 2 nm)



Εικόνα III.2.1.1β. HR – TEM μικρογράφημα του GO – Cu (10 nm) με στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS



Εικόνα III.2.1.2α. HR - TEM μικρογράφημα του GO - Ag (10 nm) με στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS



Εικόνα III.2.1.2β. HR - TEM μικρογράφημα του GO - Ag (10 nm) με στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS

Τα δείγματα των εικόνων III.2.1.1α και III.2.1.2α προέκυψαν από τη σύνθεση μέσω της υδροθερμικής μεθόδου ενώ των εικόνων III.2.1.1β και III.2.1.2β μέσω της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση μεταξύ τους, τα υλικά που προέκυψαν από τη σύνθεση μέσω της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά επομένως μικρότερα συσσωματώματα, γεγονός που αυξάνει την ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων άρα θα εμφανίζουν βελτιωμένη ειδική

χωρητικότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Με βάση αυτή την υπόθεση, στα πειράματα που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκε μόνο δείγμα που προέκυψε από σύνθεση μέσω της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης.

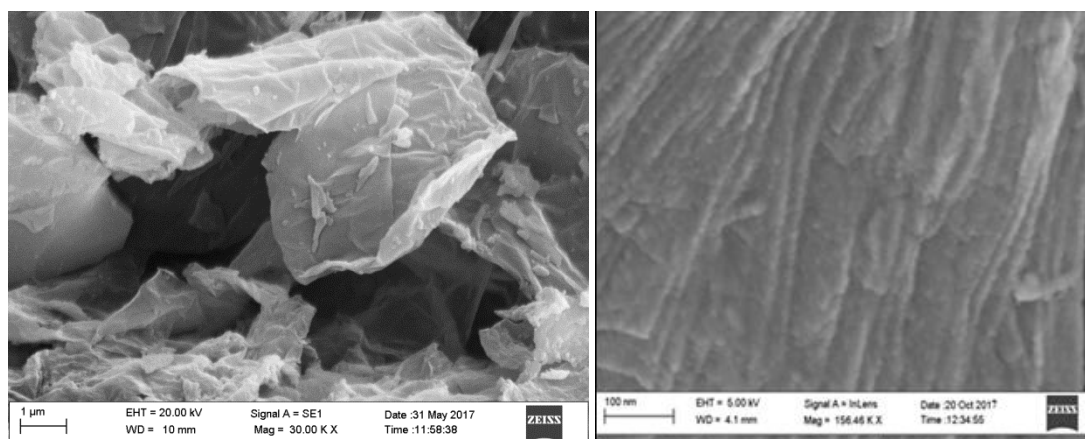
Να σημειωθεί πως τα σωματίδια των μετάλλων διακρίνονται ως πιο σκοτεινά σε σχέση με το GO. Με μία πρώτη προσέγγιση στα παραπάνω μικρογραφήματα φαίνεται πως τα νανοσωματίδια του χαλκού και του αργύρου στην επιφάνεια του GO έχουν διαχυθεί σε ικανοποιητικό βαθμό πάνω στην επιφάνεια του GO με αποτέλεσμα να υπάρχει αρκετό μέρος της επιφάνειας του GO ελεύθερο. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται κυρίως στις αναλύσεις των 10 nm, τα νανοσωματίδια Cu που προσκόλλησαν στην επιφάνεια του GO είναι ευμεγέθη ενώ η διασπορά τους δεν είναι αρκετά ομοιόμορφη με το μέγεθος τους να κυμαίνεται στα $3,5 \pm 0,5$ nm. Αυτό το γεγονός συνέβη λόγω της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων του χαλκού κατά τη θέρμανση και τη μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ του GO και των ατόμων Cu.^[144]

Κάτι το οποίο δε συνέβη με τα νανοσωματίδια του Ag καθώς κατά τη θέρμανση δεν υπήρξε συσσωμάτωση κι επομένως η διασπορά είναι συγκριτικά πιο ομοιόμορφη και το μέγεθος αυτών είναι της τάξης των $2,6 \pm 0,3$ nm.

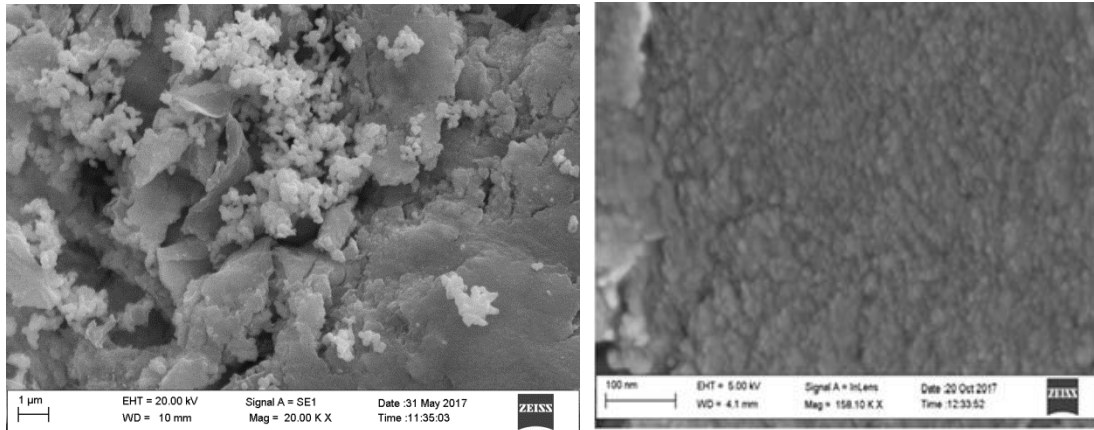
Να σημειωθεί πως η ύπαρξη νικελίου στην ανάλυση του EDS για το Cu και χαλκού για την ανάλυση του Ag οφείλεται στα αντίστοιχα πλέγματα νικελίου και χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για τα συγκεκριμένα πειράματα.

2.2. Μορφολογικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag

Για τη μελέτη των μορφολογικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος SEM και τα αποτελέσματά της αποτυπώνονται στις παρακάτω εικόνες:



Εικόνα III.2.2.1. HR – SEM μικρογραφήματα GO –Cu (στο 1 μm και στα 100 nm)

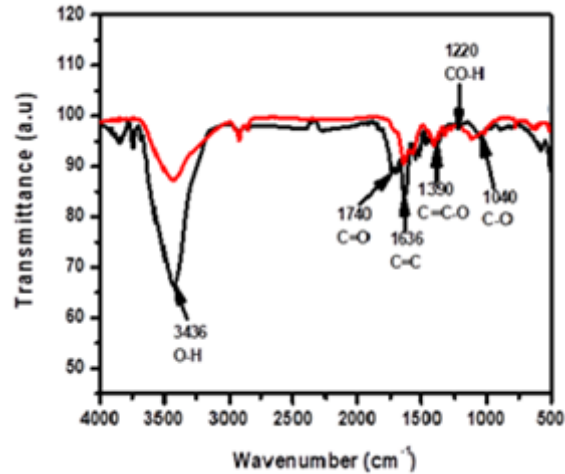


Εικόνα III.2.2.2. HR - SEM μικρογράφημα GO -Ag (στο 1 μm και στα 100 nm)

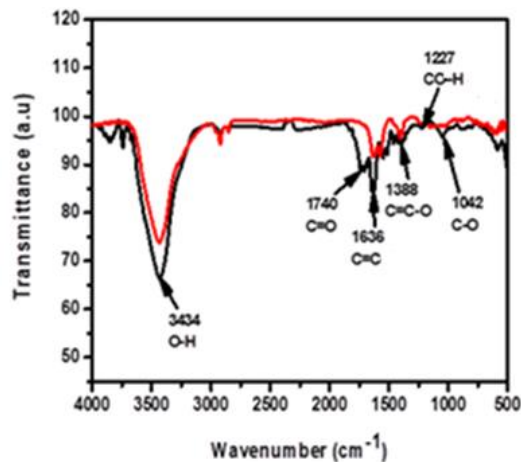
Όπως παρατηρείται στις παραπάνω εικόνες η προσθήκη των νανοσωματιδίων των μετάλλων άλλαξε την επιφάνεια του GO από ομαλή σε τραχεία. Μέσα από τη σύγκριση των 2 μεγεθύνσεων φαίνεται πως η διάχυση των νανοσωματιδίων είναι ομοιόμορφη χωρίς πολλά κενά και συσσωρεύσεις σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας.

2.3. Δομικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag

Οι δομικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μελετούνται μέσω των διαγραμμάτων FTIR των σχημάτων 2.3.1 και 2.3.2 για το GO - Cu και το GO - Ag αντίστοιχα:



