

Nanoceriumoksidigrafeenikomposiittimateriaalit ja niiden sovellukset

Elli Virtanen

Pro Gradu -tutkielma

Kemian laitos

Materiaalikemia

Turun yliopisto

Kesäkuu 2022

*Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys
on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.*

TIIVISTELMÄ

TURUN YLIOPISTO

Kemian laitos

VIRTANEN ELLI: Nanoceriumoksidigrafeenikomposiittimateriaalit

ja niiden sovellukset

Pro gradu -tutkielma, 53 s.

Materiaalikemia

Kesäkuu 2022

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -järjestelmällä.

Nanomateriaalit ovat kokoluokaltaan 1–100 nm välillä. Pienen kokonsa vuoksi nanomateriaaleilla on erityiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, kuten suuri pinta-ala ja reaktiivisuus. Eri komponentteja yhdistämällä komposiitti- tai hybridimateriaaleiksi voidaan kehittää ominaisuuksiltaan parempia materiaaleja. Ceriumoksidissa (CeO_2) Ce-ioni voi reversiibelisti vaihtaa hapetustilaansa Ce^{4+} -muodosta Ce^{3+} -muotoon. Hapetustilan muutos aiheuttaa CeO_2 :n hilaan sisäisiä virheitä. Hilavirheiden ansiosta CeO_2 voi kuljettaa happea hilassaan. Nanokokaisen CeO_2 :n hilavirheiden määrä lisääntyy partikkelin koon pienentyessä. Grafeeni on yksi hiilen allotroopeista. Puhdasta grafeenia on hankala tuottaa suuria määriä, joten tyypillisesti grafeenioksidia pelkistetään pelkistetyksi grafeenioksidiksi (rGO), joka on rakenteeltaan grafeenin kaltaista. CeO_2 /rGO-komposiitissa rGO voi kuljettaa elektroneja sen runkoa pitkin, mikä kompensoi CeO_2 :n huonoa sähkönjohtokykyä. CeO_2 voi vapauttaa ja varata varausta sen redox-käyttäytymisen ansiosta. CeO_2 -partikkelit myös estävät grafeenilevyjen uudelleenpinoutumisen. CeO_2 /rGO-materiaaliin voidaan yhdistää johdepolymeerejä materiaalin sähkönvarauskyvyn parantamiseksi. CeO_2 /rGO-komposiittia on hyödynnetty superkondensaattorien elektrodimateriaalina CeO_2 -nanopartikkelien pseudokapasitanssin ja grafeenin sähköisen kaksoiskerroksen kapasitanssin ansiosta. Lisäksi CeO_2 /rGO-materiaalia on hyödynnetty sähkökemiallisena katalyyttinä ja sensorina biomolekyylien ja orgaanisten molekyylien havaitsemisessa.

Työssä CeO_2 /rGO-nanomateriaalia valmistettiin sonokemiallisesti. Materiaalista valmistettiin ultraäänisumutuksella ohutkalvoja pii- ja FTO-substraateille. Ohutkalvoille polymerisoiitiin lisäksi pyrrolia. Näytteitä karakterisoiitiin atomivoimamikroskoopilla, UV-Vis- ja XPS-spektroskopiolla sekä SEM-mittauksilla. Lisäksi ohutkalvojen sähkökemiallisia ominaisuuksia tutkittiin syklisellä voltametrialla ja varaus-purkaus-mittauksilla. Karakterisoinnin perusteella pyrroli polymerisoitui CeO_2 /rGO-kalvolle Ce^{4+} -ionin hapettamana. Polymerisointireaktio ei XPS-mittausten perusteella vaikuttanut kalvon $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -suhteeseen. Pyrrolin polymerisoinnin seurauksena kalvon paksuus kasvoi noin 20 nanometriä. Sähkökemiallisten mittausten mukaan CeO_2 /rGO-kalvo käyttäytyi superkondensaattorin kaltaisesti. Lisäksi pyrrolin lisäys kalvolle paransi kalvon sähkönvarauskykyä ja kapasitanssia.

Asiasanat: ceriumoksidi, grafeeni, nanomateriaalit, ohutkalvot, superkondensaattorit, sähkökemialliset

Sisällys

1. Tutkielmassa käytetyt lyhenteet	1
2. Johdanto.....	2
2.1 Cerium ja ceriumoksidi	3
2.2 Grafeeni	6
2.3 Ceriumoksidi ja grafeeni komposiittimateriaalina.....	7
2.4 Nanoceriumoksidigrafeenikomposiittimateriaali yhdistettynä johdepolymeereihin	9
2.5 Nanoceriumoksidigrafeenikomposiittimateriaalin sovellukset	10
2.5.1 Superkondensaattorit	10
2.5.2 Sähkökemialliset sensorit	15
2.5.3 Katalyyttiset sovellukset.....	16
3. Kokeellinen osuus	17
3.1 CeO ₂ /rGO-nanomateriaalin synteesi	17
3.2 CeO ₂ /rGO-ohutkalvojen valmistus.....	19
3.3 Pyrrolin polymerisointi kalvoille.....	21
4. Tulokset ja päätelmät.....	22
4.1 UV-Vis-mittaukset	22
4.2 Atomivoimamikroskooppimittaukset (AFM).....	27
4.3 SEM-mittaukset (engl. <i>scanning electron microscopy</i>).....	31
4.4 XPS-mittaukset (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)	33
4.5 Syklinen voltammetria (CV)	38
4.6 Varaus-purkaus-mittaukset (engl. <i>galvanic charge-discharge</i>)	43
5. Yhteenveto ja johtopäätökset.....	46
6. Viitteet	48

1. Tutkielmassa käytetyt lyhenteet

AFM	<i>atomic force microscope</i> , atomivoimamikroskooppi
CV	<i>cyclic voltammetry</i> , syklinen voltammetria
EDLC	<i>electrical double layer capacitance</i> , sähköisen kaksoiskerroksen kapasitanssi
FCC	<i>face centered cubic</i> , pintakeskinen kuutiollinen
FTO	<i>fluorine doped tin oxide</i> , fluoridoupattu tinaoksidi
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i> , hapen pelkistysreaktio
PPy	polypyrroli
rGO	<i>reduced graphene oxide</i> , pelkistetty grafeenioksidi
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>
UV-Vis	ultravioletti- ja näkyvän valon alue
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>

2. Johdanto

Nanomateriaalit ovat kooltaan 1–100 nm kokoluokan materiaaleja, joilla on niiden pienestä koosta aiheutuvia tietynlaisia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Nämä ominaisuudet ovat erilaisia kuin saman materiaalin suuremman kokoluokan muodoilla.¹ Nanomateriaalit voidaan jakaa 0D-, 1D-, 2D- ja 3D-materiaalihin, jotka voidaan edelleen jakaa nanokomposiitteihin tai nanorakenteisiin. Nanomateriaalit voivat koostua orgaanisista aineista, epäorgaanisista aineista, tai näiden kahden yhdistelmästä.² Pienen kokonsa ansiosta nanomateriaalilla on suuri pinta-ala suhteessa niiden tilavuuteen ja sen vuoksi niillä on myös enemmän aktiivisia kohtia rakenteen pinnalla.³ Aktiivisten kohtien määrä vaikuttaa materiaalin reaktiivisuuteen, minkä vuoksi nanokokoon siirryttäessä materiaalin reaktiivisuus kasvaa.⁴ Nanokokonsa ansiosta nanomateriaalien mekaaniset, optiset, sähköiset ja magneettiset ominaisuudet sekä lämpöominaisuudet eroavat saman materiaalin bulkkiversion (engl. *bulk*) ominaisuuksista.⁵ Partikkelikoko voi vaikuttaa kahdella tavalla materiaalin ominaisuuksiin. Ensinnäkin se vaikuttaa materiaalin rakenteeseen, eli hilan symmetriaan ja hilaparametreihin, sillä koon pieneneminen aiheuttaa rakenteen pintaenergian kasvua ja jännitystä, jonka seurauksena hilan rakenne saattaa muuttua. Toisena nanokoon aiheuttamana tekijänä on muutokset materiaalin sähköisissä ominaisuuksissa. Kvanttikaappauksen (engl. *quantum confinement*) vuoksi eksitonien energiatasot voivat muuttua, mikä muuttaa materiaalin optista vyöaukkoa.⁴

Metallioksidinanopartikkelien käyttöä on tutkittu muun muassa katalyysissä, sensoreissa ja sähköisissä materiaaleissa. Kyseisissä sovelluksissa hyödynnetään metallioksidinanopartikkelien suurta pinta-alaa ja partikkelien pienestä koosta johtuvia erityisiä fysikaalisia ominaisuuksia.⁶ Lisäksi metallioksidien redox-ominaisuudet tekevät niistä moniin sovelluksiin soveltuvan materiaalin. Metallioksidinanopartikkelien rakenteen epätäydellisesti koordinoituneet atomit hilan kulmissa ja reunoissa sekä rakenteen happivakanssit kasvattavat materiaalin aktiivisuutta. Metallioksideilla esiintyy sekä ionista että sähköistä johtavuutta. Johtavuuden luonne on riippuvainen nanorakenteesta, sillä hilan vapaiden varauksenkuljettajien ja niitä tasapainottavien vakanssien määrä kasvaa epästoikiometrisyyden lisääntyessä.⁴

Nanoteknologiaa hyödyntämällä on mahdollisuus luoda ympäristöystävällisempiä energianteknologian ratkaisuja sekä kehittää lääketieteen sovelluksia. Ihmiskuntaa uhkaaviin ongelmiin, kuten fossiilisten polttoaineiden aiheuttamiin haittoihin ja

rajallisuuteen, maaperän ja vesistöjen saastumiseen sekä sairauksiin on mahdollista kehittää kestäviä ratkaisuja nanoteknologiaa hyödyntämällä.¹ Ympäristöystävällisten energiantuotto- ja varastointiteknologioiden kehitys ja tutkimus on tärkeää fossiilisten polttoaineiden rajallisuuden vuoksi sekä niistä aiheutuvan ilmaston lämpenemisen torjumiseksi. Komposiitti- ja hybridimateriaalien sekä nanomateriaalien hyödyntäminen näissä sovelluksissa voisi mahdollistaa uusien teknologioiden optimaalisen toiminnan.

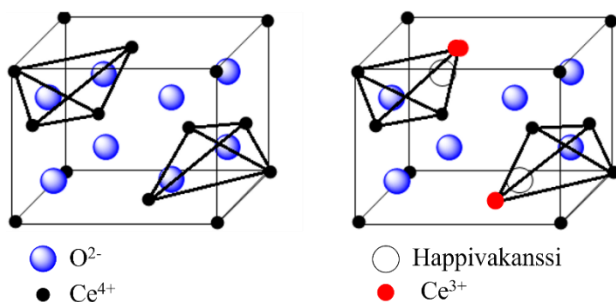
Komposiittimateriaalit koostuvat kahdesta tai useammasta ainesosasta tai faasista, joilla on erilaiset fysikaaliset tai kemialliset ominaisuudet. Tyypillisesti komposiitin osat ovat heterogeenisiä, joten niiden välille muodostuu rajapinta.⁷ Komposiittimateriaalin jokainen yksittäinen komponentti säilyttää kemiallisen luonteensa, hilarakenteensa ja fysikaaliset ja sähkökemialliset ominaisuutensa siitä huolimatta, että se on yhdistetty fysikaalisesti muihin komponentteihin. Hybridimateriaalit hyödyntävät niiden yksittäisten komponenttien synergistä vaikutusta toisiinsa, jolloin on mahdollista kehittää ominaisuuksiltaan parempia materiaaleja. Hybridimateriaaleissa orgaaniset ja epäorgaaniset komponentit yhdistyvät molekyyllitasolla kovalenttisesti, ionisesti, vetysidoksilla tai van der Waalsin voimilla, jolloin materiaalin ominaisuudet muokkautuvat kokonaisvaltaisemmin kuin jos eri komponentit yhdistetään pelkästään fysikaalisesti. Energianvarastointisovelluksia varten voidaan yhdistää johtavia ja sähköaktiivisia materiaaleja hybridimateriaaliksi. Hybridimateriaaleja kehitetään parantamaan elektrodimateriaalien energiatiheyttä ja tehosiheyttä energianvarastointisovelluksiin. Esimerkiksi sähköaktiivisen, mutta huonosti johtavan materiaalin yhdistäminen johtavaan hiilimateriaaliin on tyypillistä tällaisissa sovelluksissa.⁸

2.1 Cerium ja ceriumoksidi

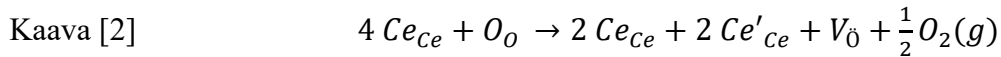
Cerium on lantanoideihin kuuluva harvinainen maametalli, jonka järjestysluku on 58. Cerium on lantanoidisarjan reaktiivisin alkuaine sekä maankuoressa runsaimmin esiintyvä harvinainen maametalli, sillä sen osuus maan kuoresta on noin 0,0046 prosenttia. Cerium voi esiintyä hapetusluvuilla +3 ja +4. Ce^{4+} -muoto on vakaampi kuin Ce^{3+} -muoto, johtuen Ce^{4+} :n xenonia vastaavasta elektronikuoren rakenteesta ($[Xe]f^0$). Kahdesta hapetustilastaan johtuen ceriumoksidi voi esiintyä kahdessa muodossa: ceriumdioksidina (CeO_2) ja ceriumseskvioksidina (Ce_2O_3).⁹ CeO_2 on näistä oksideista

vakaampi johtuen Ce^{4+} :n elektronirakenteesta, joten yleensä ceriumoksidista puhuttaessa tarkoitetaan juuri ceriumdioksidia.³

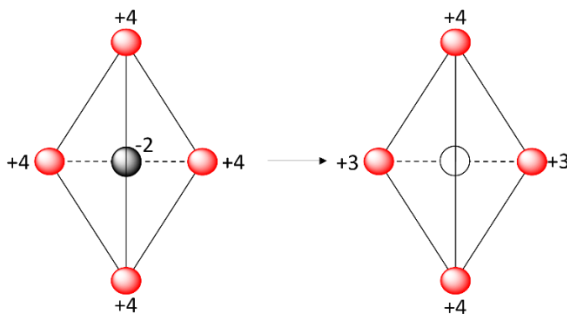
CeO_2 :lla on pintakeskinen kuutiollinen fluoriittikiderakenne (FCC). Kiderakenne muodostuu tasavälisestä avaruushilasta ja se koostuu alkeiskopeista.³ FCC-rakenteessa atomit ovat asettuneet alkeiskopin kärkipisteisiin sekä tahkojen keskelle.¹⁰ Stoikiometrisen CeO_2 :n hilarakenteessa yhtä Ce^{4+} -kationia ympäröi kahdeksan O^{2-} -anionia. Jokainen happianioni on koordinoitunut neljään muuhun Ce^{4+} -ioniin.¹¹ Epästoikiometrisen CeO_2 :n kiderakenteessa on virheitä (Kuva 1). Sisäiset virheet hilarakenteeseen syntyvät, kun CeO_2 :n ja sen ympäristössä olevan hapen välillä tapahtuu redox-reaktio, jolloin CeO_2 voi varastoida ja vapauttaa happea reversiibelisti hilastaan.¹² CeO_2 voi vaihtaa hapetustilaansa ympäröivän ilmakehän hapen osapaineesta riippuen.¹³ CeO_2 :n sisäiset virheet koostuvat hapen poistumisen aiheuttamasta vakanssista, eli tyhjistä kohdasta hilassa, sekä cerium-ioneille lokalisoituneista elektroneista.⁹ Korkeissa lämpötiloissa CeO_2 :n reversiibeli pelkistyminen vapauttaa happea hilasta, jonka seurauksena hilaan muodostuu happivakansseja.¹⁴ Tätä prosessia voidaan yksinkertaisesti kuvata kaavan 1 osoittamalla tavalla. Tarkempi selvitys sisäisten virheiden syntymekanismille on esitetty kaavassa 2 Kroger-Vink merkintätavan kautta. Hapen poistuessa CeO_2 -hilasta muodostuu hilaan neutraali happivakanssi. Koska happi-ionin varaus on CeO_2 :n rakenteessa -2, nämä kaksi hapen elektronia jäävät lokalisoituneiksi kahden vakanssia ympäröivän Ce-atomien f-orbitaaleille. Elektronien lokalisaatio aiheuttaa Ce^{4+} -ionien pelkistymisen Ce^{3+} -ioneiksi (Kuva 2). Kroger-Vink merkintätavassa Ce_{Ce} kuvaa Ce^{4+} -ionia hilassa, O_{O} O^{2-} -ionia, Ce'_{Ce} Ce^{3+} -ionia ja V_{O} happivakanssia.¹² Kaavan 2 perusteella CeO_2 :n hilassa olevien happivakanssien määrä pystytään teoreettisesti päättämään hilan Ce^{3+} -ionien määrän avulla.



Kuva 1: Ceriumoksidin rakenne puhtaassa muodossa (vasen) ja epästoikiometrisessä (oikea), sisäisiä virheitä sisältävässä, muodossa. Kuva mukailtu lähteestä 13.



CeO₂:n hapettuminen tapahtuu vastaavasti spontaanisti toiseen suuntaan. Silloin kaksi 4f-orbitaalien elektronia Ce³⁺-ioneilta siirtyvät happivakanssin kohdalle, jolle happiatomi samanaikaisesti kulkeutuu. Nämä kaksi elektronia delokalisoituvat hapen 2p-orbitaalille.¹² Happivakanssit ovat merkittävä ominaisuus, koska CeO₂ voi kuljettaa happea hilassaan¹⁵ niiden kautta *hopping*-mekanismin avulla.¹⁶



Kuva 2: Happivakanssin muodostuminen CeO₂:n rakenteessa ja vakanssin vaikutus ceriumionien varaukseen. Punaiset pallot kuvaavat ceriumioneja, musta pallo happi-iona ja valkoinen pallo muodostunutta happivakanssia. Kuva on mukailtu lähteestä 12.

