

# Priprava grafenov oksid/o-fenilen diamin kompozitnih elektroda

---

**Glibo, Albina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:126409>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Albina Glibo  
**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Albina Glibo

Priprava grafenov oksid/*o*-fenilendiamin kompozitnih elektroda

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2016.

*Zahvaljujem se mentoru, dr. sc. Zoranu Mandiću i asistentu Denisu Sačeru na odabiru teme, vođenju, savjetima i sugestijama tijekom izvođenja cijelog rada.*

*Bilo je zadovoljstvo raditi s Vama.*

*Zahvaljujem se cijelom Zavodu za elektrokemiju, na ugodnom društvu tijekom izvođenja cijelog rada.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima na strpljenju i potpori tijekom cijelog školovanja.*

## Sažetak

Cilj ovog rada bila je istražiti mogućnost modifikacije grafenovog oksida (GO) molekulama *o*-fenilendiamina (*o*-PDA) te naknadne polimerizacije vezanog *o*-PDA koja bi rezultirala nastankom oligomernih ili polimernih lanaca. U radu se također pratio utjecaj medija na vezanje *o*-PDA na GO elektrodu te je modifikacija provedena inkubacijom iz otopina različitih pH vrijednosti. Modifikacija grafenova oksida molekulama *o*-PDA se može odvijati putem različitih mehanizama koji uključuju kemijsku reakciju između karbonilnih skupina na GO i aromatske amino skupine *o*-PDA te fizikalno-kemijske faktore kao što su adsorpcija *o*-PDA na GO, njegova interkalacija između deponiranih slojeva ali i postojanje  $\pi$ - $\pi$  interakcija se ne može isključiti.

Svojstva modificiranih elektroda ispitivana su metodama cikličke voltometrije (CV) i elektrokemijske kvarc kristalne mikrovage (EQCM).

Sva mjerenja su provedena u tro-elektrodnom sustavu u kojem je radna elektroda bila zlatom prekrivena kvarc kristalna elektroda, platina kao protu-elektroda i referentna Ag/AgCl elektroda. 1 M sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) je korištena kao elektrolit.

Ključne riječi: grafen, grafenov oksid, *o*-fenilendiamin (*o*-PDA), kompozit.

# Abstract

In this study an attempt was made to explore the possibility of modifying the graphene oxide with *o*-phenylenediamine molecules and subsequently polymerization of bound *o*-PDA that would result in oligomers or polymers chain formation. Also, the impact of media on binding of *o*-PDA on GO electrodes was monitored and modification was carried out by the incubation from the solutions of different pH values. Graphene oxide modification with *o*-PDA can take place by different mechanisms which include chemical reaction between carbonyl groups of GO and aromatic amino groups of *o*-PDA and physical factors such as adsorption of *o*-PDA on GO and intercalation of *o*-PDA between deposited layers. Also, the presence of  $\pi$ - $\pi$  interaction can not be excluded.

In order to characterize modified electrodes, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) methods were used.

All measurements were carried out with three-electrode system in the potential range -0,2 and 0,9 V at a scan rate of 50 mV/s, in which Pt was counter electrode, Ag/AgCl electrode served as reference electrode, and working electrode was gold covered quartz crystal electrode. 1 M sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was used as electrolyte.

Keywords: graphene oxide, *o*-phenylenediamine (*o*-PDA), composite.

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Ugljik - ugljik veza.....	3
2.2. Grafen i grafenov oksid.....	4
2.2.1. Površinska funkcionalizacija GO i rGO.....	6
2.2.2. Svojstva GO i rGO.....	8
2.2.3. Upotreba GO i rGO.....	9
2.3. Vodljivi polimeri.....	11
2.3.1. Vrpčasta teorija čvrstog stanja.....	12
2.3.2. Električna svojstva poluvodiča.....	14
2.3.3. Mehanizam vodljivosti vodljivih polimera.....	17
2.4. Fenilendiamini.....	20
2.4.1. Poli( <i>o</i> -fenilendiamin).....	20
2.5. Metode ispitivanja.....	23
2.5.1. Ciklička voltometrija.....	23
2.5.2. Elektrokemijska kvarc kristalna mikrovaga.....	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
3.1. Kemikalije i otopine.....	33
3.2. Sinteza grafenova oksida.....	33
3.3. Priprema EQCM elektrode i nanošenje GO.....	34
3.4. Inkubacija <i>o</i> -PDA.....	36
3.5. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja.....	36
4. REZULTATI.....	38
4.1. Inkubacija u puferu pH=4.....	39
4.2. Inkubacija u HCl.....	52
4.3. Inkubacija u H <sub>2</sub> O/MeOH.....	59
4.4. Inkubacija u pufer pH=5.....	65
4.5. Inkubacija u puferu pH=5 (uz dodatak NHS i EDC).....	68
5. RASPRAVA.....	73