Διάγραμμα 2.3.1. FTIR Φάσμα GO - Cu

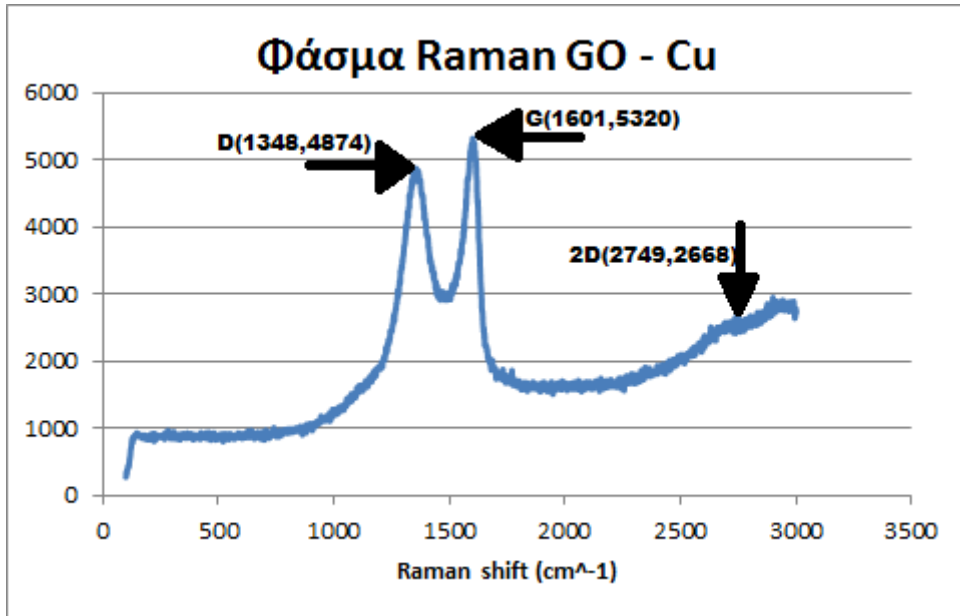


Διάγραμμα 2.3.2. FTIR Φάσμα GO - Ag

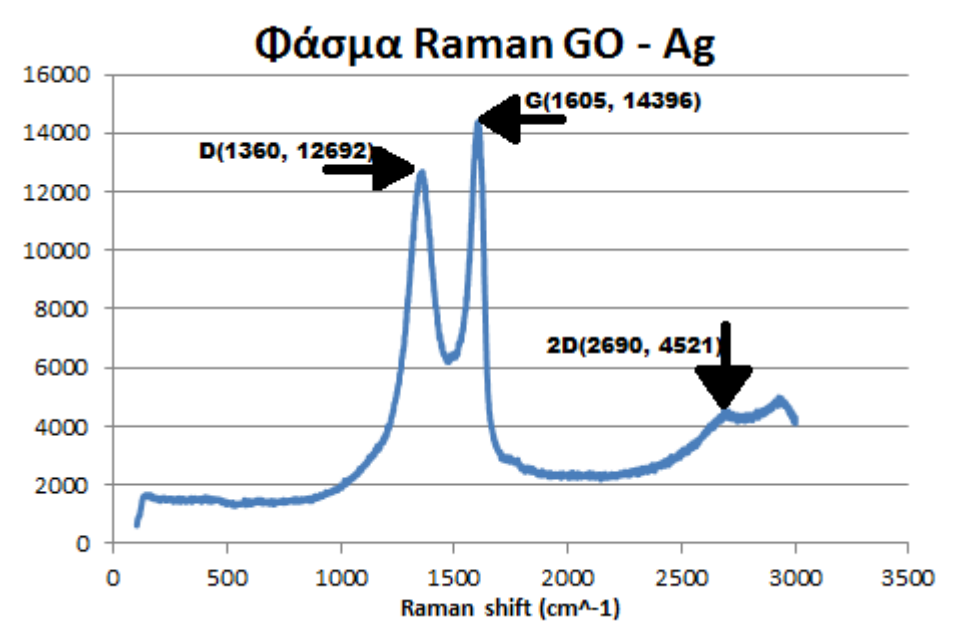
Αρχικά, να σημειωθεί ότι με μαύρη γραμμή απεικονίζεται το διάγραμμα FTIR του GO και με κόκκινη των GO -Cu και GO - Ag αντιστοίχως. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδεικνύουν την ύπαρξη του GO είναι αυτή κοντά στα 3434 ή 3436 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε ομάδα O-H που εμφανίζεται λόγω στη δραστικότητα των καρβοξυλικών, αυτή κοντά στα 1740 cm^{-1} που οφείλεται σε ομάδα C=O, αυτή στα 1636 cm^{-1} που ανήκει στην ομάδα C=C, αυτή κοντά στα 1388 ή 1390 cm^{-1} που επιβεβαιώνει την ύπαρξη της ομάδας C=C-O, αυτή των 1227 ή 1220 cm^{-1} που οφείλεται στη λειτουργικότητα των φύλλων γραφενίου και τελευταία η κορυφή στα 1040 ή 1042 cm^{-1} η ομάδα C-O που οφείλεται στη δονήσεις της λειτουργικότητας των επόξυ - ομάδων.^[145] Η εμφάνιση όλων αυτών των κορυφών υποδηλώνει την ύπαρξη πλούσιων σε οξυγόνο χαρακτηριστικών ομάδων στο GO.^[177] Ωστόσο συγκρίνοντας τα διαγράμματα φαίνεται ποιοτικά πως οι ομάδες υδροξυλίου είναι περισσότερες όταν συνθέτεται GO-Ag παρά όταν συνθέτεται GO-Cu.

2.4. Εσωτερικές Δομικές Ιδιότητες των Νανοδομημάτων GO-Cu και GO-Ag

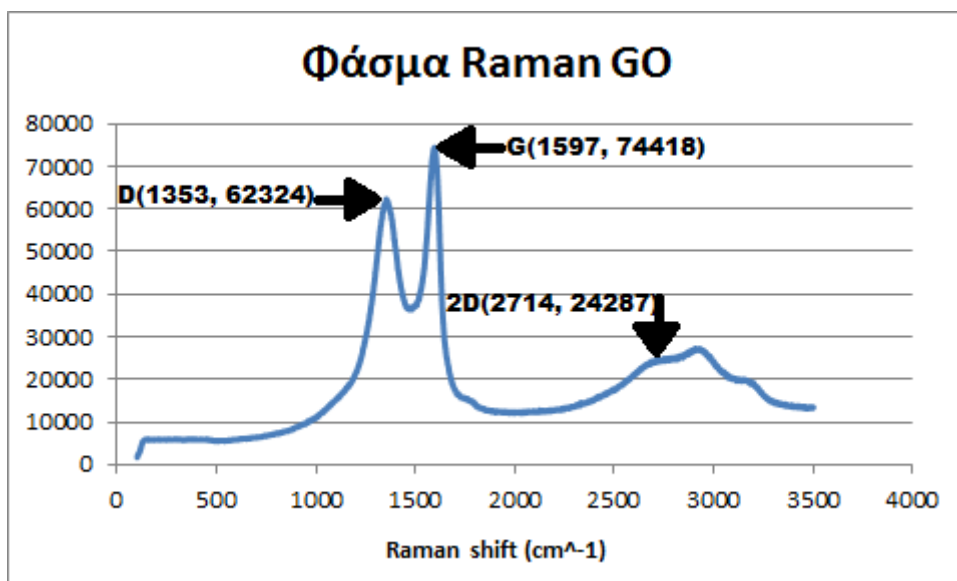
Μέσω της φασματοσκοπίας Raman καθίσταται δυνατή η μελέτη των εσωτερικών δομικών ιδιοτήτων των νανοδομημάτων GO-Cu και GO-Ag των οποίων τα φάσματα είναι αυτά που απεικονίζονται στα διαγράμματα 2.4.1 και 2.4.2 αντίστοιχα και συγκρίνονται με αυτό του διαγράμματος 2.4.3:



Διάγραμμα 2.4.1. Φάσμα Raman GO - Cu



Διάγραμμα 2.4.2. Φάσμα Raman GO - Ag



Διάγραμμα 2.4.3. Φάσμα Raman GO

Στα παρόντα φάσματα μελετώνται οι 2 προεξέχουσες κορυφές της ζώνης D που οφείλεται στον τανυστή E_{2g} στο κέντρο ζώνης Brillouin και η κορυφή της G ζώνης που οφείλεται εξαιτίας των ατελειών που μεσολαβούν πριν τις πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια) που συμβαίνουν στην άκρη της ζώνης. Όλα τα δείγματα μελετώνται κοντά στο K – σημείο.^[146,147]

Η κορυφή D του GO βρίσκεται στα 1353 cm^{-1} ενώ οι αντίστοιχες κορυφές των GO – Cu και GO – Ag βρίσκονται στα 1348 cm^{-1} και στα 1360 cm^{-1} , σε τιμές δηλαδή πολύ κοντινές της πρώτης. Η συγκεκριμένη κορυφή είναι δευτερεύουσα αντίδραση μιας διαφορετικής δόνησης που με τη σειρά της οφείλεται σε ελαττώματα στο sp^2 δίκτυο.^[148,149,150]

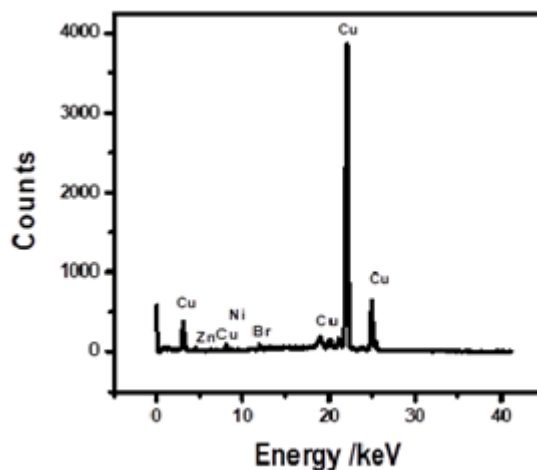
Η κορυφή G του GO βρίσκεται στα 1597 cm^{-1} ενώ οι αντίστοιχες κορυφές των GO – Cu και GO – Ag βρίσκονται στα 1601 cm^{-1} και στα 1605 cm^{-1} , δηλαδή σε τιμές που οριακά ταυτίζονται με αυτή της πρώτης.

Η κορυφή 2D του GO βρίσκεται στα 2714 cm^{-1} ενώ οι αντίστοιχες κορυφές των GO – Cu και GO – Ag βρίσκονται στα 2749 cm^{-1} και στα 2694 cm^{-1} , σε τιμές αρκετά κοντά με αυτές του GO. Η συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται σε πρωταρχική δόνηση στο πλέγμα του GO.

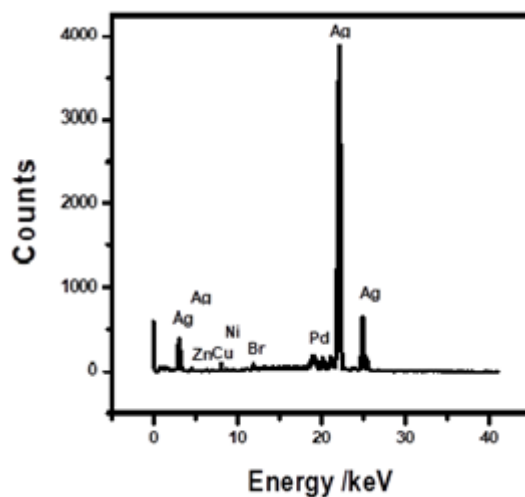
Μέσω αυτής της σύγκρισης δίνεται η δυνατότητα να κριθεί επιτυχής η υβριδοποίηση των φύλλων GO μέσω των νανοσωματιδίων Cu και Ag.

2.5. Μελέτη της Στοιχειακής Σύνθεσης των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag

Μέσω της ανάλυσης με XRF γίνεται δυνατή η ανάλυση της στοιχειακής σύνθεσης των νανοϋλικών που παρασκευάστηκαν.^[151] Τα διαγράμματα – αποτελέσματα της εν λόγω διαδικασίας αποτυπώνονται στο διάγραμμα 2.5.1 του GO – Cu και στο διάγραμμα 2.5.2 του GO – Ag και είναι τα εξής:



Διάγραμμα 2.5.1. Φάσμα XRF του GO - Cu

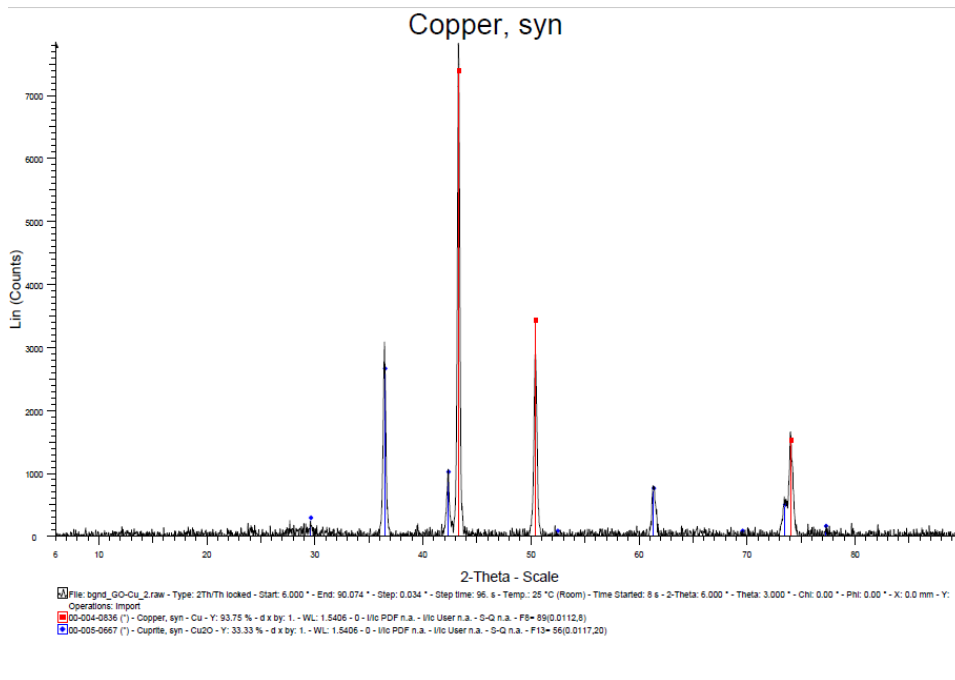


Διάγραμμα 2.5.2. Φάσμα XRF του GO - Ag

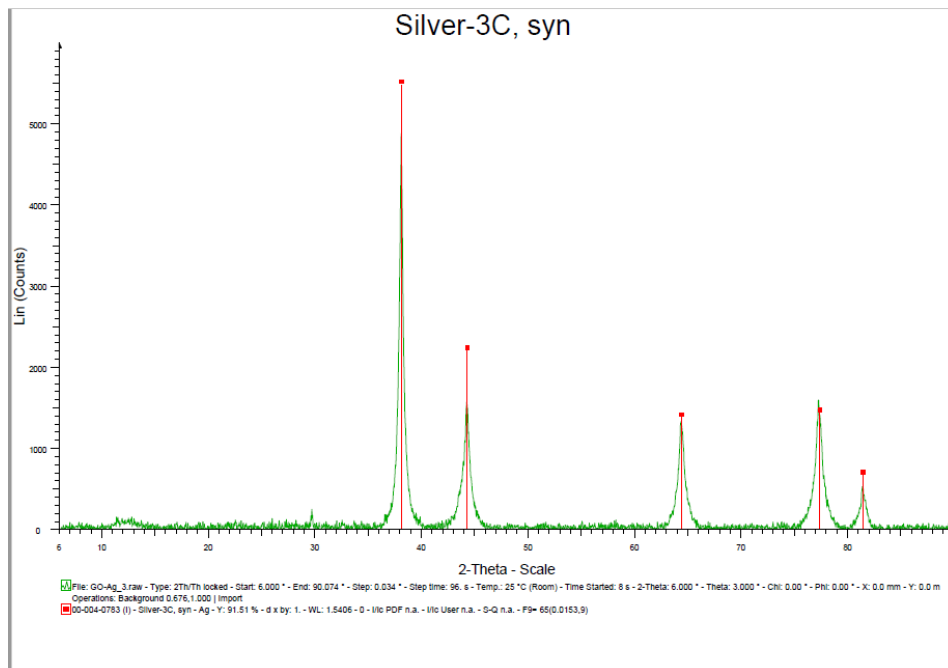
Η στοιχειακή ανάλυση των δύο υλικών μέσω της μεθόδου XRF εξάγει ως αποτελέσματα φάσματα που δεν αφήνουν περιθώρια αμφιβολίας για την ύπαρξη Cu και Ag σε κάθε δείγμα αντίστοιχα. Επομένως κρίνεται επιτυχής η απόθεση των μεταλλικών στοιχείων πάνω στην επιφάνεια του GO. Τα υπόλοιπα μεταλλικά στοιχεία που εμφανίζονται σε μικροποσότητες στα παραπάνω φάσματα δηλαδή, ο Fe, το Ni, το Br, ο Zn, το Pd αλλά και ο Cu στο γράφημα του GO – Ag αποτελούν ακαθαρσίες στις πρώτες ύλες των πειραμάτων σύνθεσης.^[105,152]

2.6. Κρυσταλλικές Ιδιότητες των Νανοσωματιδίων GO-Cu και GO-Ag

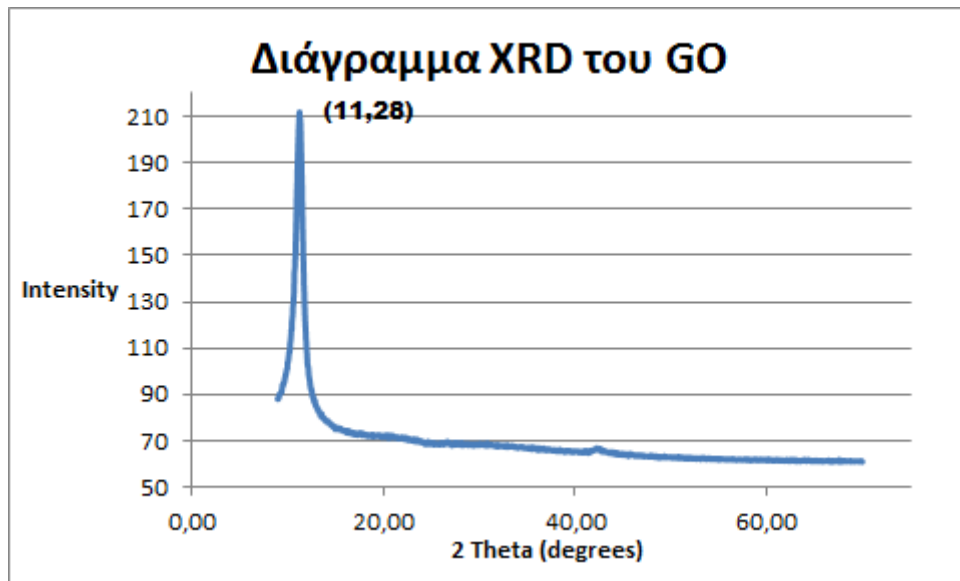
Μέσω της διαδικασίας XRD καθίσταται δυνατή η μελέτη των κρυσταλλικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων GO – Cu και GO – Ag των οποίων τα διαγράμματα 2.6.1 και 2.6.2 παρατίθενται προς μελέτη σε σύγκριση με αυτό του GO:



Διάγραμμα 2.6.1. Διάγραμμα XRD του GO - Cu



Διάγραμμα 2.6.2. Διάγραμμα XRD του GO - Ag



Διάγραμμα 2.6.3. Διάγραμμα XRD του GO

Όπως προαναφέρθηκε για το GO μία πολύ στενή κορυφή εμφανίζεται για $2\theta = 11,28^\circ$ που ταυτίζεται με την αντιστοιχία (001). Με τη συνέχιση της διαδικασίας και τη σύνθεση των νανοσωματιδίων GO – Cu και GO – Ag στο δείγμα του GO – Cu εμφανίζονται 9 κορυφές εκ των οποίων οι 4 μεγαλύτερες υποδηλώνουν την ύπαρξη χαλκού και οι 5 ισχνότερες την ύπαρξη οξειδίου του χαλκού (Cu_2O) ενώ στο δείγμα του GO – Ag εμφανίζονται 5 κορυφές που επαληθεύουν την ύπαρξη αργύρου στο εν λόγω δείγμα.

Στο πρώτο δείγμα οι 3 πρώτες σημαντικές – μεγαλύτερες κορυφές ταυτοποιούνται μέσω πρότυπων διαγραμμάτων XRD και βρίσκονται στις $43,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (111), στις $50,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (200) και στις 74° που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (220). Όσον αφορά το Cu_2O οι χαρακτηριστικές του κορυφές βρίσκονται στις $29,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (110), στις $36,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (111), στις $42,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (200), στις $61,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (220) και στις $73,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (311). Η τελευταία κορυφή θεωρείται πολύ μικρή για να χρησιμοποιηθεί σα δείκτης ταυτοποίησης των κρυστάλλων του δείγματος.

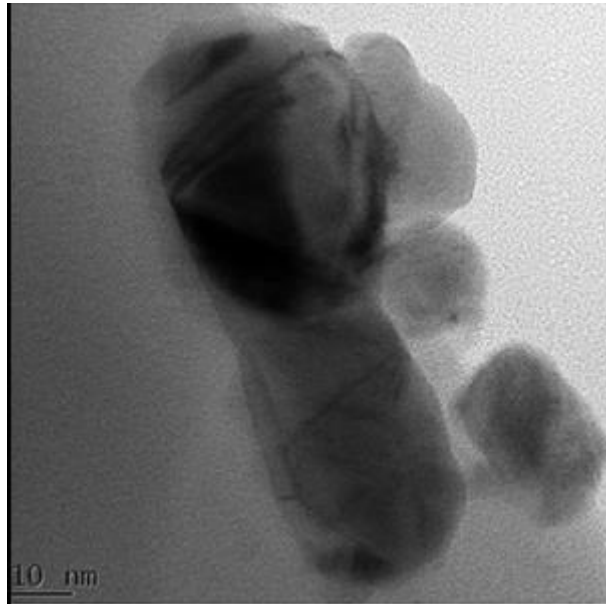
Στο δεύτερο δείγμα οι πρώτες 4 κορυφές θεωρούνται σημαντικές από τη βιβλιογραφία για την ταυτοποίηση του δείγματος. Οι συγκεκριμένες κορυφές βρίσκονται στις 38° που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (111), στις 44° που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (200), στις $64,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (220) και στις $77,5^\circ$ που αντιστοιχεί στην αλληλουχία (311).

Συμπερασματικά επιβεβαιώνεται από ακόμα μία μέθοδο η επιτυχής απόθεση των μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια του GO. Επίσης εξάγεται το συμπέρασμα πως οι συνθήκες σύνθεσης του GO – Cu καταλήγουν να ανάγουν ουσιαστικά το Cu αλλά όχι πλήρως ή σε τέτοιο βαθμό που να πρέπει το υλικό να μετονομαστεί σε GO – Cu/ Cu_2O καθώς εν τέλει οι ιδιότητές του δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη αυτής της ποσότητας του οξειδίου του χαλκού.

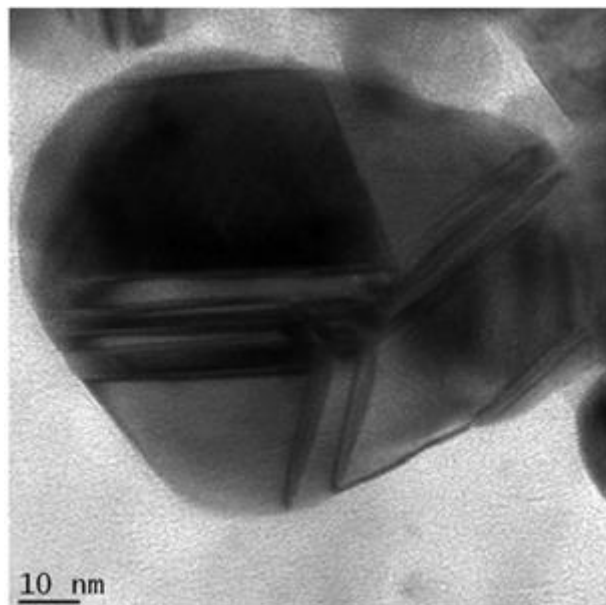
3. Αποτελέσματα Ανάλυσης των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI

3.1. Δομική Ανάλυση των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI

Μέσω της μεθόδου HR – TEM επιχειρείται η συλλογή πληροφοριών όσον αφορά τις δομικές ιδιότητες της επιφάνειας των υλικών GO/Ag/DBSA-PANI και GO/Cu/DBSA-PANI που αποτυπώνονται στα ακόλουθα γραφήματα 3.1.1 και 3.1.2 αντίστοιχα:



Εικόνα III.3.1.1. HR – TEM μικρογράφημα του GO/Cu/DBSA-PANI (μεγέθυνση στα 10nm)

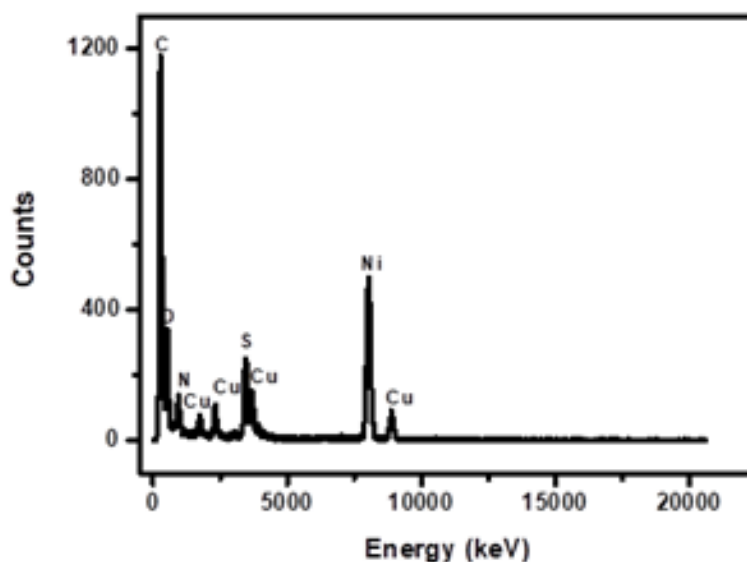


Εικόνα III.3.1.2. HR – TEM μικρογράφημα του GO/Ag/DBSA-PANI (μεγέθυνση στα 10nm)