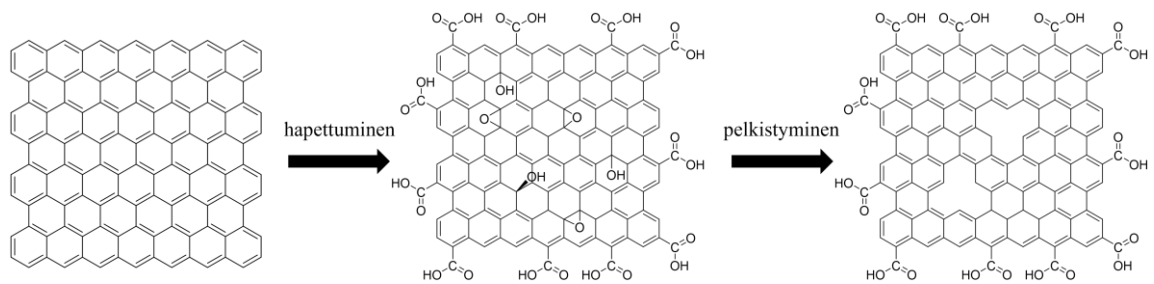
Ce³⁺-ioni on kooltaan hieman suurempi kuin Ce⁴⁺-ioni, koska sillä on yksi elektroni 4f-orbitaalilla, toisin kuin Ce⁴⁺-ionilla.¹² Ce³⁺-ionin ioninen säde on 1,034 Å ja Ce⁴⁺-ionin 0,92 Å. Ce³⁺-ionit ja happivakanssit aiheuttavat CeO₂:n paikallisen symmetrian vääristymistä hilassa ja Ce-O sidoksen pituuden muutoksen.¹³ Koska ceriumin eri hapetustilat ovat eri kokoisia, happivakanssien läsnäolo suurentaa yksikkökoppia ja voi siksi vääristää hilan rakennetta.⁴ Nanoceriumoksidin rakenne vaikuttaaakin happivakanssien määrään. Millerin indekseillä ilmaistuna happivakansseja on eniten (100)-rakenteessa³, minkä vuoksi CeO₂:n (100)-muoto on reaktiivisempi kuin (110)- ja (111)-rakenteet. Happivakanssien konsentraatio on yhteydessä ceriumin hapetustilan vaihdoksen todennäköisyyteen, sillä 4f- ja 5d-tilojen energiat ovat lähellä toisiaan ja niiden välinen potentiaalienergiaeste suhteessa elektronitiheysjakaumaan on pieni.¹⁷ Ce³⁺- ja Ce⁴⁺-ionien määrien suhde hilassa on riippuvainen CeO₂-partikkelin koosta, sillä Ce³⁺-ionien määrä kasvaa partikkelin koon pienentyessä.¹⁸ CeO₂-nanopartikkelit sisältävät siis suhteessa enemmän happivakansseja ja niiden kyky kuljettaa happea hilassaan on parempi kuin suuremmilla partikkeleilla.³

CeO₂:n kykyä vaihtaa hapetustilaansa ja CeO₂:n happivakansseista seuraavaa hapenjohtokykyä on hyödynnetty muun muassa kiinteäoksidipolttokennoissa¹⁵ sekä katalyyttisissä ja biologisissa sovelluksissa.¹⁸ Polttokennoissa CeO₂-materiaalia käytetään kiinteänä elektrodina, jolloin happi-ionit voivat kulkea CeO₂-hilaa pitkin happivakanssien ansiosta katodilta anodille.¹⁶ Katalyyttisovelluksissa hyödynnetään CeO₂:n suurta pinta-alaa, ja nanokoosta johtuvia muita ominaisuuksia. Pintaenergia riippuu partikkelin koosta, joten katalyyttistä aktiivisuutta voidaan muokata partikkelin kokoa muuttamalla.⁶ Reaktio-olosuhteista riippuen CeO₂-nanopartikkelit voivat toimia sekä hapetus- että pelkistyskatalyytteinä. CeO₂-nanopartikkelit voivat käyttäytyä entsyymimimeettisesti ja niiden toimintaa on tutkittu muun muassa katalaasin, superoksididismutaasin, peroksidaasin, oksidaasin ja fosfataasin mimeettisissä sovelluksissa. CeO₂-nanopartikkeleita on käytetty myös hydroksyyli- ja typpioksidiradikaalien poistamisessa.¹⁸

2.2 Grafeeni

Hiili on 15. yleisin alkuaine maaperässä. Hiili voi muodostaa eri allotrooppeja, kuten grafiittia, timanttia, hiilinanoputkia, grafeenia ja fullereeneja. Grafiitin rakenne koostuu van der Waals voimilla toisissaan kiinni olevista hiiliatomilevyistä. Näitä yksittäisiä hiilestä koostuvia levyjä kutsutaan grafeeniksi.¹⁹ Grafeeni on hiilen 2D-allotrooppinen muoto ja se koostuu sp²-hybridisoituneista hiiliatomeista, jotka ovat asemoituneet hunajakennohilaan.²⁰ Grafeenissa jokainen hiiliatomi on kovalenttisesti sitoutunut kolmeen muuhun hiileen, jolloin grafeenin rakenteeseen jää delokalisoituneita elektroneja.²¹ Grafeenioksidin pelkistyessä muodostuu pelkistettyä grafeenioksidia (rGO). rGO on funktionalisoitua yhden hiiliatomin paksuista levyä, joka muistuttaa rakenteeltaan puhdasta grafeenia (Kaavio 1.).^{11,22} Grafeenioksidia voidaan pelkistää rGO:ksi joko lämpökäsittelyllä tai kemiallisesti. Kemiallisina pelkistiminä voidaan käyttää muun muassa hydratsiinia tai natriumboorihydriidiä.²³ Pelkistyksen jälkeen rGO:n rakenteeseen jää kahdenlaisia virheitä: aukkoja sekä happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä. Aukot muodostuvat, kun hiiliatomit poistuvat grafeenioksidin rakenteesta hiilidioksidina. Jäljelle jäävät funktionaaliset ryhmät ovat enimmäkseen karbonyyliryhmiä, sillä niiden pelkistäminen on haasteellista.²⁴

Grafeeni on lupaava materiaali sen kemiallisen vakauden ja lämpövakauden, sähkönjohtavuuden, mekaanisen kestävyuden ja suuren pinta-alan ansiosta.²⁵ Grafeenin teoreettinen pinta-ala on suuri, noin 2500–3000 m²/g⁻¹. Grafeenin teoreettinen kapasitanssi on puolestaan 550 F/g⁻¹. Grafeenin epätoivottuna ominaisuutena on yksittäisten grafeenilevyjen uudelleenpinoutuminen, mikä pienentää grafeenin pinta-alaa ja samalla heikentää suuresta pinta-alasta johtuvia ominaisuuksia.¹⁹ Uudelleenpinoutuminen on seurausta π - π -vuorovaikutuksesta yksittäisten grafeenilevyjen välillä.²⁶ Grafeenia on käytetty monipuolisesti eri sovelluksiin, kuten superkondensaattoreihin, litiumioniakkuihin ja sensoreihin. Lisäksi grafeenia on käytetty muun muassa kaasujen ja biomolekyylien havainnoinnissa. Grafeenin toiminta sensorina perustuu varauksensiirtoon grafeenin ja sen rakenteeseen adsorptoituneiden molekyylien välillä. Grafeeni soveltuu elektrodiksi energiateknologian sovelluksiin, kuten akkuihin ja superkondensaattoreihin, sen suuren pinta-alan ja elektronien ja aukkojen siirtokyvyn ansiosta.²⁷



Kaavio 1: Grafeenin, grafeenioksidin ja pelkistetyn grafeenioksidin rakenteet. Kuva mukailtu lähteestä 24.

2.3 Ceriumoksidi ja grafeeni komposiittimateriaalina

Johdannossa mainittiin, miten eri materiaalien yhdistäminen hybridimateriaaliksi parantaa materiaalin ominaisuuksia verrattuna sen yksittäisten komponenttien ominaisuuksiin. Grafeenilla ja CeO₂:lla on synerginen vaikutus toisiinsa. Varauksensiirto grafeenin ja metallioksidinanopartikkelien rajapinnalla aiheuttaa synergisen vaikutuksen ja mahdollistaa materiaalille ominaisuuksia, jotka yhdistävät materiaalin yksittäisten komponenttien halututtuja ominaisuuksia.¹⁷ Grafeenin tai rGO:n rakenne on hyvä tukiranka CeO₂-nanopartikkelien kiinnittymiseen.²⁸ Lisäksi metallioksidinanopartikkelien lisääminen rGO-levyjen väliin estää yksittäisten rGO-levyjen

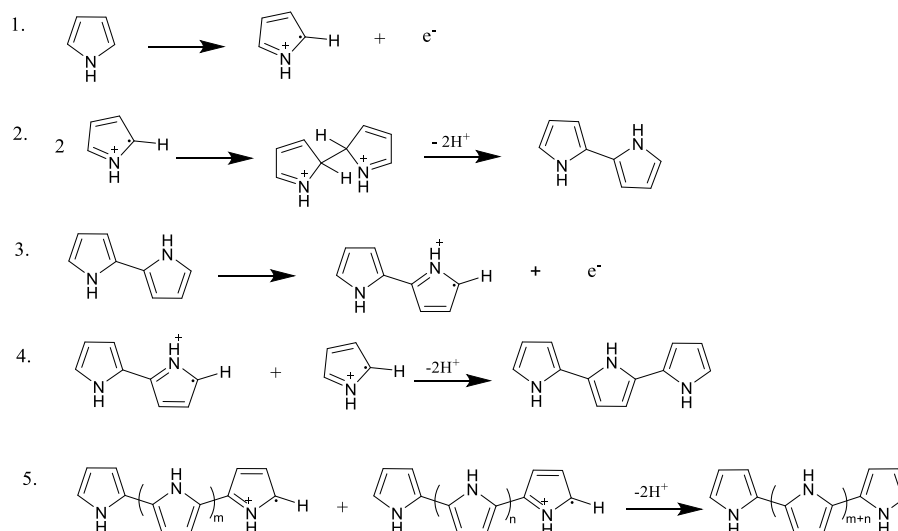
uudelleenpinoutumisen ja mahdollistaa siten hiilimateriaalin suuren pinta-alan säilymisen.²⁵ CeO₂-nanopartikkelien lokalisoituneet elektronit kiinnittyvät pelkistettyyn grafeenioksiidiin rekombinoitumalla rGO:n aukkojen kanssa, jolloin ne samalla muokkaavat materiaalin ominaisuuksia. Rekombinaatio rGO:n rungossa olevien vapaasti liikkuvien aukkojen ja CeO₂:n lokalisoituneiden elektronien kanssa tapahtuu sähköisten vuorovaikutusten kautta, eli coulombin voimilla.¹¹ CeO₂:n epätoivottuna ominaisuutena on sen huono sähkönjohtokyky.²⁹ Lisäksi CeO₂:lla on suhteellisen huono teoreettinen kapasitanssi, noin 560 F/g⁻¹.²³ Hybridimateriaaliksi yhdistettynä CeO₂-nanopartikkelit voivat varata ja purkaa varausta, eli toimia elektronien välittäjänä niiden sisäisten virheiden ja redox-käyttäytymisen ansiosta, ja rGO voi puolestaan kuljettaa varausta sen rakennetta pitkin ja lisäksi parantaa komposiitin sähkönjohtokykyä delokalisoituneiden elektroniensa ansiosta.³⁰

CeO₂/rGO-materiaalia voidaan valmistaa tyypillisesti hydrotermaalisella tai sonokemiallisella menetelmällä. Hydrotermaalista valmistustapaa voidaan käyttää, kun valmistetaan suurempia määriä tuotetta, sillä kyseisessä menetelmässä partikkelien kiinnittyminen ja grafeenioksidin pelkistyminen tapahtuu yleensä vain yhdessä vaiheessa.³¹ Hydrotermaalisessa menetelmässä grafeenioksidin vesiliuosta ja ceriumkloridi- tai ceriumnitraattiliuosta sekoitetaan ja liuokseen lisätään emästä, kuten NaOH:ia tai NH₄OH:ia ja lisäksi pelkistintä. Tämä liuos siirretään autoklaaviin, jossa synteesireaktion annetaan tapahtua yhdessä vaiheessa korkeassa lämpötilassa.^{22,26,32} Hydrotermaalinen menetelmä voi myös olla monivaiheinen. CeO₂-nanopartikkelit voidaan ensin valmistaa ceriumnitraatista autoklaavissa hydrotermaalisella menetelmällä, jonka jälkeen grafeenioksidin vesiliuos yhdistetään syntetisoituihin nanopartikkeleihin. Komponenttien annetaan reagoida yhdessä autoklaavissa, jolloin muodostuu CeO₂/rGO-materiaalia.²⁸ Sonokemiallinen menetelmä on edullinen ja tehokas tuottamaan puhdasta lopputuotetta, mutta sen avulla ei voida valmistaa suuria määriä tuotetta.³³ Sonokemiallinen menetelmä koostuu kolmesta vaiheesta. Ensin CeO₂-nanopartikkelit syntetisoidaan ultraäänihauteessa, sitten CeO₂-nanopartikkelit ankkuroidaan grafeenioksidille ultraäänihaudetta hyödyntäen. Lopuksi CeO₂-partikkeleita sisältävä grafeenioksidi pelkistetään rGO:ksi.³⁰

2.4 Nanoceriumoksidigrafeenikomposiittimateriaali yhdistettynä johdepolymeereihin

CeO₂:n ja rGO:n yhdistäminen johdepolymeereihin parantaa materiaalin ominaisuuksia näiden kolmen komponentin synergisen yhteisvaikutuksen ansiosta. Johdepolymeerien epätoivottuna ominaisuutena on niiden lyhyt elinkaari (engl. *cycle life*) Vaihtaessaan *doping*-tilaansa johdepolymeerit joutuvat rakenteellisen rasituksen alaisiksi ja eivät siksi ole kovin pitkäikäisiä. Aikaisemmissa luvuissa todettiin, että grafeenilevyillä taas on taipumusta uudelleenpinoutua ajan myötä, mikä pienentää niiden aktiivista pinta-alaa ja sen vuoksi kapasitanssia. CeO₂:n ja johdepolymeerien yhdistäminen pelkistettyyn grafeenioksidiin kuitenkin estää rGO-levyjen uudelleenpinoutumisen. Tämä kolmen komponentin yhdistelmä myös parantaa ceriumoksidin sähkönjohtavuutta sekä lisäksi pidentää johdepolymeerien elinkaarta, sillä tällöin johdepolymeereihin kohdistuva rakenteellinen rasitus vähenee. Johdepolymeerit voivat hybridimateriaalin komponenttina CeO₂-partikkelien tavoin vapauttaa ja purkaa varausta vaihtamalla *doping*-tilaansa.²⁹

Redox-käyttäytymisensä ansiosta CeO₂ voi polymerisoida monomeerejä johdepolymeereiksi.³⁴ Pyrrolimonomeerien tapauksessa polymerisaatio tapahtuu kaavion 2 osoittamalla tavalla. Initiaatiovaiheessa pyrrolimonomeeri hapettuu radikaaliksi kationiksi. Seuraavassa vaiheessa kaksi radikaalia kationia kytkeytyvät ja deprotonoituvat muodostaen bipyrollin. Tämän jälkeen bipyrolli voi edelleen hapettua ja kytkeytyä uuden hapettuneen pyrrolin kanssa. Propagaatiovaiheessa hapettuminen, kytkeytyminen ja deprotonaatio toistuvat ja muodostavat pyrrolin oligomeerejä ja lopuksi reaktion päätyttyä polypyrrolia (PPy).³⁵ CeO₂ toimii pyrrolin kemiallisena hapettimena siten, että Ce-ioni vastaanottaa pyrrolimonomeerin elektronin ja pelkistyy Ce⁴⁺ muodosta Ce³⁺ muotoon.



Kaavio 2: Pyrrolin polymerisointi kemiallisesti. Kuva on mukailtu lähteestä 35.

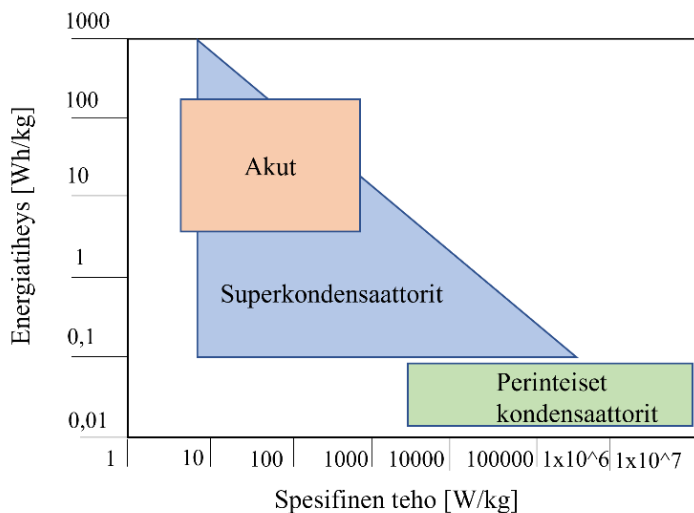
2.5 Nanoceriumoksidigrafeenikomposiittimateriaalin sovellukset

2.5.1 Superkondensaattorit

Uusiutuvien energiamuotojen hyödyntäminen vaatii niitä hyödyntävän teknologian olevan tehokasta, mutta myös käytännöllistä ja edullista. Tällaisten teknologioiden kehittäminen on välttämätöntä tulevaisuuden energiantarpeiden täyttämiseksi ja energian saatavuuden takaamiseksi. Lisäksi uusiutuvat energiamuodot ovat oleellisessa osassa fossiilisten polttoaineiden käytön aiheuttamien CO₂-päästöjen vähentämiseksi.³⁶ Uusiutuvista energialähteistä tuotettavan energian hyvinä puolina ovat niiden pienemmät ympäristöuhkat ja varmempi saatavuus verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin. Energian varastointia varten sähköenergia on varastoitava johonkin muuhun energiamuotoon ja takaisin sähköksi käytettäessä. Energian varastointitapa voi olla muun muassa mekaanista, lämpöön perustuvaa tai kemiallista.³⁷

Akut ja superkondensaattorit hyödyntävät sähkökemiallisia reaktioita ja kapasitanssia energian varastointiin.³⁶ Akuissa sähkökemiallisten reaktioiden synnyttämä kemiallinen energia voidaan muuttaa sähköenergiaksi.³⁷ Superkondensaattoreita käytetään energian varastointiin sellaisissa tarkoituksissa, jossa on tarpeellista vapauttaa suuri määrä energiaa kerralla, nopeina purkauksina.²⁴ Akut taas vapauttavat energiaa vakioisesti.¹⁹ Superkondensaattorit ovat ominaisuuksiltaan perinteisten kondensaattorien ja akkujen välimaastossa.⁸ Superkondensaattorit sopivat energian varastointiin, koska niillä on

korkea tehotehiys, nopea varautumisnopeus ja pitkä elinkaari. Lisäksi ne soveltuvat ympäristöystävällisiin tarkoituksiin ja ovat edullisia ja luotettavia.²⁸ Akut ja superkondensaattorit toimivat erityyppisillä mekanismeilla, joten siksi niiden energiatiheys ja tehotehiys eroavat toisistaan.³⁸ Energiatiheys mitataan yksikössä Wh/kg tai Wh/dm³ riippuen siitä, tarkastellaanko systeemiä sen painon vai tilavuuden suhteen. Tehotehiys kertoo, kuinka paljon tehoa systeemillä on suhteessa yhteen tilavuusyksikköön, ja sen yksikkönä käytetään W/dm³. Spesifinen teho kertoo kuinka paljon tehoa systeemi tuottaa suhteessa sen massaan ja sen yksikkö on W/kg. Ragone-kuvaajan (Kuva 3.) avulla voidaan verrata erilaisia energian varastointiin tarkoitettuja teknologioita. Kuvaajan x-akselille on merkitty systeemin spesifinen teho yksikössä W/kg ja y-akselille energiatiheys yksikössä Wh/kg.³⁹ Superkondensaattoreilla on korkea teho, mutta matala energia, ja akuilla nämä ominaisuudet ovat tyypillisesti toisin päin.⁸ Superkondensaattorien varautuminen ja purkautuminen voi tapahtua alle minuutissa, kun taas akut voivat varata enemmän energiaa, mutta niiden varautuminen ja purkautuminen voi kestää minuutteja tai jopa tunteja.⁴⁰



Kuva 3: Ragone-kuvaaja, josta on havaittavissa erot akkujen, superkondensaattorien ja perinteisten kondensaattorien energiatiheydessä ja spesifissä tehossa. Kuva mukailtu lähteestä 39.