6. ZAKLJUČAK.....	80
7. SIMBOLI.....	81
8. LITERATURA.....	82



# 1. UVOD

Ugljik je jedan od važnijih elementata za život na Zemlji. To je element čija jednostavna svojstva sačinjavaju strukture poput spiralne okosnice DNK ili složenih prstenova i vrpce stereoida i proteina. Atomi ugljika se vrlo rado udružuju u veće strukture: od malih molekula do makroskopski velikih kristala.

Danas, više nego ikada, pažnja se posvećuje obnovljivim izvorima energije kao odgovor rastućoj zabrinutosti zbog globalnog zatopljenja i depletaciji izvora fosilnih goriva. Prema tome, potrebni su uređaji s visokom kapacitetom koji bi bili u mogućnosti pohraniti električnu energiju kada je prisutna te tu istu energiju dostaviti kada je to potrebno. Do sada galvanski članci su bili izbor tehnologije u te svrhe zbog svoje visoke gustoće energije. Međutim, galvanski članci imaju relativno mali broj radnih ciklusa i kratak životni vijek. U isto vrijeme alternativni sustavi za pohranu energije, superkondenzatori, su u mogućnosti pohraniti i dostaviti energiju s relativno visokom gustoćom i velikim brojem cikliranja.

Grafen je materijal debljine jednog atoma sa  $sp^2$  povezanim ugljikovim atomima u dvodimenzionalan sloj. Zadnjih nekoliko godina, grafen je privukao veliku pažnju zbog svojih jedinstvenih električnih, termičkih, mehaničkih, optičkih i elektrokemijskih svojstava. S tim korisnim prednostima, grafen se koristi kao komponenta u raznim vrstama funkcionalnih materijala.

Za razliku od grafena, grafenov oksid zbog prisutnosti defekata unutar strukture materijala ima smanjenu električnu vodljivost, ali se odlikuje dobrom topljivošću u vodenom mediju. Kao takav nalazi široku primjenu u elektroničkim uređajima, uređajima za pohranu energije, u području biomedicine te u tehnologiji pročišćavanja voda. Reaktivne kisikove funkcionalne skupine grafenova oksida omogućuju njegovu modifikaciju i funkcionalizaciju otvarajući vrata sintezi i pripravi novih funkcionalnih materijala s naprednim svojstvima za odgovorajuće primjene.

Električki vodljivi polimeri i njihovi kompoziti su jedni od najobčavljivijih materijala za izradu superkondenzatora zbog jako dobre intrinzične vodljivosti, niske energije zabranjene zone, pogodne morfologije, brzine procesa punjenja/praznjenja i niske cijene. *o*-fenilendiamin (*o*-PDA) je jedan od vodljivih polimera koji ima potencijal za upotrebu u fotoelektrokemiji,

elektrokatalizi, elektrokromatskim uređajima, sensorima, u zaštiti od korozije kao i u galvanskim člancima i superkondenzatorima.