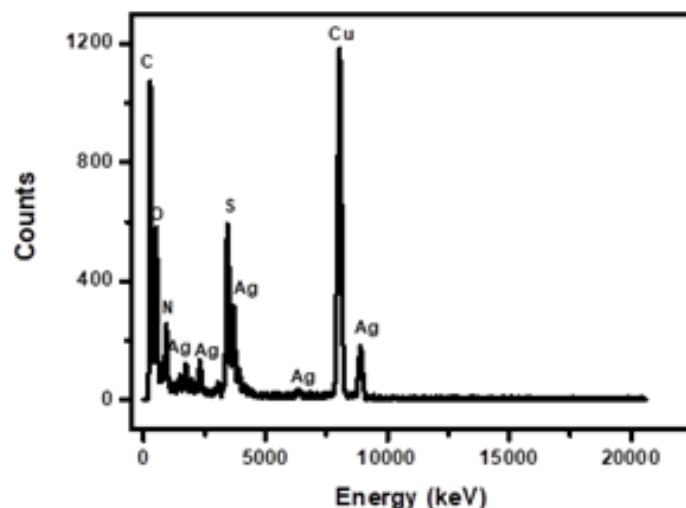
Πιθανότατα οι πιο μαυρισμένες περιοχές των μικρογραφημάτων HR – TEM οφείλονται στην ύπαρξη του GO στη μήτρα των δειγμάτων. Το DBSA δρα σαν επιφανειοδραστική ουσία και ως μέσο δέσμευσης μεταξύ της PANI του GO.^[96] Τα μονά φύλλα GO ίσως να είναι ενσωματωμένα στο πολυμερές λάτεξ, που με τη σειρά τους προκαλούν την προσρόφηση των νανοσωματιδίων DBSA – PANI στην επιφάνεια των πρώτων.^[153] Επιπλέον, όπως παρατηρείται από την ανάλυση της HR – TEM εικόνας των συνθέτων GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI, όσο πιο εύκολος είναι ο σχηματισμός δομών μικκυλίων τόσο η επιφανειοδραστική φύση του DBSA μπορεί να σταθεροποιήσει τα σωματίδια PANI που βρίσκονται προσκολλημένα στην επιφάνεια του GO.^[154] Οι υδροφοβικές ουρές έχουν τέτοια ακολουθία που στρέφει η μία την άλλη. Από την άλλη πλευρά, οι υδρόφιλες ομάδες του ελεύθερου DBSA επιστρέφουν στην υδατική φάση και ίσως προσκολληθούν στην επιφάνεια του GO μετέπειτα.^[155] Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις μέσα στα σωματίδια του GO/Cu/DBSA-PANI και του GO/Ag/DBSA-PANI να διαμορφώνουν κάποιου είδους συσσωρευμένης δομής και εμφανίζονται με τη μορφή συσσωματωμάτων, που εμφανίζονται σε σκοτεινές περιοχές στις απεικονίσεις του HR – TEM.^[26] Η παραπάνω θεώρηση επαληθεύεται από μία σειρά δημοσιεύσεων και καταληκτικά μπορεί να ειπωθεί πως μπορούν να σχηματιστούν περισσότερες ενεργές θέσεις για μεταφορά φορτίου στο σύνθετο πολυμερές που διαμορφώνεται από το GO, το DBSA και τη μήτρα από PANI.^[27,155,156]

3.2. Στοιχειακή Σύσταση των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI

Η στοιχειακή σύσταση των σωματιδίων GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI μελετάται μέσω της EDS. Τα μικρογραφήματα 3.3.1 και 3.3.2 που προκύπτουν από την ανάλυση των αντιστοίχων παραπάνω υλικών είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 3.3.1. EDS μικρογράφημα GO/Cu/DBSA-PANI

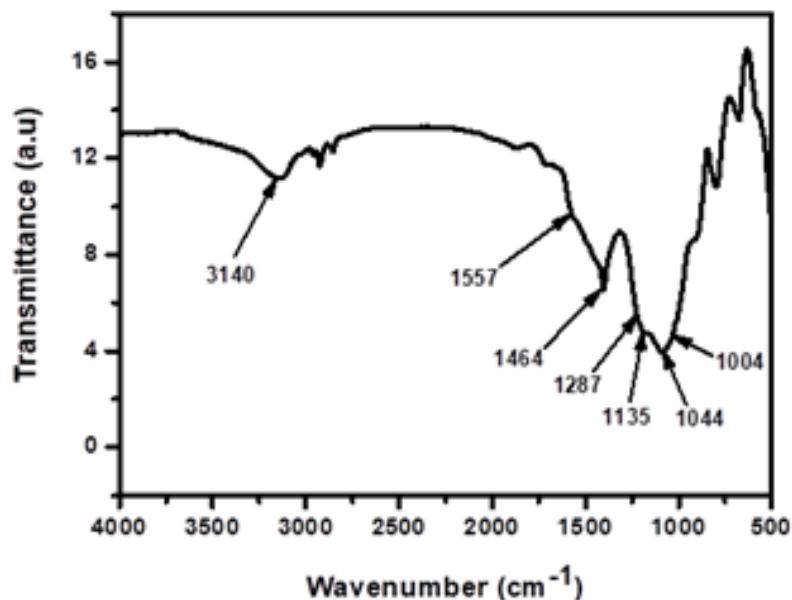


Διάγραμμα 3.3.2. EDS μικρογράφημα GO/Ag/DBSA-PANI

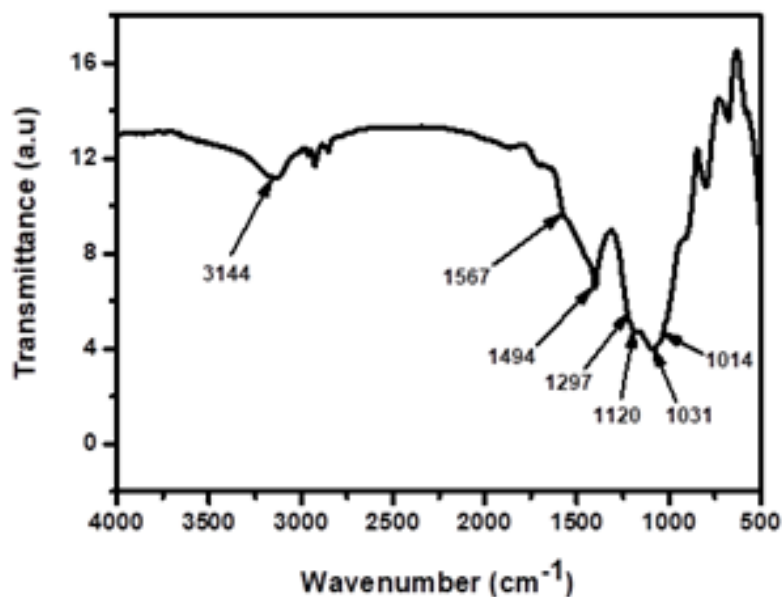
Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης υποδηλώνουν την ύπαρξη άνθρακα, θείου, αζώτου, αργύρου, χαλκού και οξειδίων στα σύνθετα πολυμερή υλικά που μελετώνται. Επίσης, επιβεβαιώνει την ύπαρξη νανοσωματιδίων χαλκού και αργύρου.^[157]

3.3. Δομικές Ιδιότητες των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI

Οι συγκεκριμένες μελέτες πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο FTIR και τα αποτελέσματα είναι τα ακόλουθα για το GO/Cu/DBSA-PANI και το GO/Ag/DBSA-PANI αντίστοιχα στα διαγράμματα 3.4.1 και 3.4.2:



Διάγραμμα 3.4.1. Διάγραμμα FTIR του GO/Cu/DBSA-PANI

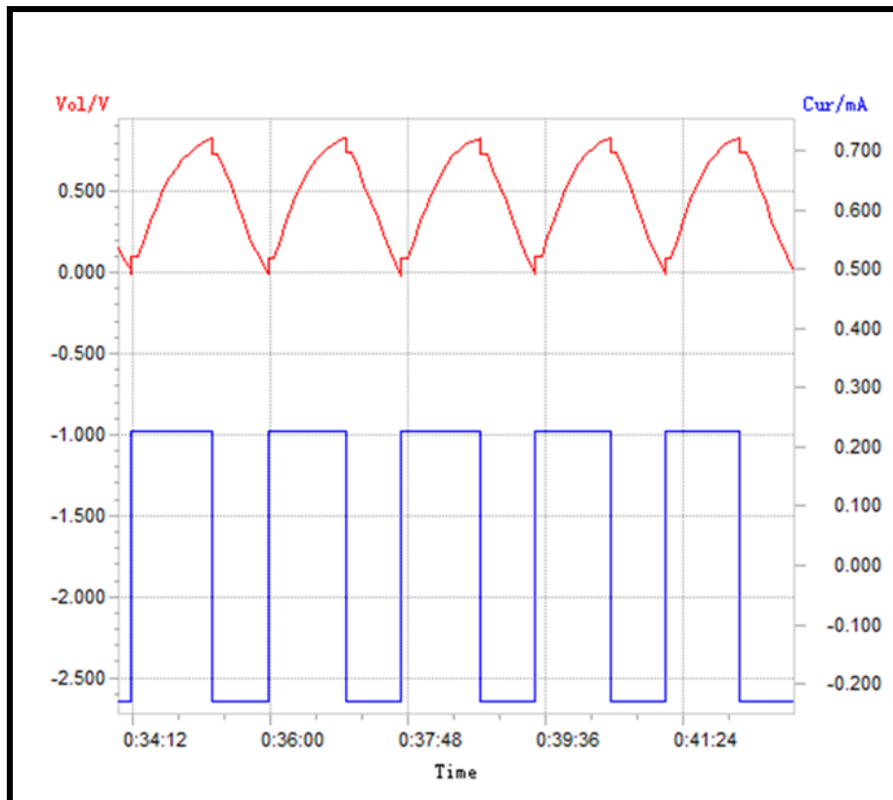


Διάγραμμα 3.4.2. Διάγραμμα FTIR του GO/Ag/DBSA-PANI

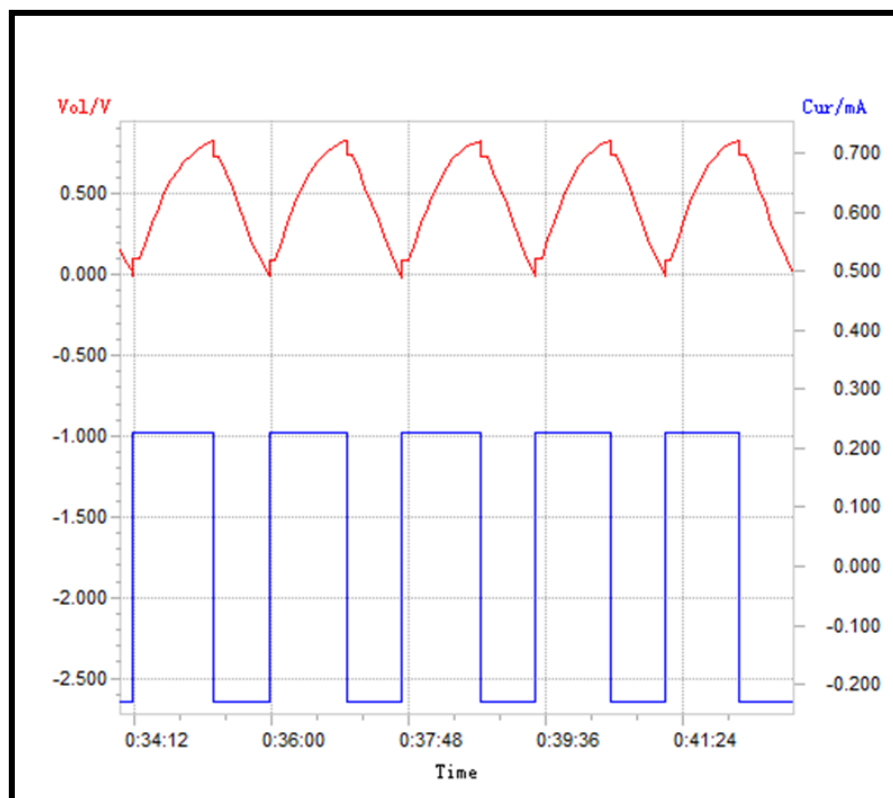
Η συγκεκριμένη μελέτη εστιάζει στην ταυτοποίηση της PANI και του DBSA καθώς όλα τα υπόλοιπα στοιχεία έχουν ταυτοποιηθεί προηγουμένως. Η ευρεία ζώνη προσρόφησης γύρω στα 3140 και 3144 cm^{-1} ανταποκρίνεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού N – H στην πολυανιλίνη.^[158,159] Οι κορυφές που είναι κεντραρισμένες στα 1557 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} και στα 1464 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις τάσης των βενζολικών δακτυλίων και των κινονών της πολυανιλίνης αντιστοίχως. Η κορυφή στα 1287 cm^{-1} και στα 1297 cm^{-1} ανήκει στις δονήσεις τάσης του δεσμού C–N της δευτερογενούς ομάδας αμιδίου. Η κορυφή στα 1135 cm^{-1} και 1120 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C–H ενώ τέλος οι κορυφές στα 1044 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} και 1004 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων SO_3^- (δεσμοί O=S=O και S–O).^[96,154,160]

3.4. Ηλεκτροχημικές Μελέτες των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI

Η γαλβανοστατική φόρτιση – αποφόρτιση είναι μία συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται σε δοκιμές απόδοσης και κύκλου ζωής μπαταριών και πυκνωτών. Η συμπεριφορά από άποψης χωρητικότητας των GO/Cu/DBSA-PANI και GO/Ag/DBSA-PANI δίνεται από τις καμπύλες γαλβανοστατικής φόρτισης – αποφόρτισης όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3.5.1 και 3.5.2 παρακάτω:



Διάγραμμα 3.5.1. Κυκλική Διαδρομή Τάσης - Χρόνου του GO/Cu/DBSA-PANI με Εύρος Τάσης από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ στα 50 A/g.