Superkondensaattorin rakenne koostuu tyypillisesti kahdesta elektrodista, jotka on erotettu toisistaan separaattorilla ja yhdistetty ionisesti johtavalla elektrolyytillä. Superkondensaattorin rakenne voi olla joko symmetrinen tai asymmetrinen. Symmetrisessä rakenteessa molemmilla elektrodeilla on sama kapasitanssi, kun taas

asymmetrisissä laitteissa elektrodien kapasitanssit ovat erilaiset, eli kyseessä on eri elektrodimateriaalit.²⁴ Superkondensaattorit voidaan jakaa EDLC- (engl. *electrical double layer capacitance*, sähköisen kaksoiskerroksen kapasitanssi), pseudo- ja hybridikondensaattoreihin. Jako tehdään elektrodimateriaalin ja sille ominaisen varauksen varastoinnin mekanismin perusteella.⁴¹ Superkondensaattorit voivat varastoida energiaa kahdella eri mekanismilla: EDLC-mekanismilla ja pseudokapasitanssimekanismilla.²⁴

EDLC-mekanismissa energian varastoituminen on sähköstaattinen prosessi.⁴² EDLC-mekanismiin ei siis sisälly kemiallista reaktiota.³⁶ Kun EDLC-laitteeseen kohdistetaan ulkoinen jännite sen elektrodit polarisoituvat negatiivisesti varautuneiksi ja positiivisesti varautuneiksi, jolloin elektrolyytissä olevat ionit muodostavat sähköisen kaksoiskerroksen elektrodin ja elektrolyytin rajapinnalle. Tämä elektrolyytti-ionien muodostama kaksoiskerros koostuu elektrodin pintavaraukselle vastakkaisista ioneista. Tämänkaltaista elektrodin ja elektrolyytin välissä olevaa sähköistä kaksoiskerrosta voidaan kutsua Helmholtzin kaksoiskerrokseksi.⁴² EDLC-kondensaattoreissa sähköisen kaksoiskerroksen eri varauksellisten kerrosten etäisyys on muutamia ångstromia.¹⁹ EDLC-kondensaattorit vaativat elektrodikseen materiaalin, jolla on suuri pinta-ala ja se on hyvin sähköä johtava,²⁴ koska laitteen varauksen varastointi tapahtuu pelkästään elektrodin pinnalla.⁴¹ Suuri pinta-ala maksimoi kaksoiskerroksen koon, jolloin laitteen kapasitanssi on myös suurempi.¹⁹ Hiilimateriaalit toimivat EDLC-mekanismin mukaan ja niitä on käytetty EDLC-kondensaattoreissa elektrodimateriaalina.²² Koska EDLC-laitteissa ei tapahdu diffuusion rajoittamia redox-reaktioita, sen teho on siksi suurempi kuin akuilla. EDLC-laitteissa varaus kerääntyy kuitenkin vain elektrodin pinnalle, joten EDLC-superkondensaattorien energiatiheys on siksi akkuja pienempi.³⁸ EDLC-kondensaattoreissa on parempi energiatiheys kuin perinteisissä kondensaattoreissa. Kapasitanssin paraneminen johtuu EDLC-kondensaattoreissa käytettyjen hiilielektrodien suuresta aktiivisesta pinta-alasta ja minimaalisesta varausten erottumisesta. Koska tämä varastointimekanismi on puhtaasti fysikaalista, tällaisen superkondensaattorin syklinen voltamogrammi (CV) on suorakulmion muotoinen, eli systeemin virta ei juurikaan riipu potentiaalista ja sen varautumis- ja purkautumisprosessit ovat lähes lineaarisia. Perinteisessä akussa spontaani redox-reaktio tapahtuu kahden eri potentiaalisen materiaalin välillä ja energia otetaan talteen elektrolyyttivälitteisen varausten erottumisen kautta.⁸ Akkujen CV:ssa on siksi nähtävissä redox-piikit.³⁸

Pseudokondensaattorit perustuvat pseudokapasitanssiin, jossa varauksen varastointi tapahtuu elektrolyytin ja elektrodin välisten redox-reaktioiden kautta. Tällöin tapahtuu faradinen varauksensiirtoreaktio elektrolyytin ionien ja elektrodin ionien välillä. Metallioksidit ja johdepolymeerit ovat pseudokapasitiivisia materiaaleja.²⁴ Pseudokondensaattoreissa varauksensiirtoreaktiot ovat riippuvaisia potentiaalista.⁸ Faradisten redox-reaktioiden ansiosta pseudokapasitanssimateriaaleilla on korkeampi kapasitanssi ja energiatiheys kuin EDLC-materiaaleilla. Pseudokapasitanssimateriaaleilla on kuitenkin EDLC-materiaaleihin verrattuna huonompi syklausvakaus.⁴² Tämä johtuu siitä, että pseudokapasitanssi perustuu redox-reaktioihin ja on siten diffuusiosta riippuvainen.⁴³ Kun energian varastointiin käytetään nanomateriaaleja, diffuusioetäisyydet ioneille lyhenevät ja pinta-ala varauksensiirtoa varten kasvaa.⁴⁰

Koska eri materiaalit varastoivat varausta eri mekanismeilla, on elektrodimateriaalin valinnalla vaikutusta superkondensaattorin kapasitanssiin.²⁸ Elektrodin kapasitanssia voidaan parantaa yhdistelemällä eri elektrodimateriaaleja hybridimateriaaliksi.²⁴ Hybridikondensaattoreiksi kutsutaan sekä EDLC- että pseudokapasitanssimateriaaleja elektrodissaan hyödyntäviä superkondensaattoreita. Hybridikondensaattoreissa yhdistyy EDLC- ja pseudokondensaattorien halutut ominaisuudet, kuten parempi energia- ja tehotehiheys sekä korkeampi kapasitanssi. Elektrodimateriaalilla on ideaalisti suuri pinta-ala, nopea varauksensiirtokyky, ne ovat vakaita ja niillä on hyvä huokoisuusjakauma (engl. *pore dispersion*). Useamman materiaalin yhdistäminen komposiitiksi mahdollistaa elektrodimateriaalille mahdollisimman monta näistä halutuista ominaisuuksista.²⁶ EDLC-mekanismin toimivia hiilimateriaaleja voidaan yhdistää metallioksideihin ja johdepolymeereihin hybridikondensaattorien elektrodimateriaaliksi.²⁴ Superkondensaattorin energiatheyttä voidaan parantaa yhdistämällä grafeenia metallioksideihin tai johdepolymeereihin, sillä johdepolymeerit ja metallioksidit parantavat spesifistä kapasitanssia ja energiatheyttä niiden pseudokapasitanssin ansiosta, joka yhteisvaikutuksessa EDLC-mekanismiin kanssa mahdollistaa suuremman kapasitanssin.²⁵ Siirtymämetallioksien energian varastointikyky perustuu nopeaan ja reversiibeliin elektroninsiirtoon sähköaktiivisen partikkelin pinnan ja elektrolyytin välillä, eli pseudokapasitanssiin.²⁴ Siirtymämetallioksidien eri hapetustilat mahdollistavat tehokkaan varauksensiirron.²⁶ Metallioksideilla on kuitenkin yleensä suhteellisen huono nopeussuorituskyky ja elinkaari.²⁴ Metallioksidien pseudokapasitanssi on riippuvainen partikkelien saatavilla olevasta pinta-alasta, koska pinta-alan kasvu lisää elektrolyytin

kanssa reagoivien redox-aktiivisten kohtien määrää. Siksi nanokokoiset metallioksidipartikkelit soveltuvat superkondensaattorien elektrodimateriaaliksi. Pienempi partikkelikoko tarkoittaa myös lyhyempiä etäisyyksiä ionien diffuusiota varten.⁴¹

Grafeenipohjaisia materiaaleja on tutkittu elektrodimateriaaleina superkondensaattoreissa niiden suuren pinta-alan, joustavuuden, keveyden, kerrostuneisuuden, mekaanisen vakauden, hyvän sähkönjohtavuuden ja sähkökemiallisen vakauden vuoksi.^{28,41} Grafeenia käytetään hybridikondensaattoreissa johtavana substraattina yhdessä metallioksidipartikkelien ja johdepolymeerien kanssa. Grafeenin tehtävänä on parantaa nanopartikkelien dispersiota elektrodilla ja luoda sähköä johtava matriisi muille komponenteille.²⁶ Lisäksi elektrodina grafeeni tai rGO minimoi metallioksidien puutteita johtavuudessa ja konfiguraatiossa ja toimii tukirankana partikkeleille.²⁸ Grafeenipohjaisilla elektrodeilla on kuitenkin suhteellisen matala kapasitanssi, koska ne hyödyntävät pääasiassa EDLC-mekanismia.²⁴ Grafeenin toisena heikkona puolena on sen levyjen uudelleenpinoutumisen aiheuttama pinta-alan pientyminen, mikä superkondensaattorissa merkitsee elektrolyytti-ionien diffuusion hidastumista.²⁶

CeO₂-nanomateriaali on lupaava materiaali hybridikondensaattorin elektrodimateriaaliksi, koska se on metallioksidiksi suhteellisen runsaasti saatavilla oleva ja edullinen.²² CeO₂ on myös ympäristöystävällisempi materiaali kuin monet muut metallioksidit.²⁶ CeO₂-nanopartikkelien katalyyttinen aktiivisuus ja nopea redox-käyttäytyminen tekevät siitä hyvän materiaalin elektrodeihin, sillä nämä ominaisuudet parantavat elektrolyytti-ionien migraatiota. CeO₂-nanopartikkeleilla on kuitenkin matala sähkönjohtokyky ja huono mekaaninen vakaus. Kuten aikaisemmin oli todettu, yhdistämällä CeO₂ hiilimateriaaleihin näitä puutteita voidaan kompensoida.²⁸

Johdepolymeerit ovat edullisia, niillä on hyvä sähkönjohtokyky ja muokattava redox-aktiivisuus.⁴¹ Bulkkina ne kuitenkin kärsivät rajoitetusta syklausvakaudesta ja nopeasti heikentyvästä kapasitanssista, joka aiheutuu tilavuuden muutoksista superkondensaattorin käytön aikana. Ajan myötä tämä aiheuttaa johdepolymeerin johtavuuden heikkenemistä.⁸ Superkondensaattorien elektrodeissa on käytetty muun muassa polypyrrolia ja polyaniliinia.²⁸ Polypyrrolin hyvinä puolina ovat sen korkea spesifinen kapasitanssi, sähkönjohtokyky ja edullisuus.²⁴

2.5.2 Sähkökemialliset sensorit

CeO₂ yhdistettynä grafeenipohjaisiin materiaaleihin on ominaisuuksiensa puolesta soveltuva materiaali myös sähkökemialliseksi sensoriksi biomolekyylien^{44,45} ja orgaanisten molekyylien⁴⁶ havainnointiin. CeO₂/rGO:a onkin tutkittu monipuolisesti erityyppisten molekyylien sensorina. Sähkökemiallisten sensorien toimintaperiaate perustuu siihen, että CeO₂/rGO voi hapettaa tutkitut molekyylit toisiksi yhdisteiksi, jolloin tietyissä konsentraatio-rajissa näiden yhdisteiden redox-piikkien virran määrä on lineaarisesti verrannollinen yhdisteen määrään näytteessä.^{45,46} Nanomateriaalien hyödyntäminen tällaisissa sovelluksissa parantaa elektronien kinetiikkaa materiaalin suuren pinta-alan ansiosta.⁴⁴

Biomolekyyliä, kuten askorbiinihappoa ja dopamiinia, voidaan mitata kvantitatiivisesti analyttisillä menetelmillä. Sähkökemialliset menetelmät perustuvat biomolekyylien hapettumiseen. Askorbiinihappo ja dopamiini hapettuvat samalla jännitteellä, ja niiden hapetuspiikit osuvat melkein kohdalleen, kun käytetään perinteisiä elektrodeja. Tarkempaa analyysia ja piikkien erotusta varten on kehitetty kemiallisesti muokattuja elektrodeja, kuten CeO₂/rGO-materiaalilla muokattua lasihiilielektrodia. Hiilimateriaalit ovat hyviä elektrodiksi niiden edullisuuden, nopean elektroninsiirtoprosessin ja biologisen yhteensopivuuden vuoksi. CeO₂ soveltuu biologisiin sovelluksiin sen myrkyttömyyden, inerttiyden, ja biologisen yhteensopivuuden ansiosta. Kuten superkondensaattorien elektrodina, myös sensoreissa CeO₂ huonoa sähkönjohtokykyä on hyödyllistä kompensoida rGO:n avulla. Metallioksidinanopartikkelit voidaan levittää tasaisesti grafeenilevylle, joka toimii tähän hyvänä alustana. Lopputuloksena molempien komponenttien sensoriksi sopivia ominaisuuksia voidaan synergisesti hyödyntää.⁴⁴

CeO₂/rGO:a on käytetty myös tryptofaanin havainnointiin. Tryptofaani kuuluu välttämättömiin aminohappoihin, joten sen puute elimistössä voi johtaa esimerkiksi tiettyihin neurologisiin sairauksiin. Toisaalta tryptofaanin yliannostus voi myös johtaa sairauksiin. Tryptofaania ei voida tuottaa elimistössä, joten se on saatava ravinnosta tai lääkkeitä. Tryptofaanin havainnointi ruoasta ja biologisista näytteistä on näiden seikkojen vuoksi tärkeää. Sähkökemiallinen menetelmä on aminohapoille soveltuva. Kuten askorbiinihapon ja dopamiinin tapauksessa, myös tryptofaanin havainnointia on tutkittu kemiallisesti muokatulla elektrodilla. CeO₂:n ja rGO:n synerginen vaikutus sensorina parantaa sähkökemiallisen sensorin selektiivisyyttä ja herkkyyttä tryptofaanin

hapettamisessa. CeO₂/rGO soveltuu käytettäväksi elektrodina fysiologisella pH-alueella, jonka vuoksi se soveltuu hyvin biologisten näytteiden tutkimukseen. CeO₂/rGO soveltuu elektrodimateriaaliksi myös sen hyvän johtavuuden, katalyyttisen aktiivisuuden ja suuren sähköaktiivisen pinta-alan ansiosta.⁴⁵

Ihmiselle haitallisia organofosforitorjunta-aineita, kuten fenitrotonia voi löytyä jääminä vedestä ja ruoka-aineista. Niiden sähkökemiallinen havainnointi on herkkyyden, nopeuden ja taloudellisuuden vuoksi käytännöllisempää verrattuna kromatografisiin ja spektroskooppisiin havainnointimenetelmiin. Lasihielektrodi on tähänkin sovellukseen sopiva elektrodi sen myrkyttömyyden vuoksi. Grafeenia käytetään muokkaamaan elektrodin mekaanisia ja sähköisiä ominaisuuksia. Metallioksideja, kuten CeO₂:a, voidaan käyttää sensorina niiden katalyyttisen aktiivisuuden ja fenitrotonin hapetuskyvyn ansiosta. CeO₂-nanomateriaali yhdistettynä grafeenilla muokattuun elektrodiin mahdollistaa selektiivisen ja sensitiivisen fenitrotonin määrittämisen kvantitatiivisesti vesinäytteistä. CeO₂/rGO edesauttaa elektrodilla fenitrotonin sähkökemiallista hapettumista toiseksi yhdisteiksi. Tämän sensorin toimintaperiaate perustuu siihen, että tietyissä rajoissa fenitrotonin konsentraatio on lineaarinen virran määrään.⁴⁶

2.5.3 Katalyyttiset sovellukset

CeO₂:ia voidaan hyödyntää fotokatalyyttisesti orgaanisten molekyylien hajottamisessa ja veden hajotuksessa. Epätoivottuna ominaisuutena CeO₂:lla on kuitenkin fotogeneroitujen varauksenkuljettajien nopea rekombinaatio, mikä heikentää fotokatalyyysin tehoa. CeO₂/rGO-materiaalin fotokatalyyttistä käyttäytymistä on tutkittu muun muassa metyleeninsinisen indikaattorin avulla. CeO₂/rGO:n fotoaktiivisuus aiheutuu värin (engl. *dye*) adsorptiosta π - π interaktiolla rGO:n aromaattisten renkaiden kautta, ja CeO₂:n ja grafeenin rajapinnalla tapahtuvasta varauksenkuljettajien rekombinaation vähenemisestä. Kun CeO₂ altistetaan valolle sen valenssivyön elektronit virittyvät johtavuusvyölle. CeO₂:n valenssivyön positiivisesti varautuneet aukot reagoivat tällöin veden kanssa ja muodostavat hydroksyyli-radikaaleja. Tällöin rGO toimii elektronien akseptorina ja kuljettajana. CeO₂:n johtavuusvyön elektronit voivat siirtyä rGO:n johtavuusvyölle, jolloin fotogeneroidut varauksenkuljettajat eivät rekombinoidu. Tämä johtaa parempaan fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen. Lisäksi happivakanssit CeO₂:n johtavuusvyön

alapuolella kaventavat vyöaukkoa ja sieppaavat fotogeneroidut elektronit, jolloin ne voivat reagoida pintahapen kanssa luoden superoksidiradikaaleja.⁴⁴

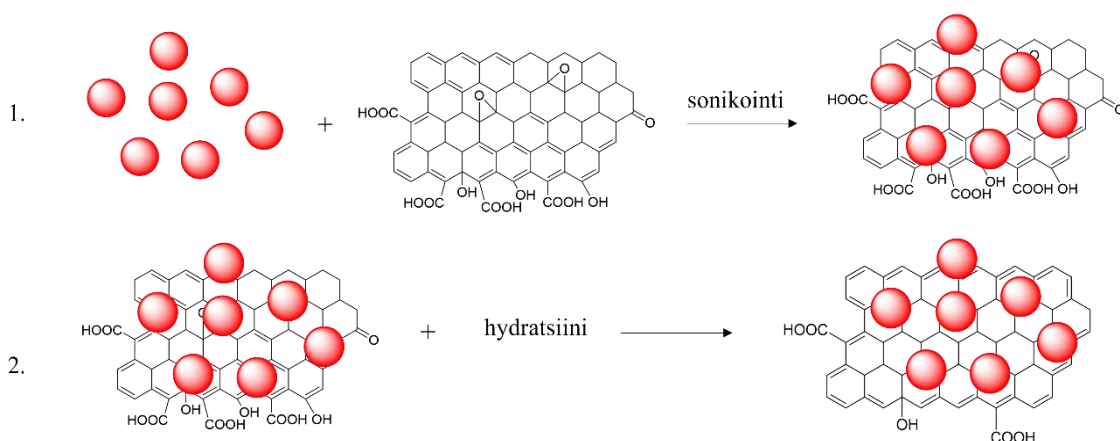
Nanorakenteiset sähkökatalyytit hapen pelkistysreaktiota (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) varten ovat tärkeitä sähkökemiallisten energiasovellusten, kuten polttokennojen kehityksen kannalta. Hyvällä ORR-katalyytillä on nopea kinetiikka ja se on ympäristöystävällinen ja pitkäkestoinen. Hiilimateriaalit ovat lupaavia tällaisia materiaaleja. CeO₂ on nanomateriaalina soveltuva katalyyttiin sovelluksiin sen redox-aktiivisuuden ja varauksenkuljetusominaisuuksien vuoksi. Nanorakenteiden sähkökatalyyttinen aktiivisuus kuitenkin voi heikentyä aggregaation ja huonon johtavuuden vuoksi. Grafeeni voi siksi toimia CeO₂:n lisäksi *co*-katalyyttinä ja johtavana substraattina ORR:ta varten. rGO toimii vakauttajana CeO₂-nanokristallien kasvua varten, jolloin CeO₂ partikkelit estävät samanaikaisesti grafeenilevyjen uudelleenpinoutumisen. CeO₂:n happivakanssien määrän kasvu pienentää vyöaukkoa ja pidentää adsorptoituneen O₂:n kahden happi-ionin välistä sidosta. Seurauksena CeO₂:n katalyyttinen kyky ORR:ta kohti kasvaa. CeO₂:n Ce⁴⁺-ionit ja nanopartikkelien pinnan vakanssit osallistuvat hapetusreaktioon, kun taas ja Ce³⁺-ionit ja elektronien liikkuminen hilan happivakanssien välillä aiheuttaa pelkistymisen. CeO₂:n hilan happivakanssit toimivat hapen adsorption kohtina (engl. *site*) ja elektroninsiirto Ce³⁺:n ja hilan happivakanssien välillä parantaa ORR:n katalyyysiä.⁴⁷

3. Kokeellinen osuus

3.1 CeO₂/rGO-nanomateriaalin synteesi

Synteesi toteutettiin sonokemiallisella menetelmällä (Kaavio 3.).³⁰ Synteesin lähtöaineeksi valmistettiin 20 ml 0,1 M ceriumnitraattiheksahydraattiliuosta (Ce(NO)₃ · 6 H₂O) ultrapuhtaaseen veteen. Liuokseen lisättiin ammoniumhydroksidia (NH₄OH), kunnes liuoksen pH pysyi 9,5 kohdalla, jonka jälkeen liuosta pidettiin ultraäänihauteessa noin tunnin ajan. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 60 ml 0,5 mg/ml vahvuista grafeenioksidisuspensiota magneettisekoittajan ollessa koko ajan käynnissä. Grafeenioksidin lisäämisen jälkeen liuosta pidettiin ultraäänihauteessa vielä noin 25 minuuttia. Ultraäänikäsitellyn jälkeen liuosta lämmitettiin vesihauteessa 90 asteeseen

keittopullossa, jonka jälkeen liuokseen lisättiin kolme ml hydratsiinia (N_2H_4). Liuoksen annettiin refluksoitua tunnin ajan 90 asteessa. Sen jälkeen muodostunut sakka pestiin imusuodattamalla useaan kertaan ensin tislattulla vedellä ja lopuksi etanolilla. Sakkaa kuivattiin 60 asteisessa uunissa noin 24 tuntia. Synteesin tuloksena saatiin CeO_2/rGO -nanokomposiittimateriaalia, jossa valmistettujen CeO_2 -nanopartikkelien halkaisija oli alkuperäisen lähteen mukaan noin 20–30 nm.³⁰



Kaavio 3: CeO_2/rGO -materiaalin valmistus. Ensimmäisessä vaiheessa CeO_2 -nanopartikkelit (punaiset pallot) kiinnitettiin grafeenioksidiin ultraäänihauteen avulla, jonka jälkeen toisessa vaiheessa grafeenioksidi pelkistettiin N_2H_4 :n avulla. Kaavio mukailtu lähteestä 25.