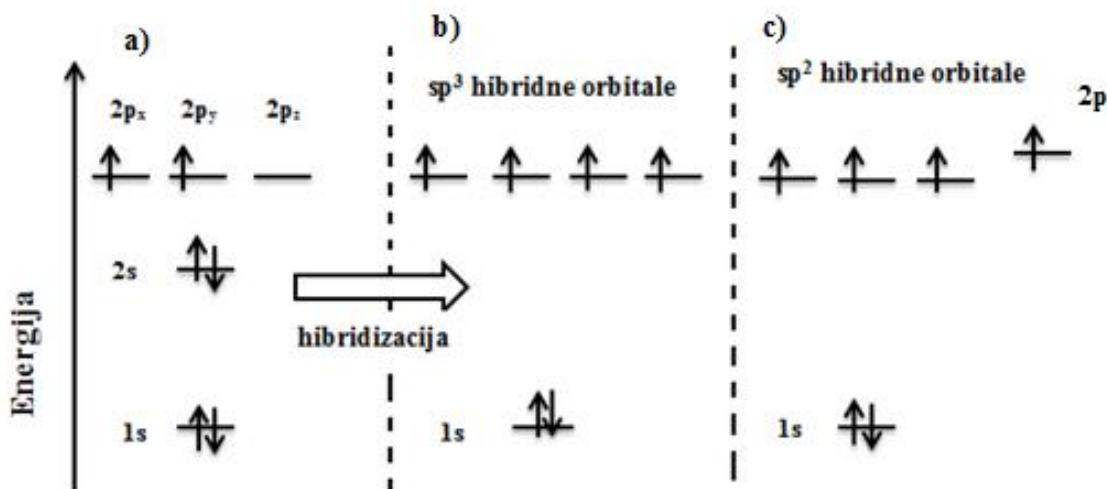
Cilj ovog rada bila je istražiti mogućnost i mehanizam funkcionalizacije grafenova oksida molekulama o-PDA te utvrditi elektrokemijska svojstva rezultirajućeg materijala za eventualnu primjenu u superkondenzatorima.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Ugljik - ugljik veza

Ugljik je jedan od najsvestranijih elemenata periodnog sustava što se tiče spojeva koje može tvoriti. Ugljikov atom je jedinstven među drugim elementima zbog svoje tendencije stvaranja kovalentne veze, ne samo s atomima drugih elementima, nego s drugim ugljikovim atomima. Zbog njegovog položaja u drugoj periodi u periodnom sustavu elemenata ugljik nije ni elektropozitivan ni elektronegativan, stoga je vjerojatnije da će ugljik dijeliti elektron nego dati ili primiti.

Kako bi se razumjela atomska struktura grafena korisno je prvo razumjeti specifičnosti elementarnog ugljika kao i njegove trodimenzionalne (3D) alotrope. Interes za ugljik proizlazi iz raznih strukturnih oblika u kojima je ovaj element dostupan. Atomski broj ugljika je 6, pa stoga, elektroni zauzimaju  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p_x^1$  i  $2p_y^1$  atomske orbitale (Slika 2.1.). Ugljik je četverovalentan element, tj. samo četiri elektrona koja se nalaze u vanjskoj ljusci sudjeluju u formiranju kovalentnih kemijskih veza. Pri vezanju ugljika s drugim atomima, jedan od dva  $2s$  elektrona prelazi u praznu  $2p_z$  orbitalu i rezultat tog procesa je formiranje hibridne orbitale. U dijamantu,  $2s$  energetska nivo hibridizira s tri  $2p$  nivoa i formira četiri  $sp^3$ - orbitale koje su energetska ekvivalentne i okupirane sa po jednim elektronom. Četiri  $sp^3$ - orbitale jednog ugljikovog atoma se preklapaju s  $sp^3$ - orbitalama drugog ugljikova atoma formirajući 3D dijamantnu strukturu. Visoka čvrstoća dijamanta je rezultat jakih veznih energija C-C veza.



Slika 2.1. Atomske orbitale ugljikova atoma: a) osnovno stanje, b) sp<sup>3</sup> hibridizirane orbitale u dijamentu, c) sp<sup>2</sup> hibridizirane orbitale u grafitu i grafenu.

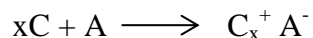
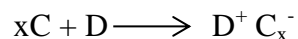
U grafitu samo dvije od tri 2p orbitale sudjeluju u hibridizaciji tvoreći tri sp<sup>2</sup>-orbitale. Sp<sup>2</sup>-hibridizacija je kombinacija jedne s-orbitale i dvije p-orbitale, te nastaju tri sp<sup>2</sup>-hibridne atomske orbitale, tj. svaka od tri hibridne orbitale ima 1/3 karaktera s-orbitale i 2/3 karaktera p-orbitale. Nastale tri orbitale leže u istoj ravnini i međusobno zatvaraju kut od 120°.

## 2.2. Grafen i grafenov oksid

Grafen je materijal debljine jednog atoma sa sp<sup>2</sup> povezanim ugljikovim atomima u dvodimenzionalan sloj. Niz takvih ravnina povezanih slabim van der Waalsovima vezama tvore strukturu grafita.