Διάγραμμα 3.5.2. Κυκλική Διαδρομή Τάσης - Χρόνου του GO/Ag/DBSA-PANI με Εύρος Τάσης από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ στα 50 A/g.

Αρχικά, η καμπύλη τάσης – χρόνου και των δύο διαγραμμάτων αποτυπώνει μία ιδανική γραμμική μορφή με μία μικρή απόκλιση από τη γραμμή σε μικρότερες τιμές δυναμικού εξαιτίας του GO. Και τα δύο υλικά που μελετώνται εμφανίζουν μεγάλη πυκνότητα ρεύματος στις καμπύλες της κυκλικής βολταμετρίας όπως επίσης και μεγάλο χρονικό διάστημα φόρτισης – αποφόρτισης στις καμπύλες τάσης – χρόνου, δεδομένα που συνεπάγονται μεγάλη χωρητικότητα.

Όσον αφορά το GO/Cu/DBSA-PANI, η μάζα του λεπτού υμενίου ήταν 5,2 g και η 1^η χωρητικότητα φόρτισης – αποφόρτισης βρέθηκε στα 44,2 A·h/g. Το εύρος τάσης ήταν από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ με πυκνότητα ρεύματος στα 50 A/g.

Η ειδική πυκνότητα ρεύματος φόρτισης – αποφόρτισης βρέθηκε στα 48,2 A/g.^[161,162]

Επομένως η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης υπολογίζεται:

$$\text{Ειδική Χωρητικότητα} = \frac{48,2 \cdot 3,6}{0,9} = 192,8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$$

Όσον αφορά το GO/Ag/DBSA-PANI, η μάζα του λεπτού υμενίου ήταν 5,2 g και η 1^η χωρητικότητα φόρτισης – αποφόρτισης βρέθηκε στα 44,2 A·h/g. Το εύρος τάσης ήταν από 0 έως -0.9 V vs Ag/AgCl σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ με πυκνότητα ρεύματος στα 50 A/g.

Η ειδική πυκνότητα ρεύματος φόρτισης – αποφόρτισης βρέθηκε στα 51,6 A/g.^[52,163]

Επομένως η ειδική χωρητικότητα αποφόρτισης υπολογίζεται:

$$\text{Ειδική Χωρητικότητα} = \frac{51,6 \cdot 3,6}{0,9} = 206,4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$$

Κεφάλαιο IV. Συμπεράσματα

Στην παρούσα φάση της διπλωματικής εργασίας γίνεται μία προσπάθεια εξαγωγής σύντομων συμπερασμάτων όσον αφορά το σύνολό της δηλαδή, από τη θεωρητική προσέγγιση της διπλωματικής και τα στάδια σύνθεσης του GO έως την αποτίμηση των νανοσύνθετων ως υλικά υποψήφια για χρήση σε υπερπυκνωτές.

1. Θεωρητικά Συμπεράσματα

Τα θεωρητικά συμπεράσματα εξάγονται από το σύνολο της βιβλιογραφικής μελέτης που προηγήθηκε των πειραματικών διαδικασιών. Οι ενδεχόμενες θεωρήσεις προσπάθησαν να ενισχύσουν την αιτιολόγηση της πορείας της έρευνας που προηγήθηκε αλλά απομένει και η τελική της επαλήθευση από τα πειραματικά αποτελέσματα που αναλύεται σε επόμενο στάδιο.

Συμπερασματικά λοιπόν, στην προσπάθεια για βελτιστοποίηση αλλά και για ανακάλυψη των ορίων κάποιων υλικών η έρευνα κατέληξε στη μελέτη των υβριδικών υπερπυκνωτών γιατί συνδυάζουν μερικές κρίσιμες ιδιότητες και των EDLC και των ψευδοπυκνωτών. Κρίσιμα στοιχεία αποτέλεσαν οι ιδιότητες των EDLC που αφορούν την καλή κυκλική σταθερότητα και η καλή απόδοση ισχύος ενώ στους ψευδοπυκνωτές εκτιμήθηκε σοβαρά η καλή ειδική τους χωρητικότητα.

Η επιλογή μελέτης του GO ως υλικό υποψήφιο για μελέτη έγινε καθώς χρησιμοποιείται ευρέως στους EDLC αφού αποφλοιώνεται και συνθέτεται εύκολα και με χαμηλό κόστος. Επίσης έχει καλές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, υψηλή ειδική επιφάνεια, στοιχεία τα οποία του δίνουν αβαντάζ σε μία σειρά εφαρμογών.

Όσον αφορά την επιλογή των μεταλλικών στοιχείων του χαλκού και του αργύρου είναι εξαιτίας της εκτίμησης της κατακόρυφης βελτίωσης στις καταλυτικές, μαγνητικές και οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες του νανοσύνθετου αλλά και η ιδανικότητά τους για χρήση σε ψευδοπυκνωτές. Πιο συγκεκριμένα, οι ιδιότητες του χαλκού που αφορούν την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, την απλή προετοιμασία, το χαμηλό κόστος και τη χαμηλή ηλεκτροχημική μεταφορά από διάλυση. Σημαντικά κριτήρια αποτέλεσαν και η υψηλή δραστηριότητα αλλά και το ότι είναι ανακυκλώσιμο υλικό ως καταλύτης. Από την πλευρά του αργύρου λήφθηκαν υπόψη οι ηλεκτροχημικές και οι καταλυτικές του ιδιότητες.

Για την επιλογή της πολυανιλίνης λήφθηκε υπόψη η χρήση της σε μία πληθώρα εφαρμογών και το γεγονός πως έχει πολύ καλή συμπεριφορά ως αγωγίμο πολυμερές.

Κάπως έτσι προκύπτουν πλέον νέες ποικιλίες υλικών ανώτερα από τα μεταλλικά οξειδία και τα αγώγιμα πολυμερή και είναι συνδυασμός οργανικών υλικών/ αγώγιμων πολυμερών/ νανοσωματιδίων μεταλλικών στοιχείων και οξειδίων και οργανικών υλικών/ αγώγιμων πολυμερών/ νανοσωματιδίων μεταλλικών σύνθετων. Το μέγεθος, η μορφολογία και οι ιδιότητες περί αγωγιμότητας του συνδυασμού νανοσωματιδίων/ μεταλλικών οξειδίων και PANI ενισχύονται σε μεγάλο πλέον βαθμό.

2. Συμπεράσματα για το GO

Στην παρούσα φάση διερευνάται η αρχική υπόθεση και τα αποτελέσματά της που αφορούν τις ιδιότητες του GO και του κατά πόσο αυτές του δίνουν τη δυνατότητα να δράσει σαν υλικό κατάλληλο για χρήση στους υπερπυκνωτές.

Μέσω του HRTEM αποδεικνύεται πως το GO διατηρεί τη μορφή δικτυώματος που “κληρονομεί” από το γραφίτη ενώ παράλληλα έχουν αποσβεστεί οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των στρώσεων. Τα νανοφύλλα είναι ελαφριά και διαφανή ενώ φαίνονται επίπεδα, μεγαλύτερα των 1,5 μm και μη συσσωματωμένα.

Μέσω του EDS επιβεβαιώνεται η ύπαρξη των λειτουργικών ομάδων του άνθρακα και του οξυγόνου που υφίστανται στο GO.

Στα FTIR φάσματα αποτυπώνονται οι ομάδες υδροξυλίου, οι καρβοξυλικές ομάδες και τμήματα καρβονυλικών, οι γραφιτικές δομές των δεσμών άνθρακα καθώς και οι δομές καρβοξυλικών οξέων. Επίσης αποτυπώνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της οξείδωσης του γραφίτη καθώς και οι αρωματικοί διπλοί δεσμοί του sp^2 ανοξειδωτου δικτυώματος.

Από τη UV – Vis αποτυπώνονται τα μοριακά τροχιακά $n-p^*$ και $p-p^*$ στις αντίστοιχες κορυφές που επιβεβαιώνουν την παρουσία του GO.

Μέσα από τη φασματομετρία Raman και τις θέσεις των ζωνών G, D και 2D αποκρυσταλλώνονται τα ελαττώματα του sp^2 δικτύου αλλά και η ταυτοποίηση του GO.

Στο φάσμα XRD αποτυπώνεται η χαρακτηριστική κορυφή του GO υποδηλώνοντας την ύπαρξη στοιβαξης στρωμάτων με μεγαλύτερη παρεμβολή, γεγονός που βασίζεται θεωρητικά στον τρόπο προετοιμασίας του υλικού κι επομένως τον αριθμό των στρωμάτων νερού ανάμεσα στο χώρο του υλικού.

Τέλος, μέσα από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους φαίνεται πως το ρεύμα κάτω από την καμπύλη αυξάνεται με το ρυθμό σάρωσης της κυκλικής βολταμετρίας, γεγονός που υποδηλώνει την ιδανική λειτουργία πυκνωτή. Η πειραματικά προσδιορισμένη χωρητικότητα του GO συμφωνεί με αυτή της βιβλιογραφίας ενώ με την πυκνότητα ρεύματος στα 50 mA/g, η ειδική χωρητικότητα υπολογίζεται στα 182,8 F/g.

3. Συμπεράσματα για τα GO – Cu και GO – Ag

Στην παρούσα φάση της διπλωματικής εργασίας μελετάται αν η πρόσδεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων Cu και Ag στην επιφάνεια του GO κρίνεται επιτυχής.

Από τα αποτελέσματα της HRTEM εξάγεται το συμπέρασμα πως ο Cu και ο Ag αποτέθηκαν επιτυχώς στην επιφάνεια του GO. Η διασπορά των νανοσωματιδίων του Ag ήταν ομοιόμορφη σε αντίθεση με αυτών του Cu. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του Cu υπολογίστηκε στα $3,5 \pm 0,5$ nm ενώ του Ag στα $2,6 \pm 0,3$ nm. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης στα σωματίδια του χαλκού επηρεάζει το μέγεθος τους αρκετά έτσι ώστε να αυξάνεται και η τυπική απόκλιση και συνεπώς το εύρος του μεγέθους τους. Επίσης αποτυπώνεται πως τα υλικά που προέκυψαν από τη σύνθεση μέσω της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά από τα αντίστοιχα που προέκυψαν μέσω της σύνθεσης με την υδροθερμική μέθοδο.

Με τη βοήθεια του EDS επιβεβαιώνεται η παρουσία των σωματιδίων Cu και Ag στην επιφάνεια του GO.

Μέσα από τις εικόνες της HRSEM φαίνονται οι τραχείες επιφάνειες με τα προσκολλημένα νανοσωματίδια ενώ μέσω της μεγέθυνσης φαίνεται η ομοιόμορφη κατανομή. Επίσης επιβεβαιώνεται η παρουσία των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του GO.