Ohutkalvojen valmistusta varten kiinteä CeO_2/rGO -tuote oli saatava liuosmuotoon. Materiaalin huonon liukoisuuden vuoksi tähän tarkoitukseen testattiin eri liuottimia. Ensin CeO_2/rGO -materiaalista valmistettiin liuos liuottamalla 1 mg/ml tuotetta ultrapuhtaaseen veteen ja lisäämään 4 mg/ml setrimoniumbromidia surfaktantiksi auttamaan CeO_2/rGO :n liuottamisessa. Veteen liuotetusta tuotteesta yritettiin valmistaa homogeeninen liuos ultraäänihauteen ja sentrifugoinnin avulla, mutta lopputulos ei ollut onnistunut, eikä tuote liennut kunnolla. Partikkelien koko oli mahdollisesti myös liian pieni pelletin muodostumiseksi sentrifugoimalla. Tuotetta koitettiin myös liuottaa etanoliin 0,5 mg/ml, 1 mg/ml ja 2 mg/ml pitoisuuksina ultraäänihauhteessa. Vesiliuokseen verrattuna tuote liukeni etanoliin ultraäänihauteen ansiosta, mutta se alkoi sakkautua välittömästi haudekäsittelyn lopettamisen jälkeen, eikä vakaata homogeenistä liuosta syntynyt. Etanoliin liuotetusta CeO_2/rGO :sta valmistettiin kalvoja pipetoimalla pii- ja FTO-substraateille muutama pisara liuosta, kuivattamalla kalvo uunissa ja toistamalla

tämä käsittely, kunnes haluttu paksuus kalvolle saavutettiin. Lopputuloksena syntyi kuitenkin hyvin epätasaisia kalvoja.

Liukoisuuden parantamiseksi⁴⁸ valmistettiin lopulta dimetyyliformamidista ja ultrapuhtaasta vedestä liuos suhteessa 9:1, johon liotettiin yksi milligramma CeO₂/rGO:ta yhtä millilitraa liuosta kohden sonikoimalla näytettä noin 20 minuuttia. Kyseinen liuos soveltui ultraäänisumutukseen kiitettävästi, vaikka se ei myöskään pysynyt homogeenisenä liuksena paria kymmentä minuuttia kauempaa. Homogeenisyyden edistämiseksi liuosta sonikoitiin noin 10–20 minuuttia aina ennen käyttöä. Tästä liuksesta valmistettuja ohutkalvoja kuivatettiin valmistuksen jälkeen uunissa 150 asteen lämpötilassa noin 30 minuuttia dimetyyliformamidin haihduttamiseksi.

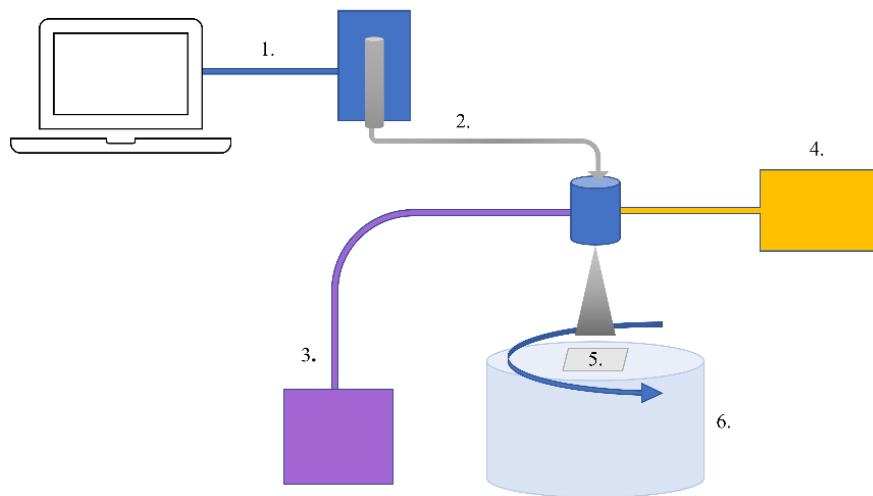
3.2 CeO₂/rGO-ohutkalvojen valmistus

Ohutkalvoja valmistettiin piisubstraateille sekä fluoridoupatulla tinaoksidilla päällystetylle (FTO) lasille ultraäänisumutuksella. Ultraäänisumutus valittiin valmistustavaksi, koska sen avulla teoreettisesti voitaisiin valmistaa hyvin ohuita kalvoja, jotka kuitenkin sisältäisivät mahdollisimman paljon aktiivista ainetta suhteessa kalvon tilavuuteen.

Piisubstraatit olivat kooltaan noin yhden neliösentin kokoisia, ja FTO-substraatit noin 1,5 cm reunan pituudeltaan. Ennen sumutusta substraatit puhdistettiin. Puhdistuksessa substraatit käsiteltiin ultraäänihauteessa ensin viisi minuuttia ultrapuhtaaseen veteen upotettuina, sitten viisi minuuttia asetoniin upotettuna ja lopuksi viisi minuuttia etanoliin upotettuna. Tämän jälkeen substraatit vielä huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä. Sen jälkeen substraatit asetettiin viideksi minuutiksi 80 asteiseen liukseen, joka sisälsi 50 ml ultrapuhdasta vettä, 10 ml 28–30 prosenttista ammoniumhydroksidia ja 10 ml 30 prosenttista vetyperoksidia. Liuoshauteen jälkeen substraatit huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä ja etanolilla ja annettiin kuivua eksikaattorissa ainakin tunnin ajan. Substraatteja käsiteltiin vielä noin viisi minuuttia happiplasmapuhdistuksella ennen ultraäänisumutusta, jonka jälkeen CeO₂/rGO-liuksen sumutus substraatille suoritettiin välittömästi.

Ultraäänisumutukseen käytetty laitteisto on esitelty kuvassa 3. Laitteisto koostui tietokoneohjatusta pumpusta (1), jolla säädeltiin liuksen sumutustilavuutta ja -nopeutta,

tilavuudeltaan yhden millilitran ruiskusta (2), josta CeO_2/rGO -liuos annosteltiin, ultraäänigeneraattorista (3), joka kehitti sopivan taajuuden, jolla se muunsi sähkövirran värähtelyksi, joka muodosti sen läpi kulkevasta CeO_2/rGO -liuoksesta hienojakoista sumua, lämmittimestä (4), joka lämmitti sumutettavan liuoksen noin 50–60 asteiseksi liuottimen haihtumisen tehostamiseksi, substraatista (5), jolle sumutus kohdistettiin, ja spinneristä (6), jolle substraatti asetettiin pyörimään sumutuksen ajaksi. Ultraäänigeneraattori käytti noin 130000 Hz:n taajuutta, ja spinneri säädettiin 2000 rpm nopeudelle.

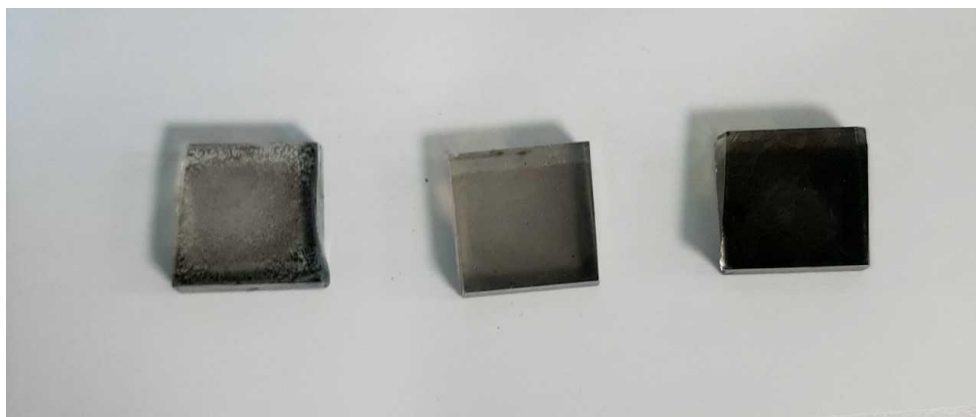


Kuva 4: Ultraäänisumutukseen käytetty laitteisto: 1. Tietokoneohjattu pumppu 2. Sumutettava liuos ja ruisku 3. Ultraäänigeneraattori 4. Lämmitin 5. Substraatti 6. Spinneri.

Ultraäänisumutus on menetelmänä uusi, joten työhön sisältyi paljon sumutusparametrien optimointia parhaimman lopputuloksen saavuttamiseksi. Ohutkalvoja sumutettiin ensin piisubstraateille, jotta kalvojen paksuutta, pinnan koostumusta ja tasaisuutta voitiin tarkastella mikroskoopin ja atomivoimamikroskoopin (AFM) avulla. Liuoksen sumutusnopeutta vaihdeltiin 50–200 $\mu\text{l}/\text{min}$ väliltä. Mikroskooppikuvien perusteella hitaampi sumutusnopeus mahdollisti tasaisempien kalvojen teon kuin nopea. Sumutustilavuutta vaihtelemalla 100–1000 μl väliltä testattiin liuoksen määrän vaikutusta kalvon paksuuteen ja tasaisuuteen. Lisäksi vertailun vuoksi piisubstraateille valmistettiin ohutkalvoja *spin coating* -tekniikalla. Piisubstraateille sumuttaminen oli haastavaa substraatin pienen koon ja liukkauden vuoksi. Toisina substraatteina käytettiin FTO-lasia, jolle sumuttaminen onnistui piisubstraatteja paremmin. Piisubstraateille tehtyjen sumutuskokeiden perusteella FTO-substraatille päädyttiin käyttämään 100 $\mu\text{l}/\text{min}$

sumutusnopeutta. FTO-substraateille sumutettiin kerrallaan 700–800 μl CeO_2/rGO -liuosta, joka oli maksimimäärä, jota tilavuudeltaan yhden ml ruiskulla sai sumutettua kerralla, sillä laitteiston letkuun jäi aina osa ruiskun liuoksesta. Kalvoja kerrostettiin halutun paksuuden saavuttamiseksi. Yhdelle substraatille sumutettiin 2–3 ruiskullista liuosta halutun tasaisuuden ja peittävyuden saavuttamiseksi.

Valmistetut kalvot olivat niiden karakterisointia varten tyydyttäviä, mutta menetelmässä havaittiin vielä puutteita, joiden vuoksi tasaisten ja tasalaatuisten kalvojen valmistaminen oli haasteellista. Suurimpina ongelmakohtina työn aikana esille nousivat CeO_2/rGO -liuoksen sakkautuminen ennen sumutusta ja sen aikana, mikä johti epätasaiseen sumutukseen. Toisena ongelmana oli sumutuksen kohdistaminen substraatille, sillä pienikin muutos sumuttimen etäisyydessä ja sumutuskulmassa teki kalvoista hyvin erilaisia keskenään.



Kuva 5: FTO-lasisubstraatille valmistettuja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -ohutkalvoja. Kuvassa vasemmalta 1-, 2, ja 3-kerroksiset kalvot. Kuvassa on nähtävissä myös erot kalvojen tasaisuudessa.

3.3 Pyrrolin polymerisointi kalvoille

Valmistetuille CeO_2/rGO -kalvoille polymerisoitiin pyrrolia, jotta voitiin testata parantaako pyrrolin lisääminen kalvolle sen sähkönvarauskykyä. Polymerisointi tehtiin liuosreaktiona, jossa CeO_2/rGO -ohutkalvon sisältämä pii- tai FTO-substraatti upotettiin teflonasettimessa noin yhdeksi tunniksi happamaan (pH 2) 10 mmol pyrrolin vesiliuokseen. Liuoksen pH:ta säädettiin 2,5 M rikkihapon avulla, kunnes se oli noin 2. Happamissa olosuhteissa pyrroli polymerisoitui polypyrroliksi (PPy) CeO_2/rGO -

materiaalin pinnalle ceriumin vaikutuksesta kaavion 2 osoittaman mekanismin mukaan. Tuloksena syntyi CeO₂/rGO/PPy-kalvoja (Kuva 4.). Liuoskäsittelyn jälkeen substraatit huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä ja kuivattiin typpikaasulla. CeO₂/rGO-ohutkalvon tasaisuudella oli vaikutusta polymerisoinnin onnistumiseen, sillä epätasaisissa kalvoissa oli havaittavissa kalvon huuhtoutumista pois substraatilta, kun se jätettiin polymerisoitumaan pyrroliliuokseen. Tasaisilla kalvoilla ei tätä ongelmaa ollut. Onnistuneen polymerisoinnin jälkeen kalvon väri oli tummunut. Vertailun vuoksi pyrrolia polymerisoiitiin kalvolle myös höyryfaasissa. FTO-substraatille valmistettu CeO₂/rGO-kalvo asetettiin kannella suljettuun, 60-asteiseksi lämmitettyyn kyvetiin, ja annettiin pisaran puhdasta pyrrolia höyrystyä ja pyrrolihöyryn polymerisoitua kalvolle.

4. Tulokset ja päätelmät

Valmistettuja näytteitä karakterisointiin UV-Vis- ja XPS-spektroskopiolla sekä AFM:lla ja SEM-kuvien avulla, jotta saatiin tutkittua kalvojen kemiallista koostumusta, rakennetta ja paksuutta kokonaisvaltaisesti. Lisäksi kalvojen sähkökemiallisia ominaisuuksia tutkittiin CV- ja varaus-purkaus-mittauksilla. Mittaukset tehtiin sekä CeO₂/rGO-kalvoilla, että CeO₂/rGO/PPy-kalvoilla niiden ominaisuuksien vertailemiseksi.

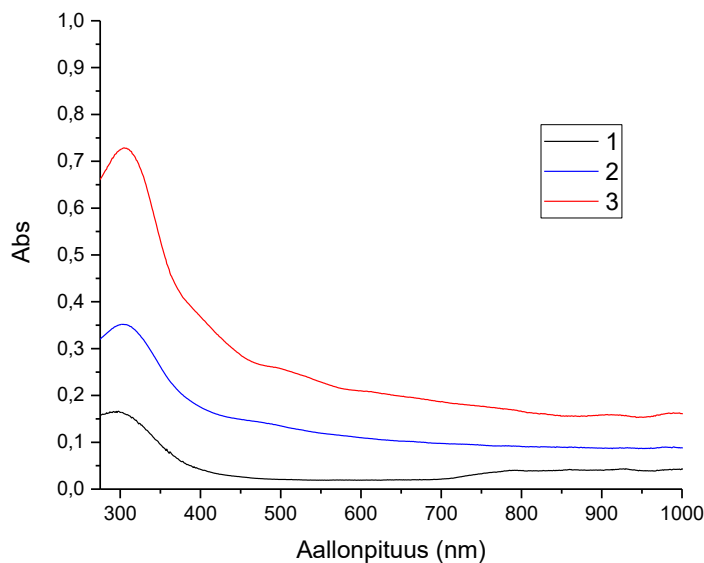
4.1 UV-Vis-mittaukset

Kalvojen kemiallista koostumusta selvitettiin UV-Vis-mittauksilla. FTO-substraateille tehtyjä CeO₂/rGO-kalvoja mitattiin Agilent Cary 60 UV-Vis-spektrofotometrillä aallonpituusvälillä 300–1000 nm. Mittausten tarkoituksena oli varmistaa kalvojen sisältävän ceriumoksidia ja pelkistettyä grafeenioksidia havaitsemalla UV-Vis-spektristä kullekin materiaalille ominaiset absorptiopiikit. Lisäksi absorptioon suuruudesta voitiin päätellä materiaalin määrä ohutkalvolla eri näytteiden välillä. Mittausten taustana käytettiin puhdasta FTO-substraattia.

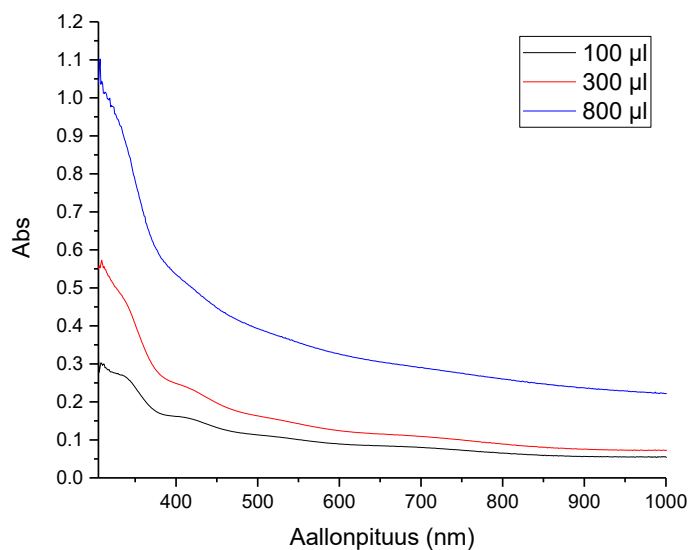
Vertailun vuoksi UV-Vis-spektri mitattiin myös dimetyyliformamidiin ja veteen liuotetusta CeO₂/rGO:sta kvartsi-kyvetissä (Kuvaaja 1.). Näyte absorboi välillä 300–1000 nm. Kuvaajassa 1 on nähtävissä ceriumoksidille tyypillinen absorptiopiikki 400 nm alapuolella, tarkemmin noin 305 nm kohdalla. Tämä absorptiopiikki aiheutuu varauksensierrosta hapen 2p-orbitaalien ja ceriumin 4f-orbitaalien välillä.⁴⁹ Absorptio

kasvoi CeO_2/rGO :n määrän kasvaessa näytteessä. Pelkistetyn grafeenioksidin absorptiopiikki on tyypillisesti vähän alle 300 nm kohdalla⁵⁰, joten sitä ei ole kuvaajassa 1 näkyvissä.

Kuvaajassa 2 on esitetty UV-Vis-spektrit FTO-substraateille ultraäänisumutuksella valmistetuille CeO_2/rGO -ohutkalvoille, joille sumutettiin 100, 300 ja 800 μl liuosta. Tässäkin spektrissä on havaittavissa absorptiokasvu näytteen pitoisuuden kasvaessa. Alle 400 nm absorptiopiikin voidaan olettaa viittavan ceriumoksidin läsnäoloon. Ohutkalvoilla mitatut absorptiopiikit osuvat 330–340 nm kohdalle. FTO-lasista johtuen absorbanssia ei pystytty mittaamaan 300 nm alapuolelta. Liuoksesta mitatut absorptiopiikit olivat ohutkalvoilta mitattuja piikkejä terävämpiä. Lisäksi ceriumin absorptiopiikit siirtyivät parikymmentä nanometriä suuremmalle aallonpituusalueelle CeO_2/rGO -ohutkalvojen spektrissä. Syynä piikkien muotojen ja paikkojen eroon voi olla sumutettujen kalvojen epätasaisuus ja mahdollisesti epätasainen peittävyys substraatilla, ja FTO-substraatin aallonpituusalue. CeO_2/rGO -pitoisuus liuoksessa saattoi myös olla eri kuin ohutkalvolla oleva näytteen määrä.