Dva su vrlo važna svojstva u strukturi i elektronskim svojstvima grafita: dvodimenzionalna slojevita struktura i amfoterni karakter. Amfoterni karakter izražen je time da se grafit ponaša ne samo kao oksidans već kao i reducens u kemijskim reakcijama, što je posljedica toga da energija ionizacije i elektronski afinitet imaju približno jednake vrijednosti od 4.6 eV. Amfoterni karakter daje grafitu (ili grafenu) jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa

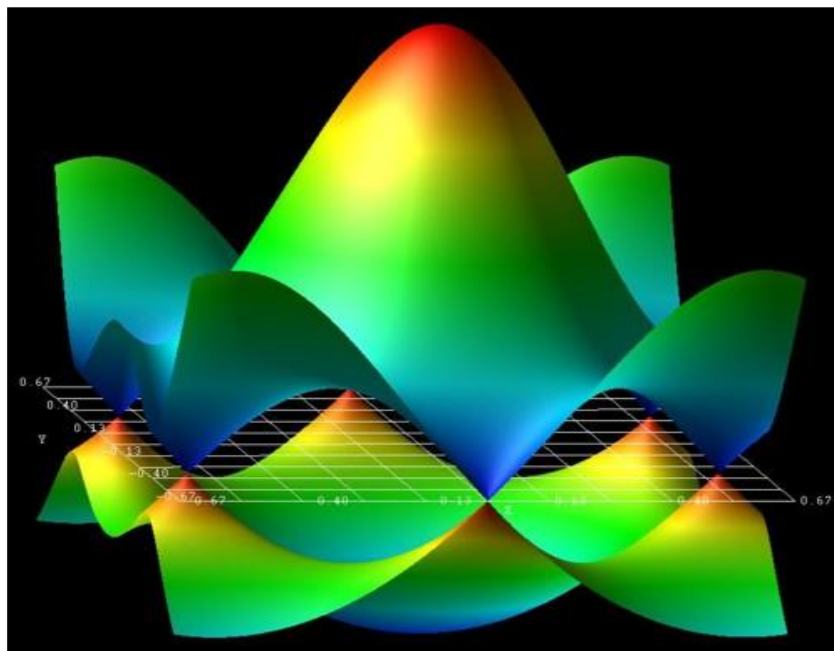
naboja u mnogim materijalima. Elektron donori, ali i elektron akceptori omogućuju stvaranje vodljivih kompleksa s grafitom, prikazano sljedećom reakcijom:



gdje su A, C i D grafit, donor i akceptor, redom. [1]

U reakcijama prijenosa naboja između grafita i donora ili akceptora, slojevita struktura grafita igra vrlo važnu ulogu; skupine donora i akceptora ulaze između slojeva grafita, a daljnjim napredovanjem reakcije povećava se razmak između susjednih slojeva i smanjuju interakcije slojeva. Građevna jedinica grafita je grafen, ekstrem u kondenziranim aromatskim ugljikovodicima s beskonačnom površinom ravnine, gdje beskonačni broj šesterokutnih prstenova tvori kruti ravni list.

U grafenskom listu,  $\pi$ -elektroni formiraju dvodimenzionalnu elektronsku strukturu, kod koje vrh najviše zaposjednute molekulske orbitale (HOMO) dodiruje kod Fermijeva nivoa dno najniže molekulske orbitale koja nije popunjena (LUMO) te je na taj način stvoren poluvodički materijal bez energetskog procjepa između valentne i vodljive vrpce.



Slika 2.2. Vodljiva i valentna vrpca se dodiruju takozvanoj u Brillouinovoj zoni.

Grafen pokazuje mnogo zanimljivih svojstava, uključujući veliku pokretljivost nositelja naboja, visoku vlačnu čvrstoću (130 GPa) [2] i ekstremno visoku toplinsku provodnost. Ta fascinantna svojstva učinila su grafen pogodnim za mnoge tehnološke primjene kao što su: elektronika koja se zasniva na grafenu, te kompozitni materijali, za pohranu i pretvorbu energije. Navedene primjene zahtijevaju masivnu proizvodnju visoko kvalitetnog grafena te su stoga razvijene različite metode dobivanja grafena.