Χάρη στην FTIR για άλλη μία φορά επιβεβαιώνεται η παρουσία των ομάδων υδροξυλίου, των καρβοξυλικών ομάδων και τμημάτων καρβονυλικών, των γραφιτικών δομών των δεσμών άνθρακα καθώς και των δομών καρβοξυλικών οξέων.

Μέσα από τα φάσματα της Raman και της αντιστοιχίας των κορυφών τους κρίνεται επιτυχής η υβριδοποίηση των φύλλων GO μέσω των νανοσωματιδίων Cu και Ag.

Η μέθοδος XRF δίνει τη δυνατότητα επαλήθευσης των αποτελεσμάτων των άλλων μεθόδων καθώς με μεγάλη ακρίβεια αποδεικνύει την παρουσία των νανοσωματιδίων Cu και Ag στην επιφάνεια του GO.

Το ίδιο αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται και με την αντιστοίχιση των κορυφών των διαγραμμάτων της XRD.

Συνεπώς, μπορεί με βεβαιότητα να διατυπωθεί πως η απλή μέθοδος ενός βήματος που αναπτύχθηκε για την απόθεση νανοσωματιδίων Cu και Ag σε μεγάλες ποσότητες στην επιφάνεια του GO ήταν επιτυχής όπως αποδεικνύουν τα αποτελέσματα.

4. Συμπεράσματα για τα GO/Cu/DBSA – PANI και GO/ Ag/DBSA – PANI

Στην παρούσα φάση της διπλωματικής ελέγχεται το κατά πόσο τα πολυμερή συνδέθηκαν με τα νανοσωματίδια των νανოსύνθετων, στη συνέχεια αξιολογείται η απόδοσή τους με βάση τις ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες αφετέρου η ικανότητά τους να δράσουν σαν υλικά υπερπυκνωτών.

Μέσω των γραφημάτων της HRTEM διακρίνονται οι μορφές των GO/Cu/DBSA – PANI και GO/ Ag/DBSA – PANI σε σκιές σε πιο διαφανείς επιφάνειες που είναι αυτές του GO. Επίσης οι δομές βρίσκονται συγκεντρωμένες και φαίνονται με τη μορφή συσσωματωμάτων.

Μέσα από τις μελέτες της FTIR αποτυπώνονται δονήσεις του δεσμού N–H της PANI, κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις τάσης των βενζολικών δακτυλίων και των κινονών της PANI. Παρουσιάζονται επίσης κορυφές των δονήσεων τάσης του δεσμού C–N της δευτερογενούς ομάδας αμιδίου, των δονήσεων κάμψης του δεσμού C–H και των δονήσεων τάσης των ομάδων SO₃- (δεσμοί O=S=O και S–O) όπου οι τελευταίες ανήκουν στο DBSA.

Από τις ηλεκτροχημικές δοκιμές προκύπτουν τα αποτελέσματα της ειδικής χωρητικότητας που υπολογίζεται στα 192,8 F/g και στα 206,4 F/g για τα GO/Cu/DBSA – PANI και GO/ Ag/DBSA – PANI αντιστοίχως. Συγκρινόμενη με του GO που υπολογίστηκε στα 182,8 F/g είναι αυταπόδεικτο πως βελτιώθηκαν οι ιδιότητες του GO και είναι πιο ωφέλιμη η χρήση των υλικών που μελετήθηκαν σε εφαρμογές στους υπερπυκνωτές. Πιο συγκεκριμένα, για το GO/Cu/DBSA – PANI η ειδική χωρητικότητα αυξήθηκε κατά 5,47 % ενώ για το GO/ Ag/DBSA – PANI αυξήθηκε κατά 12,91 % σε σχέση πάντα με αυτή του GO.

Συνοψίζοντας μπορεί να ειπωθεί με ασφάλεια πως η έρευνα είχε επιτυχές αποτέλεσμα καθώς διατηρήθηκε σε ικανοποιητικό βαθμό η sp^2 δομή του δικτύου του GO ενώ παράλληλα βελτιώθηκε η ειδική χωρητικότητα σε ικανοποιητικό βαθμό. Ωστόσο, μέσω της σύγκρισης των δύο υλικών το πιο αξιόπιστο είναι το νανοςύνθετο GO/ Ag/DBSA – PANI και λόγω της μεγαλύτερης ειδικής χωρητικότητας που επέδειξε, αλλά και εξαιτίας της μορφολογίας των νανοσωματιδίων χαλκού που είχαν πιο μεγάλο μέγεθος και εύρος μεγέθους. Σημαντικό ρόλο έπαιξε η ομοιομορφή διασπορά των νανοσωματιδίων Ag στην επιφάνεια του GO. Ωστόσο για την επιλογή εφαρμογής προτεινόμενη είναι η μελέτη της διαφοράς κόστους μεταξύ των υλικών καθώς ο Cu είναι αρκετά πιο φθηνός από τον Ag και συνεπώς συστήνεται συνολική μελέτη πριν την εφαρμογή του εκάστοτε υλικού για χρήση σε υπερπυκνωτή.

Κεφάλαιο V. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Μέσω της θεωρητικής και της πειραματικής διαδικασίας αλλά και των συμπερασμάτων που διεξήχθησαν από αυτές προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις βελτίωσης της έρευνας:

- ★ Απόθεση νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του GO με τη χρήση της σύνθεσης με μικροκύματα
- ★ Διερεύνηση νέων μεθόδων σύνθεσης GO με δυνατότητα αυξημένης παραγωγής
- ★ Ποσοτική και ποιοτική σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης νανοσωματιδίων GO με μέταλλα στην επιφάνειά του
- ★ Χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών στο υπό μελέτη ηλεκτρολυτικό κελί
- ★ Χαρακτηρισμός των υλικών GO/Cu/DBSA – PANI και GO/ Ag/DBSA – PANI με τη χρήση άλλων τεχνικών όπως TGA, AFM κλπ για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας, της αναλογίας των χαρακτηριστικών ομάδων στο δείγμα κλπ.
- ★ Χρήση διαφορετικών υλικών για τη σύνθεση του υπό μελέτη ηλεκτροδίου με γραφιτικά υλικά (νανοσωλήνες άνθρακα, αεροπήκτωμα άνθρακα, αιθάλη), έτερα αγώγιμα πολυμερή πλην της PANI και οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (Pt, Pd, Ni κλπ).
- ★ Διαφορετικός συνδυασμός των παραπάνω ηλεκτροδίων στο ηλεκτρολυτικό κελί και συγκρίσεις αυτών
- ★ Μελέτη για ενδεχόμενη ανακλιμάκωση της διεργασίας παραγωγής GO/Cu/DBSA – PANI και GO/ Ag/DBSA – PANI

Βιβλιογραφία

- [1]. https://ec.europa.eu/info/business-economy-euro/economic-and-fiscal-policy-coordination/eu-economic-governance-monitoring-prevention-correction/european-semester/framework/europe-2020-strategy_el (29-08-2018)
- [2]. <http://www.capital.gr/epixeiriseis/3200370/6-1-geotrupana-gia-2-2-dis-barelia-petrelaiou-stin-ellada> (29-08-2018)
- [3]. <https://www.ppcr.gr/el/solar-general-info> (29-08-2018)
- [4]. <http://www.insider.gr/epiheiriseis/energeia/49795/proti-stin-eyropi-i-ellada-stin-aioliki-energeia> (29-08-2018)
- [5]. Zaharaddeen S. Iro, C. Subramani, S.S. Dash, A brief review on electrode materials for supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(12), (2016), 10628–10643
- [6]. P. Simon & Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, (2009), 845–854
- [7]. M. Jayalakshmi & K. Balasubramanian, Simple capacitors to supercapacitors-an overview, *Int. J. Electrochem. Sci*, 3, (2008), 1196–1217
- [8]. X. Zhang, D. Zhang, Y. Chen, X. Sun, & Y. Ma Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties, *Chinese Science Bulletin*, 57(23), (2012), 3045–3050
- [9]. A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena & R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, (2016), 1189–1206
- [10]. M. Halper & J. Ellenbogen, Supercapacitors: A brief overview, Report No. MP 05W0000272, (2006), 1-29
- [11] T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, & K. S. Suh, High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes, *ACS Nano*, 5(1), (2010), 436–442
- [12]. <https://slideplayer.com/slide/5180560/> 08-08-2018
- [13]. B. E. Conway & 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*, 7(9), (2003) 637–644
- [14]. A. Burke, Z. Liu & H. Zhao Present and future applications of supercapacitors in electric and hybrid vehicles, 2015 IEEE 82nd Vehicular Technology Conference (VTC2015-Fall), (April), 1–5
- [15]. M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba & K. Ishii High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC ' s); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons. *Carbon Science*, 1(3), (2001) 117–128

- [16]. V. Ganesh, S. Pitchumani & V. Lakshminarayanan, New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon, *Journal of Power Sources*, 158 (2 SPEC. ISS.), (2006a), 1523–1532
- [17]. L. L. Zhang, R. Zhou, & X. S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 38(29), (2009), 2520–2531
- [18]. Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu & Y. Ma. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon*, 49(2), (2011), 573–580
- [19]. R. B. Rakhi & H. N. Alshareef, Enhancement of the energy storage properties of supercapacitors using graphene nanosheets dispersed with metal oxide-loaded carbon nanotubes, *Journal of Power Sources*, 196(20), (2011), 8858–8865
- [20]. Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu & Y. Ma, (2011). High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon*, 49(2), 573–580
- [21]. B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao & Y. Yang, What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, *Energy & Environmental Science*, 4(8), (2011), 2826
- [22]. W. Gao, The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, (2015), 61–95
- [23]. M. R. Das, R. K. Sarma, R. Saikia, V. S., Kale, M. V. Shelke & P. Sengupta, Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83(1), (2011), 16–22
- [24]. A. Grinou, Y. S. Yun, S. Y. Cho, H. H. Park & H. J. Jin, Dispersion of Pt nanoparticle-doped reduced graphene oxide using aniline as a stabilizer. *Materials*, 5(12), (2012), 2927–2936
- [25]. Q. Zhang, Z. Yang, B. Ding, X. Lan, & Y. Guo, Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(50834003), (2010), s240–s244
- [26]. S. Ashokan, V. Ponnuswamy & P. Jayamurugan, Synthesis and characterization of CuO nanoparticles, DBSA doped PANI and PANI/DBSA/CuO hybrid composites for diode and solar cell device development, *Journal of Alloys and Compounds*, 646, (2015), 40–48
- [27]. R. Kumar, M. O. Ansari & M. A. Barakat, DBSA doped polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 228, (2013), 748–755
- [28]. Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen & Y. Chen, Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials, pdf, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 13103–13107
- [29]. S. Zheng, H. Xue & H. Pang, Supercapacitors based on metal coordination materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 373, (2017), 2 – 21