Kuvaaja 1: UV-Vis-spektri CeO_2/rGO -liuoksesta, kun liottimena käytettiin ultrapuhtaan veden ja dimetyyliformamidin seosta suhteessa 1:9. Spektri 1 on CeO_2/rGO -pitoisuudeltaan laimein ja 3 suurin.

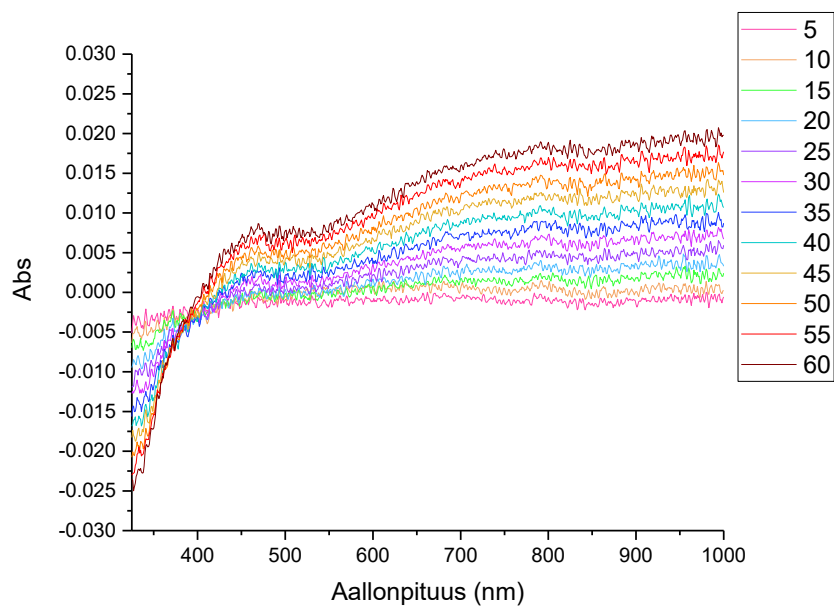


Kuvaaja 2: UV-Vis-spektri eripaksuisista CeO₂/rGO-ohutkalvoista FTO-substraatilla.

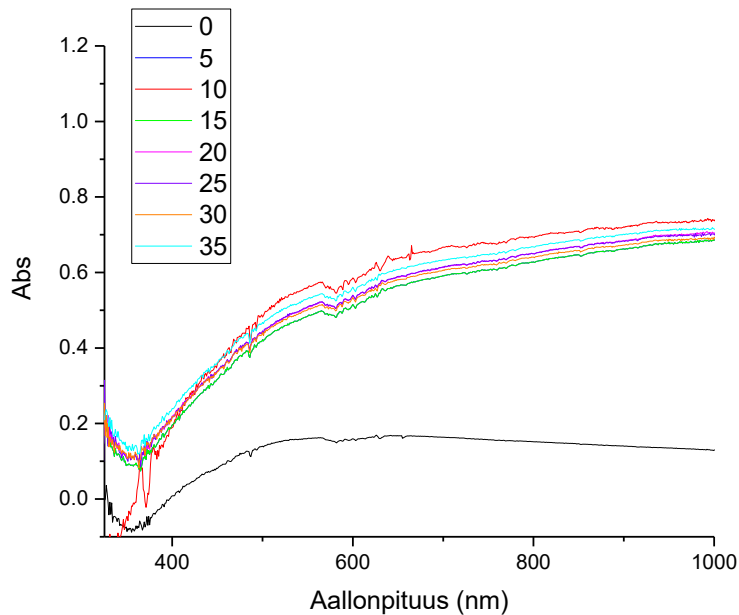
Pyrrolin polymerisointiprosessia liuosreaktiossa CeO₂/rGO-ohutkalvoille tutkittiin myös UV-Vis-spektroskopian avulla. Mittaukseen käytettiin etanoliin liuotetusta CeO₂/rGO:sta valmistettua ohutkalvoa. FTO-substraatille valmistettu kalvo asetettiin kvartsikyvetiin, joka täytettiin 10 mmol happamalla pyrrolin vesiliuoksella. Näytteestä mitattiin UV-Vis-spektri viiden minuutin välein yhden tunnin ajan samalla kun polymerisaation annettiin tapahtua liuosreaktiona luvussa 2.3 kuvatun mekanismin mukaan. Kuvaajasta 3. nähtiin, miten pyrroli oli polymerisoitunut CeO₂/rGO-kalvolle ajan funktiona. Kuvaajasta 3 on nähtävissä polypyrrolin absorptio 400–500 nm välillä sekä loiva absorptiopiikki noin 800–900 nm kohdalla. 400–500 nm absorptio aiheutuu polaronin siirtymästä ja 800 nm kohdalla oleva absorptio nousu kertoo, että pyrroli oli hapettuneessa ja johtavassa muodossa.⁵¹ Kuvaajassa 3 on havaittavissa absorptio lasku negatiiviseksi noin 400 nm alapuolella. Tämä absorptiolasku voi mahdollisesti viitata CeO₂:n sisältämän Ce⁴⁺:n vaihtuvan Ce³⁺-muotoon pyrrolin polymerisoinnin vaikutuksesta. Tähän viittaa se, että Ce⁴⁺:n absorptiopiikki osuu samaan kohtaan, noin 300–400 nm välille⁵² (Kuvaaja 1, Kuvaaja 2) kuin kuvaajassa 4 tapahtuva absorptio lasku. Tämä tukee hypoteesia siitä, että CeO₂ voi hapettaa pyrrolin vastaanottamalla siltä elektronin, jolloin Ce⁴⁺ pelkistyy Ce³⁺-muodoksi. Mittausten perusteella yhden tunnin määriteltiin olevan riittävä polymerisointiaika liuosreaktiossa, sillä kuvaajasta oli tunnin jälkeen nähtävissä polypyrrolin absorptio kasvua. Vaikka mittaus lopetettiin yhden tunnin jälkeen oli reaktio silloin vielä todennäköisesti käynnissä. Kuvaajasta 3 nähtiin,

että absorbanssin kasvu oli hyvin pientä tunnin aikana eli reaktio oli melko hidas. Huomioitavaa on, että mittauksessa käytetty CeO_2/rGO -kalvo ei ollut täysin tasainen, joten pyrrolin polymerisoinnissa ja absorptiossa on varmasti ollut paikallisia eroja näytteen sisällä.

Liuosreaktion lisäksi pyrroli polymerisoitiin ultraäänisumutuksella dimetyyliformamidiin ja veteen liuotetusta CeO_2/rGO :sta valmistetulle ohutkalvolle höyrystämällä se 60 asteessa kyvetissä HP 8453 UV-Vis-spektrofotometrissa ja mittaamalla viiden minuutin välein absorbanssi v. aallonpituus -spektri kunnes kaikki pyrroli oli höyrystynyt ja reaktio pysähtynyt (Kuvaaja 4.) Spektristä oli havaittavissa absorbanssin kasvua noin 400–500 nm ja 800–900 nm kohdalla, mikä viittaa polypyrrolin muodostumiseen. Pyrrolin absorbanssi oli höyryfaasirektiolla paljon suurempi kuin liuosreaktiossa, ja lisäksi reaktio tapahtui nopeammin ja todennäköisesti pysähtyi pyrrolin loppumisen vuoksi. Suurin ero absorptiossa tapahtui reaktion käynnistymishetken ja sen jälkeisen 10 minuutin aikana, jonka jälkeen reaktio oli jo lähes päättynyt, eikä suurta muutosta ollut havaittavissa eri mittausten välillä. Kuvaajassa 4 on havaittavissa absorbanssin lasku noin 400 nm alapuolella. Kuten kuvaajan 3 tapauksessa, tämä lasku saattaa viitata Ce^{3+} :n muodostumiseen. Absorbanssilaskun minimi osuu noin 356 nm kohdalle, joten se on melko lähellä kuvaajan 2 osoittamaa CeO_2/rGO -kalvon absorbanssimaksimia FTO-substraatilla. Mittaukseen käytetty ohutkalvo ei ollut täysin tasainen pinnaltaan tai paksuudeltaan, joten tarkempien tulosten saamiseksi tasaisten kalvojen valmistus olisi tärkeää.



Kuvaaja 3: Pyrrolin polymerisoituminen ajan funktiona liuosreaktiossa CeO₂/rGO-kalvolle FTO-substraatilla. Kuvaajan spektrit ovat mitattu 5–60 minuutin kuluttua reaktion aloitushetkestä.

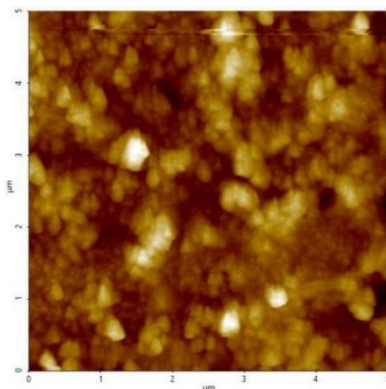


Kuvaaja 4: Pyrrolin polymerisointi ajan funktiona CeO₂/rGO-ohutkalvolle höyrystämällä. Kuvaajassa on esitetty absorbanssispektrit reaktion aloitushetkestä viiden minuutin välein.

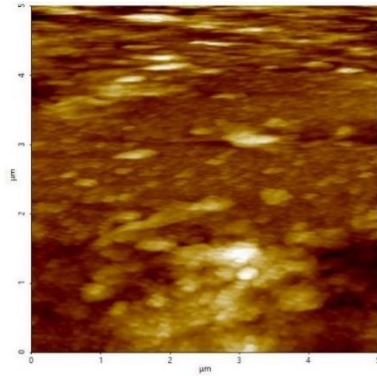
4.2 Atomivoimamikroskooppimittaukset (AFM)

Mittauksissa käytettiin Park systems NX10 -atomivoimamikroskooppia ja XEI 5.2.0 -ohjelmistoa. Atomivoimamikroskoopilla saatiin viitteitä valmistettujen CeO_2/rGO -ohutkalvojen paksuudesta ja pintarakenteesta. Mittauksia tehtiin sekä pii- että FTO-substraateille valmistetuille kalvoille. AFM-mittauksilla tutkittiin lisäksi pyrrolin lisäyksen aiheuttamia muutoksia kalvon paksuuteen ja rakenteeseen. Kuvista 5, 6, 7 ja 8 nähtiin pyrrolin polymerisoinnin muuttavan kalvon pintarakennetta, josta voitiin päätellä polymerisoinnin tapahtuneen CeO_2/rGO -kalvolle. Mittausten perusteella piirrettiin myös suuntaa antava kuvaaja kalvojen paksuudesta. Kuvaajien avulla saatiin viitteitä kalvojen paksuudesta ennen ja jälkeen pyrrolin polymerisoinnin, mutta koska kyseessä oli erilliset näytteet, näistä kuvaajista pelkästään ei voitu tehdä suoria päätelmiä pyrrolin polymerisoinnin lisäämästä korkeudesta kalvolle.

Kuvissa 5 ja 6 on havaittavissa erot ohutkalvon pinnanmuodoissa pyrrolin polymerisoinnin jälkeen. FTO-substraatin luonnollisen epätasaisuuden vuoksi sille valmistetut ohutkalvot eivät olleet täysin tasaisia, ja riippuen kalvon paksuudesta FTO-substraatti oli osittain näkyvässä CeO_2/rGO - ja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvon välistä. Kuvissa 5 ja 6 esitettyihin kalvoihin sumutettiin noin kahden 1 ml ruiskun verran liuosta, eli teoreettisesti kalvolle sumutettiin noin 1500–1600 μl CeO_2/rGO -liuosta riittävän peittävyuden takaamiseksi. Kuvien 5 ja 6 perusteella ohutkalvolla oli enemmän pintarakennetta ennen polymerisointikäsittelyä pyrroliliuoksessa. Liuoskäsittelyn aikana oli epätasaisissa näytteissä havaittavissa ohutkalvon huuhtoutumista. Kuvien 5 ja 6 kalvojen pintarakenteen muodot pysyivät kuitenkin suunnilleen samankokoisina polymerisointireaktiosta huolimatta.

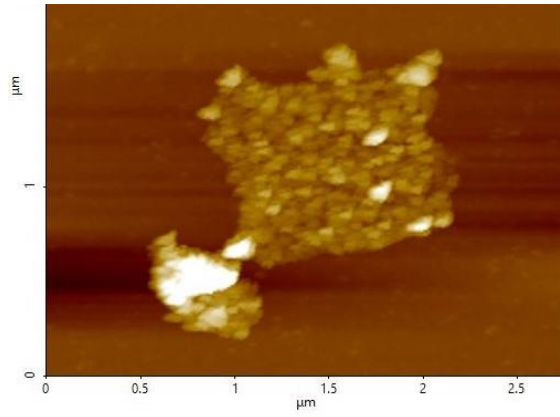


Kuva 6: CeO_2/rGO -kalvo ultraäänisumutettuna FTO-substraatille.

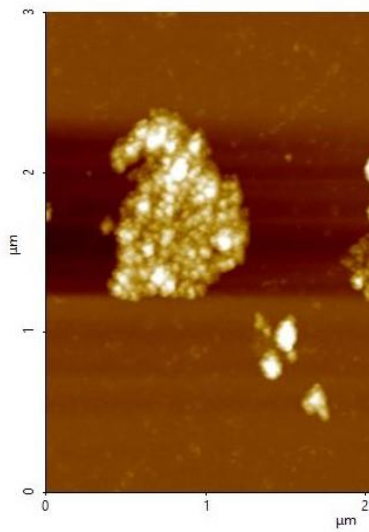


Kuva 7: CeO₂/rGO/PPy-kalvo ultraäänisumutettuna FTO-substraatille.

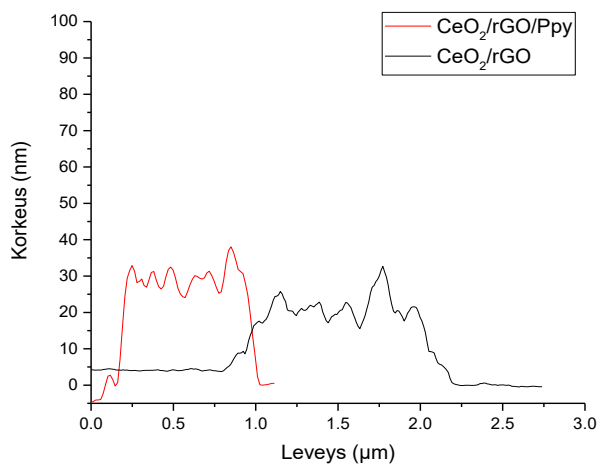
AFM:lla mitattiin myös ohutkalvoja piisubstraatilla, koska piisubstraatti on FTO-substraattiin verrattuna tasaisempi alusta ohutkalvon muodostumiselle. Kuvissa 7 ja 8 on esitetty AFM-kuvat kalvoista, jotka valmistettiin *spin coating* -tekniikalla pipetoimalla liuosta substraatille. Liuosta pipetoitiin noin 100 µl yhtä kalvoa kohti, eli nämä kalvot olivat paljon ohuempia kuin FTO-substraatille valmistetut kalvot. Piisubstrateille valmistettiin myös ultraäänisumuttamalla paksumpia kalvoja, jotka olivat näitä peittävämpiä, mutta *spin coating* -tekniikalla tehtyjä kalvoja haluttiin tarkastella, koska kalvo muodostui niille levyiksi, joten kalvon paksuutta saatiin tutkittua CeO₂/rGO-levyn ja substraatin rajapinnalta. Kuvissa 7 ja 8 on havaittavissa pyrrolin polymerisoinnin aiheuttamia muutoksia kalvolle. Kuvan 8 polypyrrolia sisältävä kalvo oli AFM-kuvan perusteella epätasaisempi ja sisälsi yksittäisiä korkeampia kohtia kuin kuvan 7 CeO₂/rGO-kalvo. Molemmissa kuvissa on nähtävissä samankaltainen pintakuvio. Kuvien 7 ja 8 perusteella piirrettiin kuvaaja kalvojen keskimääräisestä paksuudesta määrittämällä näytteen korkeusero kalvon ja substraatin välillä. Kuvaajat kummastakin kalvosta on esitetty kuvaajassa 5. Kuvaajan 5 perusteella pyrrolin polymerisointi 100 µl CeO₂/rGO-kalvolle kasvatti kalvon korkeutta noin 15 nm. Näiden kuvien ja kuvaajien perusteella alustavasti pääteltiin pyrrolin polymerisoinnin tapahtuneen CeO₂/rGO-kalvolle, ja että pyrroli muutti kalvon pintarakennetta. Kuvien 7 ja 8 pintarakenteet eroavat kuitenkin kuvien 5 ja 6 rakenteesta, joten kalvon valmistustavalla ja paksuudella on mahdollisesti vaikutusta kalvon tasaisuuteen ja sitä kautta pyrrolin polymerisointiin.



Kuva 8: CeO₂/rGO-kalvoa levynä piisubstraatilla.

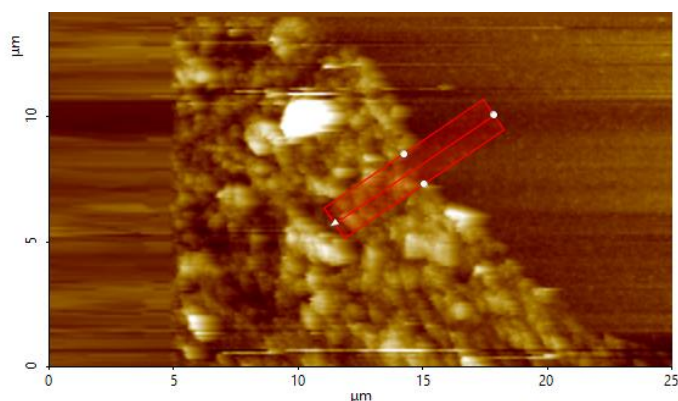


Kuva 9: CeO₂/rGO/PPy-kalvoa levynä piisubstraatilla.

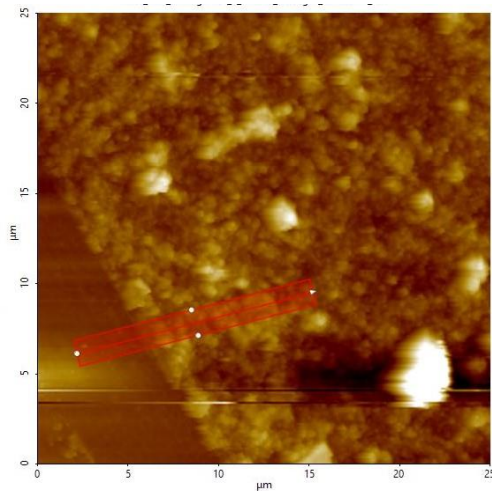


Kuvaaja 5: Keskiparha Korkeus CeO₂/rGO- ja CeO₂/rGO/PPy-kalvoille, jotka on esitetty kuvissa 7 ja 8.