Grafenov oksid (GO) je jedinstveni materijal koji se može gledati ako monomolekularni sloj grafita s raznim funkcionalnim skupinama koje sadrže kisik kao što su: epoksi, karbonilne, karboksilne i hidroksilne skupine. Kada se GO reducira odgovarajućim procesom, dobije se reducirani grafenov oksid (rGO) koji ima strukturu grafena, ali sadrži rezidualni kisik i ostale heteroatome kao i strukturne defekte. GO i rGO se koriste u nanokompozitnim materijalima, polimer kompozitnim materijalima, skladištenju energije, u biomedicinskoj primjeni i katalizi.

Grafitov oksid ima slojevitú strukturu sličnu strukturi grafita, ali ravnina ugljikovih atoma u grafitovom oksidu je ukrašena skupinama koje sadrže kisik, koje ne samo da povećavaju udaljenost između slojeva već i čine slojeve hidrofilnima. Ti oksidirani slojevi se mogu ultrazvučno razdvojiti u vodi. Ako tako razdvojeni slojevi sadrže samo jedan sloj ugljikovih atoma kao kod grafena tada se ti slojevi nazivaju grafenov oksid (GO). Znači, GO je materijal čiji je sloj debljine jednog atoma i sadrži ugljikove, vodikove i kisikove atome. Može se dispergirati u vodi i lako se obrađuje. GO se može u većoj ili manjoj mjeri reducirati u slojeve nalik grafenu, uklanjanjem skupina koje sadrže kisik i oporavkom konjugirane strukture.

Dvije su bitne karakteristike GO:

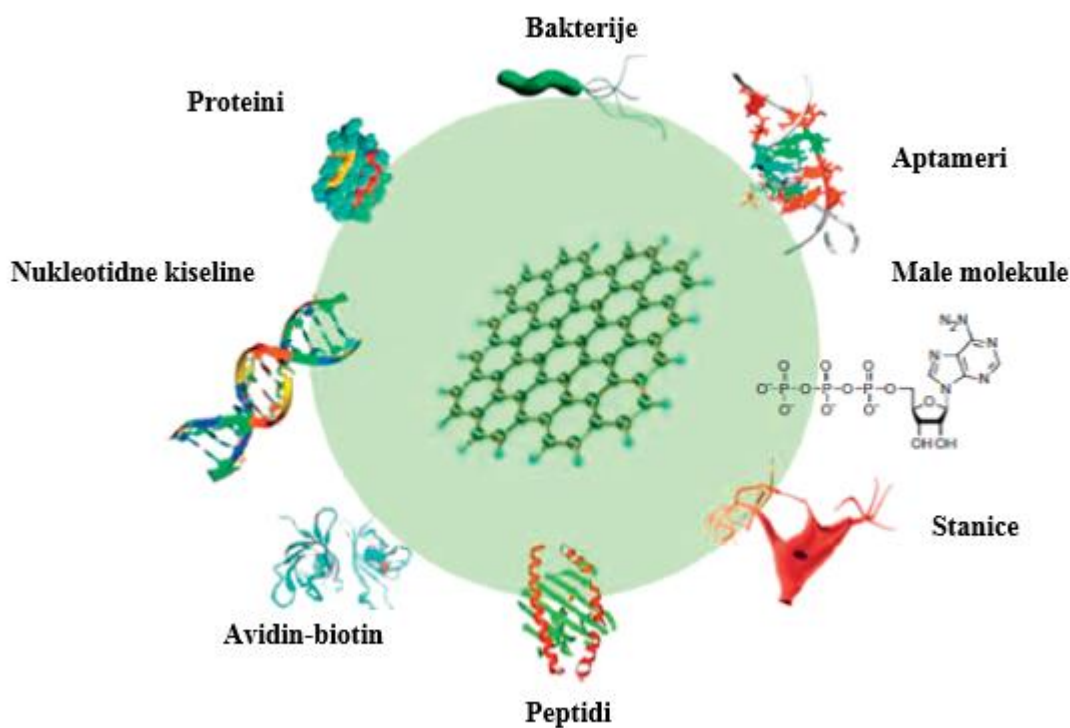
- može se dobiti korištenjem jeftinog grafita kao sirovine i korištenjem isplativih kemijskih metoda s visokim iskorištenjem,
- visoko je hidrofilan, može formirati stabilne vodene koloide i time olakšati slaganje makroskopskih struktura jednostavnim i jeftinim procesima.