- [30]. Z. S. Iro, C. Subramani & S. S. Dash, A brief review on electrode materials for supercapacitor, *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), (2016), 10628–10643
- [31]. C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut & C. Laberty-Robert, High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 50(20), (2005), 4174–4181
- [32]. P. Lu, D. Xue, H. Yang & Y. Liu, Supercapacitor and nanoscale research towards electrochemical energy storage, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4(April), (2012), 1–25
- [33]. Y. Shao, H. Wang, Q. Zhang & Y. Li, High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on 3D porous graphene/MnO₂ nanorod and graphene/Ag hybrid thin-film electrodes, *Journal of Materials Chemistry C*, 1(6), (2013), 1245
- [34]. C. Lekakou, O. Moudam, F. Markoulidis, T. Andrews, J. F. Watts, & G. T. Reed, Carbon-based fibrous EDLC capacitors and supercapacitors, *Journal of Nanotechnology*, (2011), 1-8
- [35]. P. Sharma & T. S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 51(12), (2010), 2901–2912
- [36]. B. Bhujun, M. T. T. Tan, & A. S. Shanmugam, Results in Physics Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications, *Results in Physics*, 7, (2017), 345–353
- [37]. R. Pellecchia, C. Holmes, G. B. and F. R. S. (n.d.). World's largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher : A textbook of advanced Oral and Maxillofacial Surgery (Vol. 3)
- [38]. C. C. Hu, W. Y. Li & J. Y. Lin, The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric-polyaniline composites in NaNO₃, *Journal of Power Sources*, 137(1), (2004), 152–157
- [39]. M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An & R. S. Ruoff, Graphene-Based ultracapacitors, *Nano Letters*, 8(10), (2008), 3498–3502
- [40]. A.,Schneuwly & R. Gallay, Properties and applications of supercapacitors From the state-of-the-art to future trends, *Proceeding PCIM2000*, (August), (2000), 1–10
- [41]. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Bugarinović & A. Dekanski, Construction and characterisation of double layer capacitors, *Acta Physica Polonica A*, 117(1), (2010), 228–233
- [42]. C. Lei & C. Lekakou, Carbon-based nanocomposite EDLC supercapacitors, *Nanotech Conf. Expo 2010*, 1, (2010), 176–179
- [43]. A. Venkataraman, Pseudocapacitors for energy storage, *Portland State University*, (2015), 15-16

- [44]. G. Lota, E. Frackowiak, J. Mittal & M. Monthieux, High performance supercapacitor from chromium oxide-nanotubes based electrodes, *Chemical Physics Letters*, 434(1–3), (2007), 73–77
- [45]. Y. Yan, B. Li, W. Guo, H. Pang & H. Xue, Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 329, (2016), 148–169
- [46]. M. Mastragostino, C. Arbizzani & F. Soavi, Polymer-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 97–98, (2001), 812–815
- [47]. M. V. Kiamahalleh, S. H. S. Zein, G. Najafpour, S. A. Sata, & S. Buniran, Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials, *Nano*, 7(2), 1230002 (2012)
- [48]. A. Ehsani, E. Kowsari, F. B. Ajdari, R. Safari & H. M. Shiri, Journal of Colloid and Interface Science Sulfonated graphene oxide and its nanocomposites with electroactive conjugated polymer as effective pseudocapacitor electrode materials, *Journal of Colloid And Interface Science*, 497, (2017), 258–265
- [49]. C. Reynolds, Evolution of supercapacitors, *Electronic Products* (Garden City, New York), 51(5), (2009)
- [50]. J. H. Jung, H. J. Park, J. Kim & S. H. Hur, Highly durable Pt/graphene oxide and Pt/C hybrid catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 248, (2014), 1156–1162
- [51]. A. Bello, O. O. Fashedemi, J. N. Lekitima, M. Fabiane, D. Dodoo-Arhin, K. I. Ozoemena, N. Manyala, High-performance symmetric electrochemical capacitor based on graphene foam and nanostructured manganese oxide. *AIP Advances*, 3(8), (2013), 1–19
- [52]. I. M. De La Fuente Salas, Y. N. Sudhakar & M. Selvakumar, High performance of symmetrical supercapacitor based on multilayer films of graphene oxide/polypyrrole electrodes, *Applied Surface Science*, 296, (2014), 195–203
- [53]. Y. Li, H. Zhang, B. Wu, & Z. Guo, Applied Surface Science Improving the oxidation resistance and stability of Ag nanoparticles by coating with multilayered reduced graphene oxide, *Applied Surface Science*, 425, (2017), 194–200
- [54]. T. Cygan, J. Wozniak, M. Kostecki, M. Petrus & A. Jastrz, Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites, 43(January), (2017), 6180–6186
- [55]. Y. Tang, X. Yang, R. Wang & M. Li, Enhancement of the mechanical properties of graphene-copper composites with graphene-nickel hybrids, *Materials Science and Engineering A*, 599, (2014), 247–254
- [56]. R. K. Prusty, S. K. Ghosh, D. K. Rathore, & B. C. Ray, Composites : Part A Reinforcement effect of graphene oxide in glass fibre / epoxy composites at in-situ elevated temperature environments : An emphasis on graphene oxide content, *Composites Part A*, 95, (2017), 40–53

- [57]. <https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element> (11-09-2018)
- [58]. <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/allotropes-of-carbon/> (11-09-2018)
- [59]. <http://afrodita.rcub.bg.ac.rs/~rzoran/Allotropes%20of%20carbon.htm> (11-09-2018)
- [60]. M. W. Chung & C. H. Choi, Carbon nanofibers as parent materials for a graphene-based Fe-N-C catalyst for the oxygen reduction reaction, *Catalysis Today*, 295(April), (2017), 125–131
- [61]. M. Veerapandian, M.-H. Lee, K. Krishnamoorthy & K. Yun, Synthesis, characterization and electrochemical properties of functionalized graphene oxide, *Carbon*, 50(11), (2012), 4228–4238
- [62]. Y. Huang, J. Liang & Y. Chen, An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors, *Small*, 8(12), (2012), 1805–1834
- [63]. F. Del Giudice & A. Q. Shen, ScienceDirect, Shear rheology of graphene oxide dispersions, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, (2017), 23–30
- [64]. R. Kou, Y. Shao, D. Wang, M. H. Engelhard, J. H. Kwak, J. Wang, J. Liu, Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction, *Electrochemistry Communications*, 11(5), (2009), 954–957
- [65]. T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff & K. S. Suh, High-Performance Supercapacitors, (2010)
- [66]. L. Shahriary & A. a. Athawale, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2(1), (2014), 58–63
- [67]. S. N. Alam, N. Sharma & L. Kumar, Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*, *Graphene*, 6(1), (2017), 1–18
- [68]. G. Darabdhara, B. Sharma, M. R. Das, R. Boukherroub & S. Szunerits, Sensors and Actuators B : Chemical Cu-Ag bimetallic nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets as peroxidase mimic for glucose and ascorbic acid detection, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 238, (2017), 842–851
- [69]. A. H. Lima, J. P. Mendonça, M. Duarte, F. Stavale, C. Legnani, & G. S. G. De. Carvalho, Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. *Organic Electronics*, 49, (2017), 165–173
- [70]. J. Yang, & S. Gunasekaran, Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors, *Carbon*, 51(1), (2013), 36–44
- [71]. V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, K. S. Kim, Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews*, 112(11), (2012), 6156–6214

- [72]. P. Karthika, Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes. *Soft Nanoscience Letters*, 2(October), (2012), 59–66
- [73]. E. Casero, A. M. Parra-Alfambra, M. D. Petit-Domínguez, F. Pariente, E. Lorenzo & C. Alonso, Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Electrochemistry Communications*, 20(1), (2012), 63–66
- [74]. A. Bello, O. O. Fashedemi, J. N. Lekitima, M. Fabiane, D. Dodoo-Arhin, K. I. Ozoemena, N. Manyala, High-performance symmetric electrochemical capacitor based on graphene foam and nanostructured manganese oxide, *AIP Advances*, 3(8), (2013), 1–19
- [75]. Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu & Y. Ma, High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), (2011), 573–580
- [76]. W. Jiang, W. Xin, S. Xun, S. Chen, X. Gao, Z. Liu, & J. Tian, Sensors and Actuators B : Chemical Reduced graphene oxide-based optical sensor for detecting specific protein, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 249, (2017), 142–148
- [77]. Y. Wang, H. Sauriat-dorizon, & H. Korri-youssoufi, Sensors and Actuators B : Chemical Direct electrochemical DNA biosensor based on reduced graphene oxide and metalloporphyrin nanocomposite. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 251, (2017), 40–48
- [78]. J. M. Köhler, L. Abahmane, J. Wagner, J. Albert & G. Mayer, Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors, *Chemical Engineering Science*, 63(20), (2008), 5048–5055
- [79]. C. Xu, X. Wang & J. Zhu, Graphene–Metal Particle Nanocomposites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), (2008), 19841–19845
- [80]. L. Deng, G. Zhu, J. Wang, L. Kang, Z. H. Liu, Z. Yang & Z. Wang, Graphene-MnO₂ and graphene asymmetrical electrochemical capacitor with a high energy density in aqueous electrolyte, *Journal of Power Sources*, 196(24), (2011), 10782–10787
- [81]. R. Devasenathipathy, K. Kohilarani, S. Chen, S. –M. Wang, S. –F. Wang & C. Chen, *Electrochimica Acta* Electrochemical preparation of biomolecule stabilized copper nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the sensitive and selective determination of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, 191, (2016), 55–61
- [82]. Q. Chen, L. Zhang & G. Chen, Facile preparation of graphene-copper nanoparticle composite by in situ chemical reduction for electrochemical sensing of carbohydrates, *Analytical Chemistry*, 84(1), (2012), 171–178
- [83]. N. Budhiraja, A. Sharma, S. Dahiya & R. Parmar, Synthesis and optical characteristics of silver nanoparticles on different substrates, 19, (2013), 80–88
- [84]. L. M. Huang, W. H. Liao, H. C. Ling & T. C. Wen, Simultaneous synthesis of polyaniline nanofibers and metal (Ag and Pt) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 116(2–3), (2009), 474–478

- [85]. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow & H. Sawabe, Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(35), (2000), 8333–8337
- [86]. E. C. Njagi, H. Huang, L. Stafford, H. Genuino, H. M. Galindo, J. B. Collins, S. L. Suib, Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir*, 27(1), (2011), 264–271
- [87]. B. Yin, H. Ma, S. Wang, & S. Chen, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N -vinylpyrrolidone), *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34), (2003), 8898–8904
- [88]. Q. A. Khan, A. Shaur, T. A. Khan, Y. F. Joya, & M. S. Awan, Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method. *Cogent Chemistry*, 3(1), (2017). 1-9
- [89]. H. Wang, X. Qiao, J. Chen & S. Ding, (Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 256(2–3), 2005), 111–115
- [90]. X. Xu, J. Shen, N. Li, & M. Ye, Microwave-assisted in situ synthesis of cobalt nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as promising electrodes for supercapacitors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(38), (2015), 13003–13013
- [91]. J. Janata & M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors, *Nature Materials*, 2(1), (2003), 19–24
- [92]. S. Álvarez-Torrellas, R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, G. Ovejero & J. García, Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials, *Chemical Engineering Journal*, 296, (2016), 277–288
- [93]. K. Arshak, V. Velusamy, O. Korostynska, K. Oliwa-stasiak & C. Adley, Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors : Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection, 9(12), (2009), 1942–1951
- [94]. T. Del Castillo-Castro, M. M. Castillo-Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Perez-Tello, J. E. Puig, Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), (2007), 639–645
- [95]. J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li & W. Mao, Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines. *Synthetic Metals*, 142(1–3), (2004), 107–111
- [96]. L. F. Calheiros, B. G. Soares & G. M. O. Barra, DBSA-CTAB mixture as the surfactant system for the one step inverse emulsion polymerization of aniline: Characterization and blend with epoxy resin, *Synthetic Metals*, 226, (2017), 139–147
- [97]. J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li & W. Mao, Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines, *Synthetic Metals*, 142(1–3), (2004), 107–111