Keskikorkeus mitattiin myös FTO-substraatille sumutetuista CeO_2/rGO - ja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -näytteistä niille tehdyn CV-mittauksen jälkeen. Kuvassa 9 on AFM-kuva CeO_2/rGO -kalvosta FTO-substraatilla CV-mittauksen jälkeen. Kuvan perusteella mitatun keskikorkeusprofiilin mukaan CeO_2/rGO -kalvon paksuus oli maksimissaan noin 180 nm. Kuvassa 10 on AFM-kuva CeO_2/rGO kalvosta CV-mittauksen jälkeen. Kuvasta 10 tehdyn analyysin mukaan kalvon paksuus oli maksimissaan noin 200 nm. Karkeasti arvioituna siis pyrrolin polymerisointi kasvatti kalvon paksuutta noin 20 nm, eli saman verran kuin kuvien 7 ja 8 kalvojen tapauksessa. CV-mittaukset eivät siis vaikuttaneet kalvojen suhteelliseen paksuuteen merkittävästi. Lisäksi kalvojen rakenne näytti samankaltaiselta ennen CV-mittauksia (Kuva 5., Kuva 6.) kuin CV-mittausten jälkeen (Kuva 9., Kuva 10.)



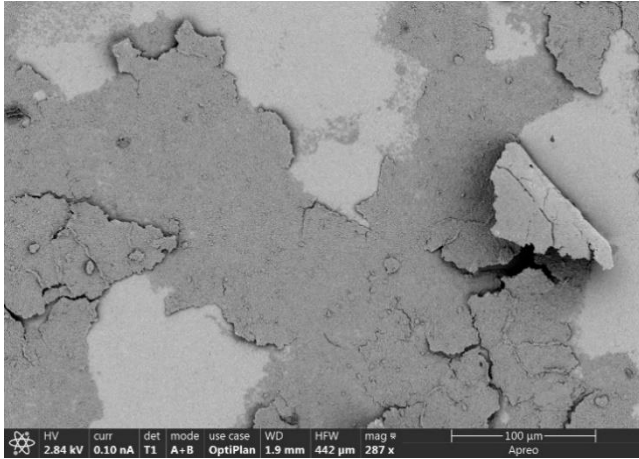
Kuva 10: AFM-kuva $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvosta FTO-substraatilla CV-mittauksen jälkeen kuvattuna. Kalvon keskikorkeus mitattiin punaiselta alueelta kalvon ja substraatin rajapinnalta.



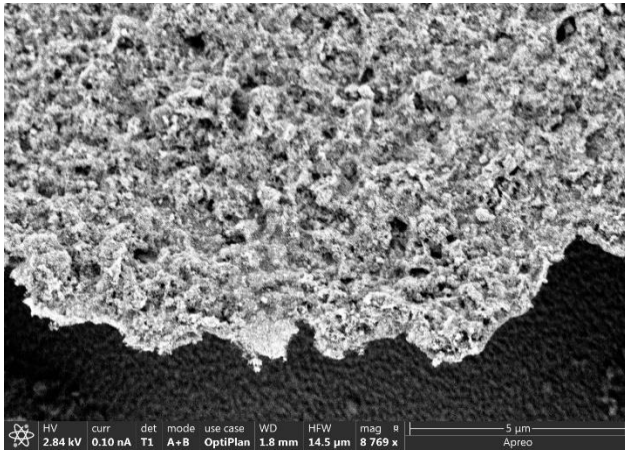
Kuva 11: AFM-kuva $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvosta FTO-substraatilla CV-mittauksen jälkeen kuvattuna. Kalvon keskikorkeus mitattiin punaiselta alueelta kalvon ja substraatin rajapinnalta.

4.3 SEM-mittaukset (engl. *scanning electron microscopy*)

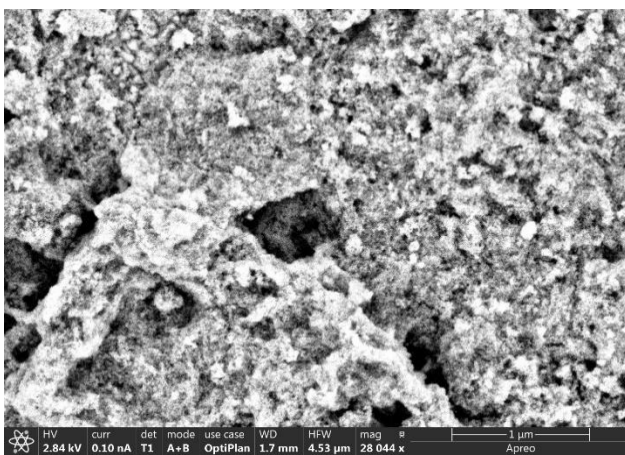
Mittaukset suoritettiin Thermo Scientific Apreo SEM -laitteella. Mittausten tarkoituksena oli tutkia CeO_2/rGO - ja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -ohutkalvojen rakennetta sekä pintarakenteiden eroja. Lisäksi SEM-mittausten perusteella tutkittiin, sisältävätkö ohutkalvot CeO_2 :a, rGO:a ja polypyrrolia. CeO_2/rGO -kalvon SEM-kuvassa (Kuva 12.) on nähtävissä rGO:lle tyypillinen^{25,28} levymainen rakenne. Lisäksi kuvassa 13 näkyvät todennäköisesti rGO:in kiinnittyneet CeO_2 -nanopartikkelit, jotka ovat havaittavissa rGO:n pinnassa olevana partikkelimaisena tekstuurina.²⁸ Kuvan 13 perusteella partikkelit eivät ole niin selkeästi havaittavissa kuin kirjallisuusviitteissä, mikä voi johtua CeO_2/rGO -liuoksen epätasaisesta sumutuksesta ja sakkautumisesta sumutuksen aikana, kalvon kerrostamisesta tai kalvolle päätyneistä epäpuhtauksista. Kuvassa 14 on SEM-kuva $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -ohutkalvosta. Polypyrrolin ohutkalvoilla on tyypillisesti rakeinen pinnanmuoto,⁵³ mikä saattaisi olla havaittavissa kuvan 14 ohutkalvosta. Kuvan 13 ja 14 kalvot ovat kuitenkin SEM-kuvien perusteella hyvin samankaltaisia pintarakenteeltaan. Ultraäänisumutusprosessin optimoiminen ja kehittäminen parantaisi kalvojen laatua, mikä johtaisi selkeämpiin SEM-kuviin. Tällöin CeO_2/rGO ja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvojen eroja, komponenttien rakennetta ja polypyrrolin kiinnittymisestä kalvoon voisi tutkia tarkemmin.



Kuva 12: SEM-kuva CeO₂/rGO-kalvosta, josta on nähtävissä rGO:n rakenne.



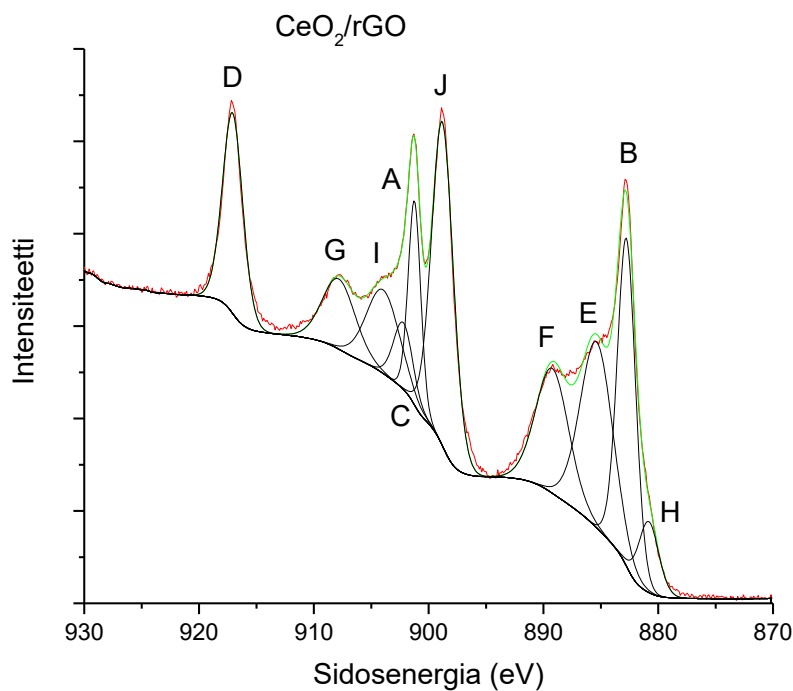
Kuva 13: SEM-kuva CeO₂/rGO-kalvosta. Kuvasta on nähtävissä rGO:n runkoon kiinnittyneet CeO₂-nanopartikkelit.



Kuva 14: SEM-kuva CeO₂/rGO/PPy-ohutkalvosta.

4.4 XPS-mittaukset (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*)

XPS-mittausten avulla selvitettiin CeO₂/rGO-kalvon pinnalla olevien sidoksien luonnetta ja niiden kautta kalvon kemiallista koostumusta. Mittaukset tehtiin Thermo Scientific Nexsa X-Ray Photoelectron Spectrometer -laitetta. Mittauksista saatiin selville kalvojen alkuainekoostumus ja eri alkuaineiden esiintymismäärä materiaalissa. Tätä kautta pystyttiin tekemään arvioita kalvojen laadusta, ja siitä, miten pyrrolin polymerisointi vaikutti kalvon Ce⁴⁺/Ce³⁺-suhteeseen. Lisäksi pyrrolin polymerisoinnin tapahtuminen kalvolle pystyttiin varmistamaan XPS:n avulla.



Kuvaaja 6: XPS-spektri CeO₂/rGO-kalvolle FTO:lla. Punainen kuvaaja on mittausspektri, mustat kuvaajat ovat yksittäisistä elektroneista ja vihreä kuvaaja on mustien kuvaajien summa. Kuvaajaan on merkitty yksittäiset piikit kirjaimilla A-J.

Taulukko 1: CeO₂/rGO-kalvon sisältämät alkuaineet ja niiden atomiprosentit

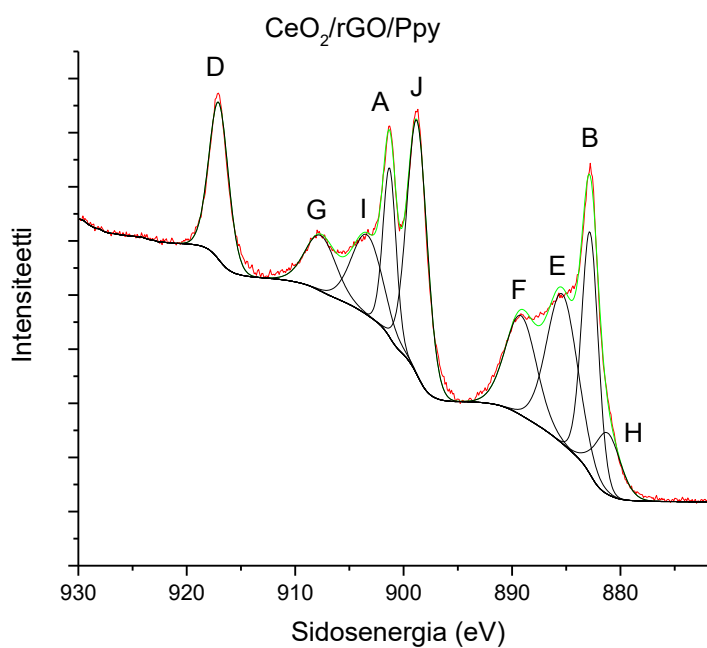
Elektroni	Atomiprosentti
Ce3d	8,76
O1s	36,73
C1s	52,33
F1s	2,17

CeO₂/rGO kalvon kemiallinen koostumus pääteltiin taulukosta 1. Happi ja hiili ovat peräisin pelkistetystä grafeenioksidista. Lisäksi osa hapestasta on peräisin ceriumoksidista. Karkeasti arvioituna noin 20 prosenttia hapestasta on pelkistetystä grafeenioksidista ja 16 prosenttia ceriumoksidista. Fluori on peräisin FTO-substraatista, joka kalvon mahdollisten epätasaisuuksien takia oli kalvon pinnan läpi havaittavissa mittauksessa. Taulukon 1 eri alkuaineiden atomiprosenttien perusteella arvioituna CeO₂/rGO-kalvo sisälsi noin 71,5 prosenttia rGO:ta ja 26 prosenttia CeO₂:ia.

Taulukkoon 2 on merkitty CeO₂/rGO-kalvolle tehdyt eri Ce3d-elektronin mittauksen piikkien sidosenergiat, piikkejä vastaava Ce-ionin hapetusluku⁵⁴, sekä kunkin ionin määrä atomiprosentteina. Taulukon 2 tietojen avulla määriteltiin CeO₂/rGO-kalvon Ce⁴⁺/Ce³⁺-suhde laskemalla kunkin hapetusluvun piikkien atomiprosentit yhteen. CeO₂/rGO-kalvo sisälsi noin 69 prosenttia Ce⁴⁺-muotoa ja noin 31 prosenttia Ce³⁺-muotoa. Kalvo sisälsi siis enemmän Ce⁴⁺-muotoa. Ce³⁺-muodon olemassaolo kalvolla tarkoittaa sitä, että materiaalissa on Ce³⁺-määrää vastaavassa suhteessa happivakansseja. Ce⁴⁺-piikit D ja J aiheutuvat Ce3d⁹ O2p⁶ Ce4f⁰-tiloista. Piikit A, B, G ja F aiheutuvat tilojen Ce3d⁹ O2p⁵ Ce4f¹ ja Ce3d⁹ O2p⁴ Ce4f² yhdistelmästä. Ce³⁺-piikit C, E, H ja I aiheutuvat Ce3d⁹ O2p⁵ Ce4f² ja Ce3d⁹ O2p⁶ Ce4f¹ tilojen yhdistelmästä.⁵⁵

Taulukko 2: Kuvaajaan 6 merkityt Ce-piikit ja niiden sidosenergiat ja määrä CeO₂/rGO-kalvolla atomiprosentteina

Piikki	Sidosenergia (eV)	Atomiprosentti	Ce-ionin hapetusluku
A	901,23	6,84	4+
B	882,77	15,65	4+
C	902,21	3,45	3+
D	917,07	11,08	4+
E	885,36	16,07	3+
F	889,23	10,84	4+
G	907,83	6,24	4+
H	880,82	3,71	3+
I	903,97	7,4	3+
J	898,79	18,74	4+



Kuvaaja 7: XPS-spektri CeO₂/rGO/PPy-kalvolle FTO:lla. Punainen kuvaaja on mittausspektri, mustat kuvaajat ovat yksittäisistä elektroneista ja vihreä kuvaaja on mustien kuvaajien summa. Kuvaajaan on merkitty yksittäiset piikit kirjaimilla A-J.

Taulukko 3: CeO₂/rGO/PPy-kalvon sisältämät alkuaineet ja niiden atomiprosentit

Elektroni	Atomiprosentti
Sn3d	1,96
Ce3d	5,19
O1s	34,18
C1s	53,33
N1s	3,24
S2p	2,11

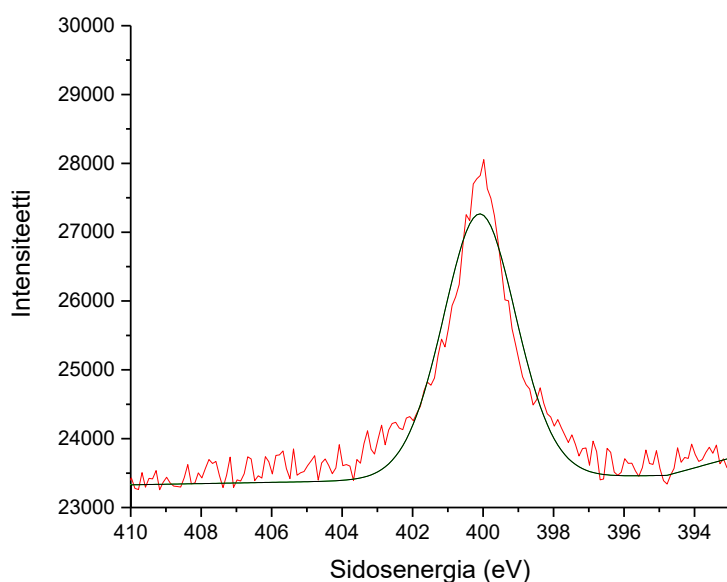
CeO₂/rGO/PPy-kalvon XPS:lla mitattu kemiallinen koostumus on merkitty taulukkoon 3. Näytteessä oleva tina oli todennäköisesti peräisin FTO-substraatista, koska kalvo oli mahdollisesti epätasainen. Happi oli peräisin rGO:sta ja ceriumoksidin hapesta ja hiili rGO:sta. Typpi oli peräisin pyrrolista ja rikki oli todennäköisesti jäämiä polymerisoinnissa käytetystä rikkihapolla pH-säädetyistä pyrrolin vesiliuoksesta. Happea ja hiiltä oli CeO₂/rGO/PPy-kalvossa suurin piirtein sama määrä kuin CeO₂/rGO-kalvossa, mutta ceriumia oli CeO₂/rGO/PPy-kalvossa noin 3,5 atomiprosenttiyksikköä vähemmän.

Taulukkoon 4 on merkitty kuvaajassa 7 näkyvät Ce3d-mittauksen yksittäiset piikit ja niiden sidosenergiat, atomiprosentit ja vastaavat hapetusluvut CeO₂/rGO/PPy-kalvolle. Eri hapetustilojen piikit aiheutuvat samoista tiloista kuin CeO₂/rGO-kalvon tapauksessa. Atomiprosenttien perusteella kalvon ceriumista noin 69 prosenttia oli Ce⁴⁺-muotoa ja noin 31 prosenttia Ce³⁺-muotoa. Eri ceriumin hapetustilojen suhde ei siis muuttunut polymerisointireaktion seurauksena. Pyrrolin polymerisointi ei siis muuta CeO₂/rGO-kalvon kemiallista koostumusta ainakaan pysyvästi, vaikka UV-Vis-kuvaajien perusteella polymerisaatio saattaa johtaa Ce⁴⁺-ionien pelkistymiseen Ce³⁺-ioneiksi.

Taulukko 4: Kuvaajaan 7 merkityt Ce-piikit ja niiden sidosenergiat ja määrä CeO₂/rGO/PPy-kalvolla atomiprosentteina

Piikki	Piikin sidosenergia (eV)	Atomiprosentti	Ce-ionin hapetusluku
A	901,29	8,01	4+
B	882,81	14,11	4+
C	898,77	18,45	4+
D	917,06	11,26	4+
E	885,37	16,41	3+
F	889,17	10,96	4+
G	907,65	6,26	4+
H	881,2	5,56	3+
I	903,37	8,98	3+

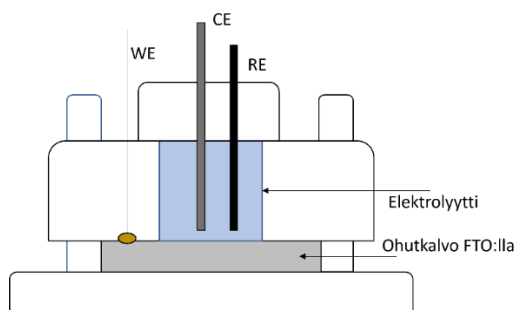
Kuvaajassa 8 on esitetty XPS:llä mitattu piikki N1s-typpiatomille. 400 eV kohdalla oleva N1s-piikki viittaa typen olevan pyrrolista peräisin.⁵⁶ Mittausten avulla voitiin siis varmistaa pyrrolin polymerisoitumisen tapahtuneen CeO₂/rGO-kalvolle.



Kuvaaja 8: XPS-kuvaaja pyrrolin tuestä CeO₂/rGO/PPy-ohutkalvosta FTO-substraatilla.