### **2.2.1. Površinska funkcionalizacija GO i rGO**

Postoje načini na koje se GO i rGO mogu funkcionalizirati za različite primjene. Tretiranjem rGO-a različitim kemikalijama ili pak stvaranjem novih komponenti kombinirajući rGO s

drugim 2D materijalima moguće je promjeniti svojstva materijala kako bi najbolje odgovarali primjeni.

Kovalentna i nekovalentna funkcionalizacija su dva pristupa koja se najčešće koriste. Kod kovalentne funkcionalizacije kisikove funkcionalne skupine na površini GO, uključujući skupine karboksilne kiseline na rubu i plošno orijentirane epoksi/hidroksilne skupine, mogu se koristiti za površinsku funkcionalizaciju GO. GO se tretira organskim izocijanatima kako bi se dobio niz kemijski modificiranih GO. Tretman izocijanatima smanjuje hidrofilnost GO tako što stvara amide i karbamatne estere od karboksilnih i hidroksilnih skupina koje se nalaze na GO. Izocijanidom modificirani GO lako formira stabilne suspenzije u polarnim aprotičnim otapalima, dajući potpuno razdvojene listove grafena debljine od oko 1 nm. Također, ova suspenzija omogućuje miješanje GO listova s različitim polimerima, pružajući nove sintetske putove za pripremu grafen-polimer nanokompozita. Štoviše, modificirani GO u suspenziji bi se mogao kemijski reducirati u prisustvu polimera i time povećati električnu vodljivost nanokompozita.



Slika 2.3. Funkcionalizacija grafena i njegovih derivata [3]

Slika 2.3. prikazuje da se grafen i njegovi derivati mogu funkcionalizirati s avidin-biotinom, proteinima, aptamerima, malim molekulama, bakterijama i stanicama kroz fizikalnu adsorpciju ili kemijsku konjugaciju. Funkcionalizirani grafen biosustavi s jedinstvenim svojstvima koriste se i za izradu biosenzora.

### 2.2.2. Svojstva GO i rGO

Jedna od prednosti GO je sposobnost stvaranja vodenih suspenzija kao i suspenzija u drugim organskim otapalima, i matricama. To je vrlo bitno svojstvo pri miješanju GO s keramičkim ili polimernim matricama kao bi se poboljšala njihova električna i mehanička svojstva. Međutim, kada se govori o električnoj vodljivosti, GO se vrlo često opisuje kao izolator zbog narušene  $sp^2$  elektronske strukture. Kako bi se njegova heksagonalna struktura oporavila, a time i električna vodljivost, mora se provesti proces redukcije GO. Uklanjanjem velikog dijela kisikovih skupina nastaje rGO. rGO puno teže stvara suspeznije zbog tendencije stvaranja aglomerata. Funkcionalizacija GO može značajno promjeniti svojstva GO. Rezultirajuća kemijska modifikacija može potencijalno postati puno prilagodljivija mnogim primjenama. Puno je načina kojima se GO može funkcionalizirati, ovisno o željenoj upotrebi. Za optoelektroniku, biouređaje ili materijale koji se koriste u uređajima za dostavu lijekova, moguće je uvesti amino skupine iz organske kovalentne funkcionalizacije grafena kako bi se povećala disperzibilnost kemijski modificiranog grafena u organskim otapalima.