- [98]. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4(8), (2010), 4806–4814
- [99]. A. Govindaraj, (n.d.). Chapter 1 Graphene : Synthesis , Functionalization and Properties 1 . Introduction Graphene , the mother of all graphitic forms (Fig . 1), has become one of the most exciting topics of research in the last 4 to 5 years [1-6], This two-dimensional mate
- [100]. N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu & C. H. Voon, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, (2017), 469–477
- [101]. G. Settanni, J. Zhou, T. Suo, S. Schöttler, K. Landfester, F. Schmid, & V. Mailänder, Protein corona composition of PEGylated nanoparticles correlates strongly with amino acid composition of protein surface, (2016)
- [102]. Y. C. Chiang, C. C. Liang & C. P. Chung, Characterization of platinum nanoparticles deposited on functionalized graphene sheets, *Materials*, 8(9), (2015), 6484–6497
- [103]. A. Zielińska, E. Skwarek, A. Zaleska, M. Gazda & J. Hupka, Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size, *Procedia Chemistry*, 1(2), (2009), 1560–1566
- [104]. I. Capek, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110(1–2), (2004), 49–74
- [105]. D. Berger, G. A. Trăistaru, B. S. Vasile, I. Jitaru & C. Matei, Palladium nanoparticles synthesis with controlled morphology obtained by polyol method, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 72(1), (2010), 113–120
- [106]. J. H. Byeon & Y. W. Kim, A novel polyol method to synthesize colloidal silver nanoparticles by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1), (2012), 209–215
- [107]. W. X. Chen, J. Y. Lee & Z. Liu, Preparation of Pt and PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes by microwave-assisted heating polyol process, *Materials Letters*, 58(25), (2004), 3166–3169
- [108]. H. - W. Ha, I. Y. Kim, S.-J. Hwang & R. S. Ruoff, One-Pot Synthesis of Platinum Nanoparticles Embedded on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction in Methanol Fuel Cells, *Electrochemical and Solid State Letters*, 14(7), B70, (2011)
- [109]. T. Herricks, J. Chen & Y. Xia, Polyol synthesis of platinum nanoparticles: Control of morphology with sodium nitrate, *Nano Letters*, 4(12), (2004), 2367–2371
- [110]. J. P. Zheng, P. J. Cygan & T. R. Jow, Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors, 142(8), (1995), 9–13
- [111]. Y. Zhu, D. Hu, M. Wan, L. Jiang & Y. Wei, Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline. *Advanced Materials*, 19(16), (2007), 2092–2096
- [112]. M. Wan, A template-free method towards conducting polymer nanostructures, *Advanced Materials*, 20(15), (2008), 2926–2932

- [113]. H. Yin, & J. Yang, Synthesis of high-performance one-dimensional polyaniline nanostructures using dodecylbenzene sulfonic acid as soft template, *Materials Letters*, 65(5), (2011), 850–853
- [114]. J. Huang, S. Virji, B. Weiller & R. Kaner, Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors, *Journal of the American Chemical Society*, 125(2), (2003), 314–315
- [115]. P. Dvořák, Overview of Non-Aqueous Electrolytes for Supercapacitors, *Energy*, 4(3), (2010) 2–6
- [116]. G. P. Pandey, Y. Kumar & S. A. Hashmi, Ionic liquid incorporated polymer electrolytes for supercapacitor application, *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 49(5–6), (2010), 743–751
- [117]. P. Simon, Formulation of electrolytes based on ionic liquids for, Dedicated to my parents Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie Des MATériaux (CIRIMAT), UMR 5085, PhD. (2012)
- [118]. N. Madria, T. A. Arunkumar, N. G. Nair, A. Vadapalli, Y. W. Huang, S. C. Jones & V. P. Reddy, Ionic liquid electrolytes for lithium batteries: Synthesis, electrochemical, and cytotoxicity studies. *Journal of Power Sources*, 234, (2013), 277–284
- [119]. M. M. Stylianakis, G. D. Spyropoulos, E. Kymakis & E. Stratakis, Solution-processable graphene linked to 3, 5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices. *Carbon*, 50(15), (2012), 5554–5561
- [120]. N. Njomo, T. Waryo, M. Masikini, C. O. Ikpo, S. Mailu, O. Tovide, E. I. Iwuoha, Graphenated tantalum(IV) oxide and poly(4-styrene sulphonic acid)-doped polyaniline nanocomposite as cathode material in an electrochemical capacitor, *Electrochimica Acta*, 128, (2014), 226–237
- [121]. J. Song, X. Wang, C.-T. Chang, J. Song, X. Wang & C.-T. Chang, Preparation and Characterization of Graphene Oxide, *Journal of Nanomaterials*, (2014), 1–6
- [122]. N. Sarlak, & T. J Meyer, Fabrication of completely water soluble graphene oxides graft poly citric acid using different oxidation methods and comparison of them, *Journal of Molecular Liquids*, 243, (2017), 654–663
- [123]. S. Bhattacharya, P. Ghosh & B. Basu, Graphene oxide (GO): An efficient carbocatalyst for the benign synthesis of functionalized 1, 4-benzothiazines, *Tetrahedron Letters*, 58(10), (2017), 926–931
- [124]. A. T. Mane, S. T. Navale, R. S. Mane, M. Naushad & V. B. Patil, Synthesis and structural, morphological, compositional, optical and electrical properties of DBSA-doped PPy-WO₃ nanocomposites, *Progress in Organic Coatings*, 87, (2015), 88–94
- [125]. A. Shalaby, D. Nihtianova, P. Markov, A. D. Staneva, R. S. Iordanova & Y. B. Dimitriev, Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*, 47(1), (2015), 291–295

- [126]. N. R. Wilson, P. A. Pandey, R. Beanland, J. Sloan, Graphene oxide: structural analysis and application as a highly transparent support for electron microscopy, *ACS Nano*, 3(9), (2009), 2547–2556
- [127]. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, R. S. Ruoff, (Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45(7), 2007) 1558–1565
- [128]. M. Hashemi, M. Omid, B. Muralidharan, L. Tayebi, M. J. Herpin, M. A. Mohagheghi, T. E. Milner, Layer-by-layer assembly of graphene oxide on thermosensitive liposomes for photo-chemotherapy, *Acta Biomaterialia*, 65, (2018), 376–392
- [129]. S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali & R. S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, 49(9), (2011) 3019–3023
- [130]. B. Faust, Ultraviolet/visible spectroscopy, *Modern Chemical Techniques*, 3(1), (1997), 92–115
- [131]. S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, D. A. N. Li, M. B. Mu, M. B. Muller, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), (2008), 101–105
- [132]. Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, S. Huang, Q. Lai, S. Huang, Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides, 32146, (2012b), 3–8
- [133]. Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, S. Huang, Q. Lai, S. Huang, Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides, 32146(2012), (2012a), 3–8
- [134]. L. Wan, C. Du & S. Yang, Synthesis of graphene oxide / polybenzoxazine-based nitrogen-containing porous carbon nanocomposite for enhanced supercapacitor properties, *Electrochimica Acta*, (2017)
- [135]. T.-T. Wu, Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films, *Surface and Coatings Technology*, 231, (2013), 487–491
- [136]. R. K. Prud, I. a Aksay & R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano*, (Figure 1), (2008), 1–6
- [137]. I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao & Y. Chen, Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials, *New Developments in Photon and Materials Research*, (2013), 1–20
- [138]. C. Fu, G. Zhao, H. Zhang, & S. Li Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, (2013), 6269–6280
- [139]. T. N. Blanton & D. Majumdar X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide, *Powder Diffraction*, 27(2), (2012), 104–107

- [140]. L. Chen, Y. Tang, K. Wang, C. Liu & S. Luo, Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application, *Electrochemistry Communications*, 13(2), (2011), 133–137
- [141]. Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, & Y. Lin, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20(July 2016), (2010), 743
- [142]. S. Zoladek, I. A. Rutkowska, M. Blicharska, K. Miecznikowski, W. Ozimek, J. Orlowska, P. J. Kulesza, *Electrochimica Acta* Evaluation of reduced-graphene-oxide-supported gold nanoparticles as catalytic system for electroreduction of oxygen in alkaline electrolyte, *Electrochimica Acta*, 233, (2017), 113–122
- [143]. A. García-gómez, S. Eugénio, R. G. Duarte, T. M. Silva, M. J. Carmezim & M. F. Montemor, Applied Surface Science Electrodeposited reduced-graphene oxide / cobalt oxide electrodes for charge storage applications, *Applied Surface Science*, 382, (2016), 34–40
- [144]. Y. Li, W. Gao, L. Ci, C. Wang & P. M. Ajayan, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation, *Carbon*, 48(4), (2010), 1124–1130
- [145]. F. Nasehnia, S. Mohammadpour Lima, M. Seifi, & E Mehran, First principles study on optical response of graphene oxides: From reduced graphene oxide to the fully oxidized surface, *Computational Materials Science*, 114, (2016), 112–120
- [146]. G. M. Herrera, A. C. Padilla & S. P. Hernandez-Rivera, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation, (2013), 158–172
- [147]. H. Zhao, H. Fu, T. Zhao, L. Wang & T. Tan, Fabrication of small-sized silver NPs/graphene sheets for high-quality surface-enhanced Raman scattering, *Journal of Colloid and Interface Science*, 375(1), (2012), 30–34
- [148]. C. Chen, M. C. Long, H. Wu & W. M. Cai, One-step synthesis of Pt nanoparticles/reduced graphene oxide composite with enhanced electrochemical catalytic activity, *Science China Chemistry*, 56(3), (2013), 354–361
- [149]. K. Zhang, Applied Surface Science Fabrication of copper nanoparticles / graphene oxide composites for surface-enhanced Raman scattering, *Applied Surface Science*, 258(19), (2012), 7327–7329
- [150]. X. Zhang, S. Xu, S. Jiang, J. Wang, J. Wei & S. Xu, Applied Surface Science Growth graphene on silver – copper nanoparticles by chemical vapor deposition for high-performance surface-enhanced Raman scattering, *Applied Surface Science*, 353, (2015), 63–70
- [151]. S. Advisor, S. Francisco & U. S. Food, (n.d.), INTRODUCTION TO ENERGY-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (XRF) – AN ANALYTICAL CHEMISTRY PERSPECTIVE WHAT IS XRF ?

- [152]. L. Shao, X. Huang, D. Teschner & W. Zhang, Gold supported on graphene oxide: An active and selective catalyst for phenylacetylene hydrogenations at low temperatures. *ACS Catalysis*, 4(7), (2014), 2369–2373
- [153]. A. B. Afzal & M. Javed Akhtar, Effects of silver nanoparticles on thermal properties of DBSA-doped polyaniline/PVC blends, *Iranian Polymer Journal*, 21(8), (2012), 489–496
- [154]. K. C. Chang, G. W. Jang, C. W. Peng, C. Y. Lin, J. C. Shieh, J. M. Yeh, W. T. Li, Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. *Electrochimica Acta*, 52(16), (2007), 5191–5200
- [155]. T. Del Castillo-Castro, M. M. Castillo-Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Perez-Tello, J. E. Puig Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), (2007), 639–645
- [156]. M. O. Ansari & F. Mohammad, Thermal stability and electrical properties of dodecyl-benzene-sulfonic- acid doped nanocomposites of polyaniline and multi-walled carbon nanotubes, *Composites Part B: Engineering*, 43(8), (2012), 3541–3548
- [157]. J. Yang, H. Yin, J. Jia & Y. Wei, Facile synthesis of high-concentration, stable aqueous dispersions of uniform silver nanoparticles using aniline as a reductant, *Langmuir*, 27(8), (2011), 5047–5053
- [158]. J. Bhadra, N. K. Madi, N. J. Al-Thani & M. A. Al-Maadeed, Polyaniline/polyvinyl alcohol blends: Effect of sulfonic acid dopants on microstructural, optical, thermal and electrical properties. *Synthetic Metals*, 191, (2014), 126–134
- [159]. M. Trchová & J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(10), (2011), 1803–1817
- [160]. C. H. Chen, Thermal studies of polyaniline doped with dodecyl benzene sulfonic acid directly prepared via aqueous dispersions, *Journal of Polymer Research*, 9(3), (2002), 195–200
- [161]. B. Pérez-Fernández, D. Martín-Yerga & A. Costa-García, Talanta Galvanostatic electrodeposition of copper nanoparticles on screen-printed carbon electrodes and their application for reducing sugars determination, *Talanta*, 175(April), (2017), 108–113
- [162]. F. Xu, G. Zheng, D. Wu, Y. Liang, Z. Li & R. Fu, Improving electrochemical performance of polyaniline by introducing carbon aerogel as filler, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(13), (2010), 3270
- [163]. H. Zhu, S. Peng & W. Jiang, Electrochemical properties of PANI as single electrode of electrochemical capacitors in acid electrolytes, *The Scientific World Journal*, (2013)

A map of the world that does not include Utopia is not worth even glancing at, for it leaves out the one country at which Humanity is always landing. And when Humanity lands there, it looks out, and, seeing a better country, sets sail. Progress is the realisation of Utopias.

Oscar Wilde