4.5 Syklinen voltammetria (CV)

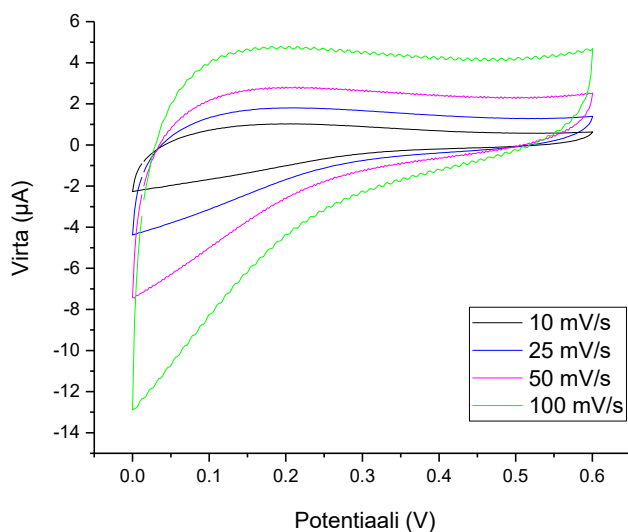
Syklinen voltammetria (CV) mittaa virtaa vaihtelevan potentiaalin funktiona. Sen avulla voidaan tutkia superkondensaattorin käyttäytymistä samalla kun muuttuva potentiaali varaa sen. Ideaalilla superkondensaattorilla on suorakulmainen CV. Piikit voltamogrammissa aiheutuvat redox-reaktioista.¹⁹ Ultraäänisumutuksella valmistettujen CeO₂/rGO- ja CeO₂/rGO/PPy-kalvojen sähkökemiallisia ominaisuuksia tutkittiin 3-elektrodikennossa (Kuva 9.). Mittauksiin käytettiin Autolab potentiostaattia ja Nova 2.1-ohjelmaa. FTO-lasille sumutettu ohutkalvo toimi työelektrodina (WE), platinalanka vastaelektrodina (CE) ja hopeakloridilla päällystetty hopealanka (Ag/AgCl) referenssielektrodina (RE). Työelektrodin, ja sille valmistetun ohutkalvon pinta-ala kennossa oli noin 38,5 mm². Elektrolyytinä käytettiin vakuumiunissa kuivattua tetrabutyyliammoniumtetrafluoroboraattia asetonitriilissä 0,1 M liuoksena. Ennen mittauksia elektrolyyttiä kuplitettiin typpikaasulla noin 10 minuuttia hapen poistamiseksi elektrolyytistä. Mittausten tarkoituksena oli saada tietoa materiaalin sähkönvarauskyvystä ja redox-piikeistä sekä selvittää sen laskennalliset kapasitanssit eri mittausparametreilla.



Kuva 15: CV-mittauksissa käytetyn sähkökemiallisen kennon rakenne (poikkileikkaus). WE=ohutkalvo FTO-substraatilla, CE=platinalanka, RE=hopeakloridilla päällystetty hopealanka.

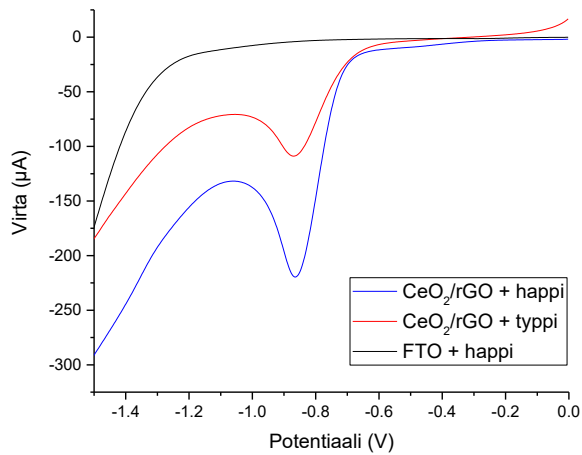
CeO₂/rGO-ohutkalvosta FTO-substraatilla mitattiin syklinen voltammetria -mittaus eri skannausnopeuksilla (engl. *scan rate*) jännitevälillä 0,0–0,6 V veden ja hapen vaikutuksen poistamiseksi mittauksesta (Kuvaaja 10.). Skannausnopeutta vaihdeltiin välillä 10–100 mV/s. Voltamogrammissa on nähtävissä redox-piikit, jotka viittaavat materiaalin ceriumoksidista peräisin olevaan pseudokapasitanssiin. Materiaalin sähkönjohtavuus kasvoi skannausnopeuden kasvaessa, mikä oli odotettua, sillä virran

määrän pitäisikin olla verrannollinen skannausnopeuden neliöön.²² Virrat ovat melko pieniä, mikä voi johtua CeO_2/rGO -kalvon ohuudesta.



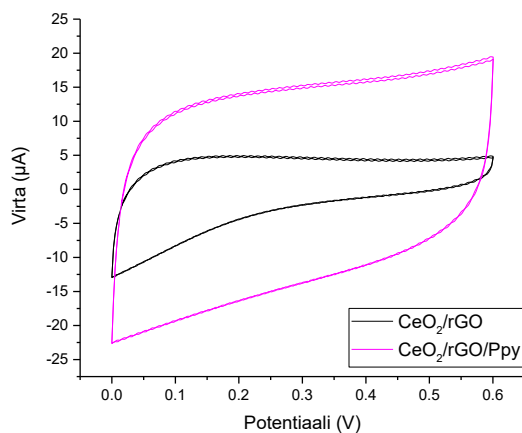
Kuvaaja 9: CeO_2/rGO -ohutkalvon syklinen voltamogrammi eri skannausnopeuksilla. Sähköjohtavuus kasvoi skannausnopeuden kasvaessa.

CeO_2/rGO -ohutkalvon tarkempaa redox-käyttäytymistä tutkittiin FTO-substraattilla eri kuplituskaasuilla jännitevälillä $-1,5-0$ V mittaamalla lineaarinen pyyhkäisyvoltammetria -mittaus kerran nolosta negatiiviseen suuntaan 10 mV skannausnopeudella. (Kuvaaja 10.). Kuplituskaasuina käytettiin typpeä ja happea, jotta voitiin selvittää, miten hapen lisäys kennoon vaikuttaa ceriumoksidin ja CeO_2/rGO :n sähkökemialliseen käyttäytymiseen. Taustana mittaukselle käytettiin pelkkää FTO-substraattia hapella kuplitetun elektrolyytin kanssa. Kuvaajassa 10 on molemmilla mittauksilla nähtävissä piikit noin $-0,85$ V kohdalla. FTO-lasin mittauksella tätä piikkiä ei ole hapen läsnäolosta huolimatta. $-0,85$ V kohdalla oleva piikki aiheutuu hapen pelkistymisestä. Kuvaajan perusteella CeO_2/rGO -kalvo katalysoi hapen pelkistymistä. Tyypellä kuplitetussa elektrolyytissä ei ollut happea, joten hapen pelkistyspiikki aiheutui CeO_2/rGO :n rakenteen vapaasti liikkuvasta hapesta. Hapella kuplitetun elektrolyytin tapauksessa piikki on suurempi hapen määrän lisääntymisen vuoksi. CeO_2/rGO -kalvon sähkökemiallinen käyttäytyminen oli siis riippuvainen ympäröivän hapen määrästä. Tämän ominaisuuden vuoksi materiaalia voisi mahdollisesti käyttää hapen ilmaisimena.



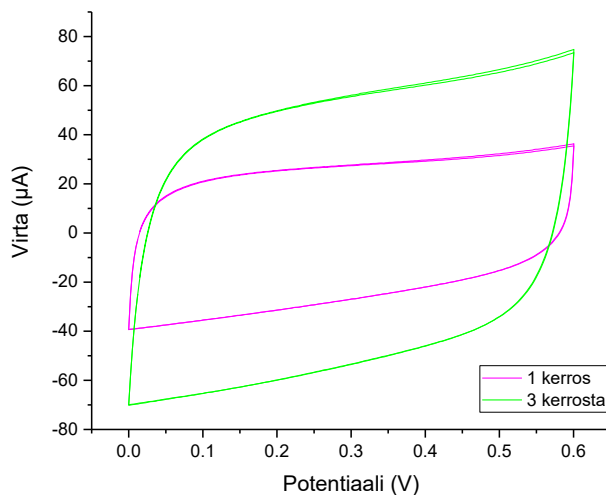
Kuvaaja 10: CeO₂/rGO-ohutkalvon redox-käyttäytyminen eri kuplituskaasuilla.

CeO₂/rGO- ja CeO₂/rGO/PPy-ohutkalvoista mitattiin sykliset voltamogrammit FTO-substraatilla jännitevälillä 0,0–0,6 V (Kuvaaja 12.). Skannausnopeuksina käytettiin 10, 25, 50 ja 100 mV/s. Kuvaajassa 11 on esitetty 100 mV nopeudella mitatut voltamogrammit kummallekin kalvolle. Voltamogrammin perusteella pyrrolin polymerisoiminen kalvolle paransi kalvon sähkönvarauskykyä, mikä on nähtävissä siitä, että pyrrolia sisältävän kalvon pinta-ala on suurempi kuin pelkällä CeO₂/rGO-kalvolla. Lisäksi pyrrolia sisältävän kalvon muoto oli neliömäisempi kuin CeO₂/rGO-kalvon, mikä tarkoittaa kalvon varaavan ja purkavan varausta nopeasti ja reaktion olevan reversiibeli eli pyrrolin polymerisoiminen kalvolle teki materiaalin ominaisuuksista enemmän superkondensaattorin kaltaisia.



Kuvaaja 11: Syklinen voltamogrammi CeO₂/rGO- ja CeO₂/rGO/PPy-ohutkalvoista 100 mV/s skannausnopeudella.

Ohutkalvon paksuuden vaikutusta sähkönvarauskykyyn tutkittiin myös syklinen voltammetria -mittauksella jännitevälillä 0–0,6 V (Kuvaaja 12.). Mittauksissa käytettiin skannausnopeuksina 10, 50 ja 100 mV/s. Kuvaajassa 12 on esitetty voltamogrammit 100 mV/s nopeudella mitattuina. Ensin CeO₂/rGO/PPy-ohutkalvoja kerrostettiin sumuttamalla 700–800 µl CeO₂/rGO-liuosta FTO:lle ja sitten polymerisoimalla pyrrolia liuosreaktiossa tälle kalvolle. Näiden kerrosten määrää vaihdeltiin välillä 1–4. Syklisten voltamogrammien perusteella materiaalin kerrostaminen paransi kalvon sähkönvarauskykyä, sillä voltamogrammin pinta-ala kasvoi kalvon paksuuden kasvaessa. Sähkönvarauskyky ei kasvanut kuitenkaan lineaarisesti neljän näytteen kesken, mikä johtui todennäköisesti sumutusprosessin epätarkkuudesta, jonka vuoksi valmistetut kalvot eivät olleet joka kerroksella täysin saman paksuisia. Kerrostuksesta huolimatta voltamogrammin muoto pysyi suorakulmiomaisena, joten pyrrolin polymerisoinnin voitiin todeta olevan ratkaiseva tekijä kalvon superkondensaattorimaisten ominaisuuksien parantamiseksi.



Kuvaaja 12: CeO₂/rGO/PPy-ohutkalvoja 1–4 kerroksisena. Kerrostus paransi sähkönvarauskykyä, mikä näkyy voltamogrammin pinta-alan kasvuna.

Syklisten voltamogrammien perusteella laskettiin näytteen kapasitanssit kaavan 3 avulla. Kaavassa VA tarkoittaa voltamogrammin sisälle jäävää pinta-alaa, joka kaavassa jaetaan kahdella, V/s on skannausnopeus yksikössä V/s, ja ΔE on mittauksen jänniteväli yksikössä V. Lasketut kapasitanssit jaettiin vielä materiaalin arvioidulla massalla, jotta saatiin kapasitanssin arvo faradeina grammaa kohden. Materiaalin massa elektrodilla

arvioitiin AFM:lla mitatun korkeusprofiilin ja materiaalin mahdollisen tiheyden avulla. Materiaalin tiheydeksi arvioitiin noin 1 g/cm^3 . Koska materiaalin massaa elektrodilla oli mahdotonta selvittää tarkasti, ovat kapasitanssin arvot suuntaa antavia.

$$[3] \quad C = \frac{VA/2}{\left(\frac{V}{s}\right) \times (\Delta E)}$$

Esimerkki 1. Kapasitanssi CeO_2/rGO -kalvolle 10 mv/s skannausnopeudella.

$$C = \frac{(8,19 \times 10^{-7})/2}{(0,01 \frac{V}{s}) \times (0,6 \text{ V})} = 6,82 \times 10^{-5} \frac{\text{As}}{\text{V}} = F$$

Esimerkki 2. Kapasitanssi jaettuna kennon pinta-alalla esimerkin 1 CeO_2/rGO -kalvolle.

$$C(A) = \frac{6,82 \times 10^{-5} F}{38,5 \text{ mm}^2} = 1,77 \times 10^{-6} \frac{F}{\text{mm}^2} = 1,77 \mu F/\text{mm}^2$$

Esimerkki 3. CeO_2/rGO -materiaalin massa työelektrodilla esimerkin 1 CeO_2/rGO -kalvolla.

$$\begin{aligned} m &= \rho \times V = \rho \times (\text{korkeus} \times \text{paksuus}) \\ &= 1 \text{ g/cm}^3 \times (38,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2) \times (1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}) \\ m(\text{CeO}_2\text{rGO}) &= 6,93 \times 10^{-6} \text{ g} \end{aligned}$$

Esimerkki 4. Esimerkin 1 CeO_2/rGO -kalvon kapasitanssi jaettuna materiaalin massalla.

$$C(m) = \frac{6,82 \times 10^{-5} F}{6,93 \times 10^{-6} \text{ g}} = 9,85 F/g$$

Taulukkoon 5 on koottu kapasitanssit CeO_2/rGO -, $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ - ja kolminkertaiselle $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvoille. CeO_2/rGO -kalvon tapauksessa kapasitanssi pieneni skannausnopeuden kasvaessa. Syy tähän on se, että nopeammalla skannausnopeudella elektrolyytti-ionien diffuusio on ajan rajoittamaa, eikä varausta tällöin ehdi varastoitua materiaalille yhtä paljon kuin hitaammalla mittauksella.²² Sama ilmiö ei toistu $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvolla, jonka kapasitanssi pysyy suhteellisen vakiona skannausnopeuden kasvusta riippumatta. Myös kolminkertainen $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvo pysyy kapasitanssiltaan melko vakaana ja lisäksi materiaalin kerrostamisen vuoksi kapasitanssi on suurempi kuin yksinkertaisella vastaavalla kalvolla. Pyrrolin lisääminen kalvolle paransi kapasitanssia todennäköisesti siksi, että polypyrrolin pseudokapasitanssi paransi koko materiaalin kapasitanssia. Materiaalin kerrostaminen paransi kapasitanssia, koska silloin kalvo oli paksumpi ja todennäköisesti peittävämpi substraatilla. Lasketut

kapasitanssit ovat CeO₂/rGO-materiaalille pienempiä kuin aikaisemmasta kirjallisuudesta löydetty arvot.²⁶ Valmistetut kalvot olivat hyvin ohuita, mikä voi selittää matalamman kapasitanssin. Työssä ei myöskään keskitytty sähkökemiallisten mittaolosuhteiden optimointiin, mikä saattoi myös pienentää näytteiden kapasitanssia.

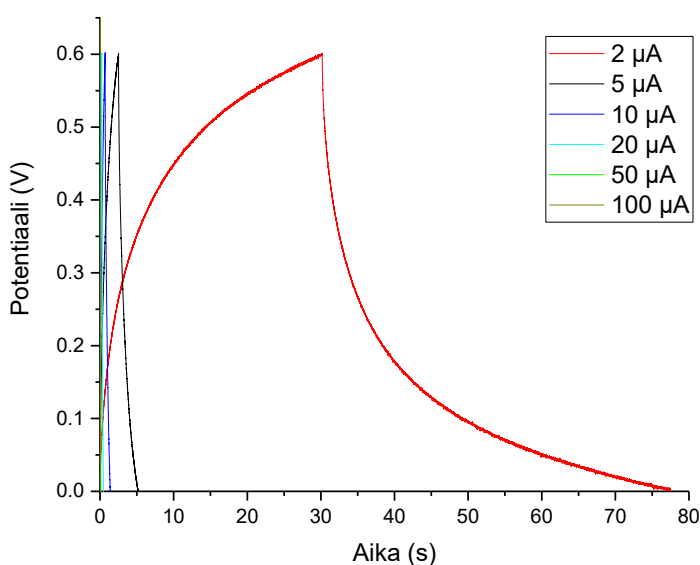
Taulukko 5: Syklisten voltamogrammien perusteella lasketut kapasitanssit eri skannausnopeuksilla kolmelle eri näytteelle

Näyte	Skannausnopeus [mV/s]	Kapasitanssi [μF/mm ²]	Kapasitanssi [F/g]
CeO ₂ /rGO FTO:lla	10	1,77	9,85
CeO ₂ /rGO FTO:lla	25	1,34	7,44
CeO ₂ /rGO FTO:lla	50	1,09	6,07
CeO ₂ /rGO FTO:lla	100	0,96	5,36
CeO ₂ /rGO/PPy FTO:lla	10	3,92	19,6
CeO ₂ /rGO/PPy FTO:lla	25	3,74	18,7
CeO ₂ /rGO/PPy FTO:lla	50	3,62	18,1
CeO ₂ /rGO/PPy FTO:lla	100	3,44	17,2
CeO ₂ /rGO/PPy 3 kerrosta FTO:lla	10	13,7	22,9
CeO ₂ /rGO/PPy 3 kerrosta FTO:lla	50	14,0	23,3
CeO ₂ /rGO/PPy 3 kerrosta FTO:lla	100	12,7	21,1

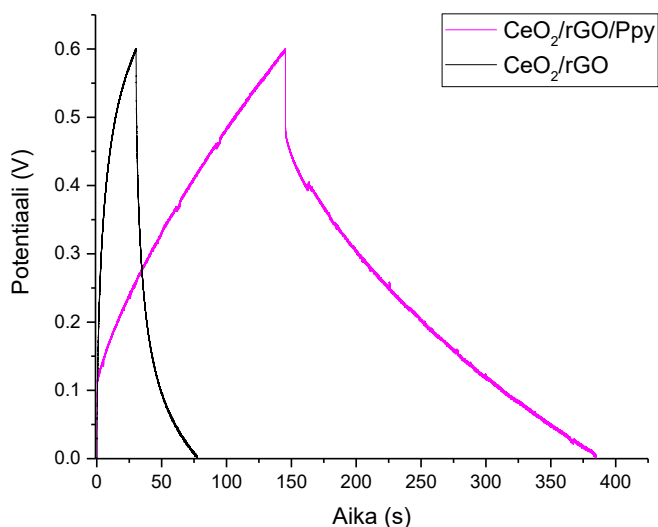
4.6 Varaus-purkaus-mittaukset (engl. *galvanic charge-discharge*)

Varaus-purkaus-mittauksilla tutkitaan näytteiden energia- ja tehotehyyttä. Tällöin kenno varattiin ja varaus purettiin virran pysyessä vakiona, jolloin tapahtuva potentiaalinen muutos mitattiin ajan funktiona. Ideaalissa tilanteessa kuvaajan kulmakerroin olisi vakio,

eli kuvaaja olisi kolmion muotoinen. Tämän kuvaajan alle jäävä pinta-ala korreloi systeemin tuottaman energian määrään. Varaus-purkaus-mittaukset ovat tarkempia pienillä virroilla.¹⁹ Varaus-purkaus-mittauksiin käytettiin samaa sähkökemiallista kennoa kuin CV-mittauksiin. Mittaukset tehtiin Iviumstat-potentiostaatilla ja Iviumsoft-ohjelmalla. Mittaukset tehtiin 2, 5, 10, 20, 50 ja 100 μA virroilla ja jännitevälillä 0–0,6 V. Kuvaajasta 13 on nähtävissä, miten CeO_2/rGO -kalvon varautumiseen ja purkautumiseen kulunut aika kasvaa, kun käytetään pienempää virtaa. 2 μA virralla mittaus on selkeästi muita hitaampi. Sama ilmiö oli nähtävissä myös $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvolla. Kuvaajassa 14 on esitetty CeO_2/rGO - ja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvojen varaus-purkaus-kuvaajat 2 μA virralla. Kuvaajasta nähdään, miten polypyrrolin lisäys kalvolle pidensi kalvon varautumis- ja purkautumisaikaa CeO_2/rGO -kalvoon verrattuna. $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvon sähkönvarauskyky on CeO_2/rGO -kalvoa parempi, mikä on nähtävissä sen kolmiomaisesta varaus-purkaus-kuvaajasta.



Kuvaaja 13: Varaus-purkaus-kuvaaja CeO_2/rGO -kalvolle eri virroilla.



Kuvaaja 14: Varaus-purkaus-kuvaajat CeO_2/rGO - ja $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvoille $2 \mu\text{A}$ virralla.

Kuvaajien 13 ja 14 perusteella kalvoille laskettiin näytteiden kapasitanssit kaavan 4 avulla. Kaavassa I merkitsee käytettyä virtaa, dt varauksen purkautumiseen kulunutta aikaa yksikössä s ja dV varauksen purkautumisen jänniteväliä. Kalvon sisäisen resistanssin aiheuttama potentiaalinen pudotus (engl. *IR-drop*) oli $0,04\text{--}0,01 \text{ V}$ välillä kaikille kalvoille, paitsi $\text{CeO}_2/\text{rGO}/\text{PPy}$ -kalvolle $5 \mu\text{A}$ skannausnopeudella, jolle *IR-drop* oli noin $0,125 \text{ V}$. *IR-drop* huomioitiin kapasitanssin laskennassa. Kaavan 4 mukaan lasketut kapasitanssit jaettiin vielä materiaalin arvioidulla massalla elektrodilla. Arvioituna massana käytettiin samoja arvoja kuin CV-mittausten perusteella tehdyissä kapasitanssien laskuissa. Koska massan määrä elektrodilla oli karkeasti arvioitu, ovat lasketut kapasitanssin arvot suuntaa antavia. Kapasitanssit on listattu taulukkoon 6. Odotetusti kapasitanssi kasvoi, kun mittauksessa käytettiin pienempää virtaa. Lisäksi polypyrrolia sisältävän kalvon kapasitanssi oli moninkertainen CeO_2/rGO -kalvoon verrattuna, eli taulukoissa 5 ja 6 esitetyt tulokset ovat keskenään samansuuntaisia.

$$[4] \quad C = \frac{I(dt)}{dV}$$

Esimerkki 5. Kapasitanssin laskeminen CeO_2/rGO -kalvolle $2 \mu\text{A}$ virralla.

$$C = \frac{(2 \times 10^{-6})\text{A} \times |77,496 - 30,13|\text{s}}{|0,00119 - 0,59632|\text{V}} = 1,6 \times 10^{-4}\text{F}$$

Esimerkki 6. Kapasitanssin laskeminen esimerkin 5 kalvolle yksikössä F/g.

$$C(m) = \frac{1,6 \times 10^{-4} F}{6,96 \times 10^{-6} g} = 23 F/g$$

Taulukko 6: Varaus-purkaus-mittausten perusteella lasketut kapasitanssit CeO₂/rGO- ja CeO₂/rGO/PPy -kalvoille FTO-substraattilla

Näyte	Virta [μ A]	Kapasitanssi [F/g]
CeO ₂ /rGO FTO:lla	2	23
CeO ₂ /rGO FTO:lla	5	3,2
CeO ₂ /rGO FTO:lla	10	1,7
CeO ₂ /rGO FTO:lla	20	1,1
CeO ₂ /rGO FTO:lla	50	1,01
CeO ₂ /rGO FTO:lla	100	0,64
CeO ₂ /rGO/PPy FTO:lla	2	108
CeO ₂ /rGO/PPy FTO:lla	5	38

5. Yhteenveto ja johtopäätökset

Nanomateriaalilla ja komposiitti- sekä hybridimateriaaleilla on monenlaisia mahdollisia käyttökohteita, joiden tutkimus ja kehitys on tärkeässä osassa monen elämän osa-alueen kannalta. Nanokomposiittimateriaalit hyödyntävät sekä nanomateriaalien pienestä koosta johtuvia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia että hybridi- ja komposiittimateriaaleissa esiintyvää ominaisuuksien synergiaa. Tällaisiin materiaaleihin CeO₂ ja grafeeni ovat lupaavia komponentteja niiden ympäristöystävällisyyden, runsaan saatavuuden ja ainutlaatuisten ominaisuuksien vuoksi. CeO₂/rGO-materiaali soveltuu ominaisuuksiensa puolesta muun muassa superkondensaattoreihin elektrodiksi, katalyyttisiin sovelluksiin sekä molekyylien havainnointiin eli se on hyvin monikäyttöinen materiaali. Monet näistä sovelluksista ovat keskeisiä ympäristönsuojelun, lääketieteen ja vihreän energiateknologian kehityksessä, minkä vuoksi CeO₂/rGO-materiaalin ja sen mahdollisten sovellusten tutkiminen on hyödyllistä.

Työn kokeellisen osuuden suurimmaksi haasteeksi osoittautui CeO_2/rGO -materiaalin liuottaminen homogeeniseksi ja vakaaksi liuokseksi ohutkalvojen valmistusta varten. Dimetyyliformamidin ja veden sekoitus toimi tyydyttävästi liuottimena, mutta toimivamman liuotustavan tutkiminen olisi tarpeellista tasaisempien ohutkalvojen valmistamiseksi ja sumutusprosessin toistettavuuden parantamiseksi. Ultraäänisumutus menetelmänä ohutkalvojen valmistukseen oli teoriassa toimiva, mutta laadukkaiden kalvojen onnistumisprosentti jäi pieneksi. Onnistuneet kalvot olivat ohuita ja tasaisia. Niissä ei ollut silmillä nähtäviä epätasaisuuksia tai yksittäisiä liukenemattomia CeO_2/rGO -partikkeleita. Kalvojen onnistumiseen vaikutti sumutusnopeus, sumutusetaisyys, sumutuskulma, CeO_2/rGO -liuoksen sakkautuminen laitteiston putkeen ja ruiskuun sekä substraatin suuntautuminen spinnerillä. Pienetkin muutokset sumutusolosuhteissa saattoivat johtaa eroihin kalvojen paksuudessa ja tasaisuudessa. Sumutusparametrien tarkempi tutkiminen ja optimointi olisi oleellista prosessin sujuvoittamiseksi ja parempien kalvojen valmistamiseksi. Myös sumutetun näytteen massan määrittäminen substraatilla oli haastavaa, kun kalvot valmistettiin ultraäänisumutuksella. Lisäksi kalvoja kerrostettaessa kalvon epäonnistumisen riski kasvoi ja tasalaatuisten monikerroksisten kalvojen teko oli haastavaa. Kerrostetut kalvot olivat kuitenkin mittausten perusteella kapasitanssiltaan lupaavia, joten kerrostusprosessin optimointi olisi myös tarpeellista.

Näytteiden koostumuksesta saatiin alustava kuva UV-Vis-spektroskopian, AFM:n, SEM:n ja XPS:n avulla. Pyrrolin polymerisointimekanismin ja siihen vaikuttavien tekijöiden tarkempi tutkiminen olisi kannattavaa, sillä sähkökemiallisten mittausten perusteella polypyrroli paransi CeO_2/rGO -kalvon sähkökemiallisia ominaisuuksia. AFM- ja SEM-mittausten perusteella pyrrolin polymerisoinnin vaikutuksesta CeO_2/rGO -kalvon rakenteeseen saatiin alustavia viitteitä, mutta tarkemmat tutkimukset vaativat mittauksiin paremmin soveltuvia näytteitä. UV-Vis-mittausten perusteella pyrrolin polymerisointi tapahtui CeO_2 :n Ce^{4+} -ionien hapettamana, jolloin Ce^{4+} -ionit pelkistyivät Ce^{3+} -muotoon. XPS-mittausten perusteella näytteiden $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -suhde pysyi samana ennen ja jälkeen pyrrolin polymerisoinnin, joten Ce^{3+} -ionien pääteltiin hapettuvan takasin Ce^{4+} -muodoksi ajan kuluessa. Koska happivakanssit ovat CeO_2/rGO -materiaalin tärkeä ominaisuus, niiden syntymekanismin ja määrään vaikuttavien seikkojen tarkempi tutkimus olisi kannattavaa. Polymerisointimekanismin eroa höyryfaasissa ja liuosreaktiossa vertailtiin ja tulosten perusteella liuosreaktio oli paljon hitaampi, kun taas

höyryfaasissa tapahtuva reaktio oli hyvin nopea ja reaktio pysähtyi itsestään. Polymerisointimenetelmän optimointi parantaisi myös ohutkalvojen laatua ja siten ominaisuuksia.

Sähkökemiallisista mittauksista saadut tulokset olivat lupaavia, sillä CeO₂/rGO-kalvo käyttäytyi niiden mukaan superkondensaattorin tavoin, mikä oli odotettua. Lisäksi polypyrrolin lisäys CeO₂/rGO-kalvolle paransi kalvon superkondensaattorin kaltaisia ominaisuuksia todennäköisesti sen pseudokapasitanssin ja johtavuuden ansiosta. CeO₂/rGO/PPy-materiaalin kerrostaminen substraatille paransi myös kalvon sähkönvarauskykyä ja kapasitanssia, vaikka monikerroksisten tasaisten kalvojen valmistus olikin haastavaa. Oletettavasti kalvon superkondensaattorin kaltaiset ominaisuudet tehostusivat, mikäli ohutkalvoista saataisiin valmistettua entistä tasaisempia ja peittävämpiä. Hapen vaikutusta CeO₂/rGO-kalvon sähkökemialliseen käyttäytymiseen tutkittiin ohimennen, mutta tarkemmat tutkimukset olisivat hyödyllisiä, sillä mittausten perusteella CeO₂/rGO-materiaalilla oli kyky katalysoida hapen pelkistymistä. CeO₂/rGO-materiaali voisi mahdollisesti toimia hapen havaitsijana tämän ominaisuuden ansiosta. Kaiken kaikkiaan työn tulokset olivat lupaavia ja hypoteesiin perustuvia. Erityisesti ultraäänisumutuksen kehittäminen ja tarkemmat polymerisointimekanismin ja sähkökemiallisten ominaisuuksien tutkimukset olisivat kannattavia CeO₂/rGO-materiaalin kokonaisvaltaiseksi hyödyntämiseksi superkondensaattorien elektrodimateriaalina ja mahdollisesti myös hapen ja muiden molekyylien havainnointisovelluksissa.

6. Viitteet

1. Zhang, B.; *Physical Fundamentals of Nanomaterials*. [online] Elsevier Science & Technology books; San Diego, Yhdysvallat, 2018, s. 5, 13–14. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
2. Mageswari, A.; Srinivasan, R.; Subramanian, P.; Ramesh, N.; Gothandam, K. M. *Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization*. Kirjassa *Nanoscience in food and agriculture 3*. [online] Ranjan, S.; Dasgupta, N.; Lichfouse, E. Toim. *Sustainable agriculture reviews Vol 23*; Springer; Cham, Sveitsi, 2016, s. 33–34. Viitattu 27.5.2022. Saatavilla: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-48009-1_2

3. Younis, A.; Chu, D.; Li, S. Cerium Oxide Nanostructures and their Applications. Kirjassa *Functionalized nanomaterials* [online] Farrukh, M. A. Toim. InTechOpen; Rijeka, Croatia, 2016, s. 54, 56, 58. Turun yliopiston kirjasto, Volter, Viitattu 27.5.2022.
4. Fernández-García, M.; Rodríguez, J. A. Metal Oxide Nanoparticles. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* Scott, R. A. Toim. John Wiley & Sons; Hoboken, Yhdysvallat, 2011.
5. Huang, C.; Chen, X.; Xue, Z.; Wang, T. *Sci. Adv.* **2020**, *6*.
6. Oskam, G. *J Sol-Gel Sci Techn* **2006**, *37*, 161–164.
7. Yi, X.-S. An introduction to composite materials. Kirjassa *Fundamentals of composite materials*. [online] Du, S.; Zhang, L.; Yi, X.-S., Toim. Composite materials engineering Vol 1; Springer; Singapore, Chemical Industry Press; Beijing, 2018, s. 1,3. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
8. Dubal, D. P.; Ayyad, O.; Ruiz, V.; Gómez-Romero, P. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1777–1790.
9. Scire, S.; Palmisano, L. Cerium and cerium oxide: a brief introduction ja Kabir, A.; Zhang, H.; Esposito, V. Mass diffusion phenomena in cerium oxide. Kirjassa *Cerium oxide (CeO₂) : synthesis, properties and applications*. [online] Scire, S.; Palmisano, L. Toim. Metal oxide series; Elsevier; Amsterdam, Alankomaat, 2020, s. 2, 169. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
10. Zumdahl, S. S.; DeCoste, D. J. *Chemical principles*. 8. painos; Cengage Learning; Yhdysvallat, 2015, s. 662–663.
11. Joung, D.; Singh, V.; Park, S.; Schulte, A.; Seal, S.; Khondaker S. I. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24494–24500.
12. Shoko, E.; Smith, M. F.; McKenzie, R. H. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 223201.
13. Deshpande, S.; Patil, S.; Kuchibhatla, S. V.; Seal, S. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1–3.
14. Bulfin, B.; Lowe, A. J.; Keogh, K. A.; Murphy, B. E.; Lubben, O.; Krasnikov, S.

- A.; Shvets, I. V. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24129–24137.
15. Reni, M. L.; Nesaraj, A. S. *Mater. Res. Innov.* **2020**, *25*, 276–286.
 16. Arunkumar, P.; Meena, M.; Babu, K. S. *Nanomater. Energy* **2012**, *1*, 288–305.
 17. Liu, B.; Jiang, L.; Yao, M.; Liu, B.; Li, Q.; Liu, R.; Lv, H.; Lu, S.; Gong, C.; Zou, B.; Cui, T.; Hu, G.; Wågberg, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11741–11745.
 18. Xu, C.; Qu, X. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*.
 19. Bondavalli, P. *Graphene and Related Nanomaterials: Properties and Applications*. [online] Elsevier; Amsterdam, Alankomaat; Cambridge; Yhdysvallat, 2018, s. 2-3, 73, 75–78, 80–81, 94. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
 20. Eigler, S.; Hirsch, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720–7738.
 21. Zhang, R.; Pang, H. *J. Energy Storage* **2021**, *33*, 102037.
 22. Britto, S.; Ramasamy, V.; Murugesan, P.; Neppolian, B.; Kavinkumar, T. *Diam. Relat. Mater.* **2020**, *105*, 107808.
 23. Madito, M. J.; Makgopa, K.; Mtshali, C. B.; Bello, A. Graphene-based electrode materials for supercapacitor applications ja Chime, U. K.; Maaza, M.; Ezema, F. I. Cerium oxide: synthesis, structural, morphology, and applications in electrochemical energy devices. Kirjassa *Electrochemical devices for energy storage applications*. [online] Kebede, M. A.; Ezema, F. I. Toim. CRC Press LCC; Boca Raton, Yhdysvallat, 2020, s. 105, 188. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
 24. Dimiev, A. M.; Eigler, S. Functionalization and reduction of graphene oxide ja Hayner, C. M. Energy harvesting and storage Kirjassa *Graphene oxide: fundamentals and applications*. [online] Dimiev, A. M.; Eigler, S. Toim. John Wiley & Sons; Chichester, Iso-Britannia, 2017, s. 200–201, 278–280, 288–289. Turun yliopiston kirjasto, Volter, Viitattu 27.5.2022.
 25. Dezfuli, A. S.; Ganjali, M. R.; Naderi, H. R. & Norouzi, P. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 46050–46058.

26. Mazloun-Ardakani, M.; Mohammadian-Sarcheshmeh, H.; Naderi, H.; Farbod, F.; Sabaghian, F. *J. Energy Storage* **2019**, *26*, 100998.
27. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
28. Salarizadeh, P.; Askari, M. B.; Beydaghi, H.; Rastgoo-Deylami, M.; Rozati, S. *M. J. Phys. Chem. Solids* **2021**, *159*, 110284.
29. Jeyaranjan, A.; Sakthivel, T. S.; Neal, C. J.; Seal, S. *Carbon N. Y.* **2019**, *151*, 192–202.
30. Dezfuli, A. S.; Ganjali, M. R.; Norouzi, P.; Faridbod, F. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2362–2370.
31. Nemati, F.; Rezaie, M.; Tabesh, H.; Eid, K. A. M.; Xu, G.; Ganjali, M. R.; Hosseini, M.; Karaman, C.; Erk, N.; Show, P.-L.; Zare, N.; Karimi-Maleh, H. *Environ. Res.* **2022**, *208*, 112685.
32. Chakrabarty, N.; Dey, A.; Krishnamurthy, S.; Chakraborty, A. K. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *536*, 147960.
33. Nemati, F.; Rezaie, M.; Tabesh, H.; Eid, K. A. M.; Xu, G.; Ganjali, M. R.; Hosseini, M.; Karaman, C.; Erk, N.; Show, P.-L.; Zare, N.; Karimi-Maleh, H. *Environ. Res.* **2022**, *208*, 112685.
34. Galembeck, A.; Alves, O. L. *Synth. Met.* **1994**, *84*, 151–152.
35. Tan, Y.; Ghandi, K. *Synth. Met.* **2013**, *175*, 183–191.
36. Chen, G. Z. *Mater. Rev.* **2017**, *62*, 173–202.
37. Ibrahim, H.; Ilinca, A.; Perron, J. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 1221–1250.
38. Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B. *Science* **2014**, *343*, 1210–1211.
39. Rufer, A. *Energy storage: Systems and components*. [online] CRC Press; Boca Raton, Yhdysvallat, 2018, s. 23–26. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
40. Gogotsi, Y.; Penner, R. M. *ACS Nano* **2018**, *12*, 2081–2083.

41. Samantara, A. K.; Ratha, S. *Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor: Background, Present Status and Future Perspective*. [online] Springer; Singapore, 2018, s. 11, 13, 15–17. Turun yliopiston kirjasto, Volter. Viitattu 27.5.2022.
42. Simon, P.; Gogotsi, Y.; Simon, P.; Gogotsi, Y.; *Materials*, N. **2008**, 7, 845–854.
43. Chen, G. Z. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2021**, 31, 792–800.
44. Murali, A.; Lan, Y. P.; Sarswat, P. K.; Free, M. L. *Mater. Today Chem.* **2019**, 12, 222–232.
45. Zhang, J. W.; Zhang, X. *J. Alloys Compd.* **2020**, 842, 155934.
46. Ensafi, A. A.; Noroozi, R.; Zandi-Atashbar, N.; Rezaei, B. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, 245, 980–987.
47. Peng, W.; Zhao, L.; Zhang, C.; Yan, Y.; Xian, Y. *Electrochim. Acta* **2016**, 191, 669–676.
48. Ma, X.; Liu, Z.; Qiu, C.; Chen, T.; Ma, H. *Microchim. Acta* **2013**, 180, 461–468.
49. Goharshadi, E. K.; Samiee, S.; Nancarrow, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 356, 473–480.
50. Hidayah, N. M. S.; Liu, W.-W.; Lai, C.-W.; Noriman, N. Z.; Khe, C.-S.; Hashim, U.; Lee, H. C. *AIP Conf. Proc.* **2017**, 1892.
51. Arjomandi, J.; Shah, A. U. H. A.; Bilal, S.; Van Hoang, H.; Holze, R. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, 78, 1–6.
52. Zamiri, R.; Ahangar, H. A.; Kaushal, A.; Zakaria, A.; Zamiri, G.; Tobaldi, D.; Ferreira, J. M. F. *PLoS One* **2015**, 10.
53. Chougule, M. A.; Pawar, S. G.; Godse, P. R.; Mulik, R. N.; Sen, S.; Patil; V. B. *Soft Nanosci. Lett.* **2011**, 01, 6–10.
54. Skála, T.; Šutara, F.; Škoda, M.; Prince, K. C.; Matolín, V. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21.
55. Patsalas, P.; Logothetidis, S.; Sygellou, L.; Kennou, S. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, 68, 1–13.

56. Huang, C.; Ni, C.; Yang, L.; Zhou, T.; Hao, C.; Wang, X.; Ge, C.; Zhu, L. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154536.