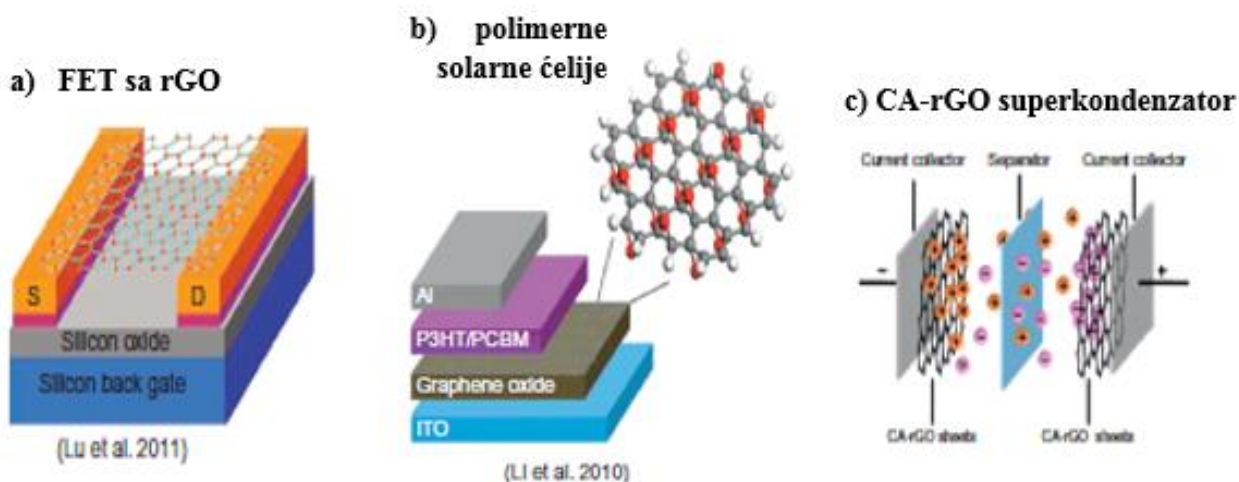
Kako bi GO bio koristan kao posrednik u stvaranju monosloja ili nekoliko slojeva grafenskih listova, jako je bitno razviti okidacijske i redukcijske procese koji će biti u mogućnosti odvojiti individualne ugljikove slojeve i izolirati ih bez da modificiraju njihovu strukturu. Iako se za sada kemijska redukcija grafen oksida čini kao najpogodnija metoda masovne proizvodnje grafena, znanstvenici još nisu uspjeli u proizvodnji velike količine grafena koji će biti jednake kvalitete kao grafen dobiven mehaničkim raslojavanjem. Kada se ovaj problem prevlada, možemo očekivati korištenje grafena za komercijalne i industrijske svrhe.



### 2.2.3. Upotreba GO i rGO

#### GO/rGO u elektroničkim uređajima

Nekoliko elektroničkih uređaja su izrađeni koristeći GO kao početni materijal barem jedne od komponenti. [4] Jedan takav uređaj koji se temelji na grafenu je tranzistor s efektom polja (FET), (eng. “field effect transistor”). FET-ovi koji sadrže rGO koriste se za kemijske senzore i biosenzore. Ovi koji koriste rGO kao poluvodič našli su primjenu u biosenzorima za detekciju hormona, avidina i DNK. Jedno veliko područje gdje se može očekivati upotreba GO je proizvodnja transparentnih vodljivih filmova koji bi se mogli deponirati na bilo koju podlogu. Takvo premazivanje bi se moglo koristiti za fleksibilnu elektroniku, solarne ćelije, kemijske senzore i „touch screen“ uređaje. Transparentne GO/rGO elektrode se koriste kao slojevi za transport šupljina u polimernim solarnim ćelijama i LED-u. Na slici 2.42 su prikazani razni elektronički uređaji koji koriste rGO [3].



Slika 2.4. Elektronički uređaji koji sadrže GO i rGO

#### GO/rGO u uređajima za skladištenje energije

GO i rGO imaju ekstremno veliku specifičnu površinu pa se istražuje njihovo korištenje kao elektrodni materijali u galvanskim člancima i dvoslojnim kondenzatorima kao i u solarnim ćelijama. Njihova sposobnost skladištenja vodika možda će se u budućnosti pokazati vrlo korisnim za skladištenje vodikovih goriva u hibridnim automobilima. Nanokompoziti GO/rGO

također se mogu koristiti za visoko-kapacitativno skladištenje energije u litij-ionskim galvanskim člancima. U ovom slučaju, nanočestice električno izolirajućeg metalnog oksida se adsorbiraju na rGO kao bi se povećao specifični kapacitet tih metala u galvanskim člancima. [4]

### **GO/rGO kao biosenzori**

GO/rGO je fluorescentni materijal koji se može koristiti za biosenzorske primjene, za ranu detekciju bolesti, čak i pomagati u otkrivanju i razvoju lijekova za rak i detektiranju biološki relevantnih molekula. GO je uspješno korišten u biodetektorima koji se temelje na fluorescenciji za detekciju DNK i proteina te u biosenzorima koji koriste FRET (eng. “fluorescence resonance energy transfer”) efekt. GO koji je funkcionaliziran s folnom kiselinom može detektirati rak dojke i rak grlića maternice. [3]

GO je našao svoju primjenu i u području biomedicine, točnije u uređajima za dostavljanje lijekova, kao u tehnologiji pročišćavanja voda.

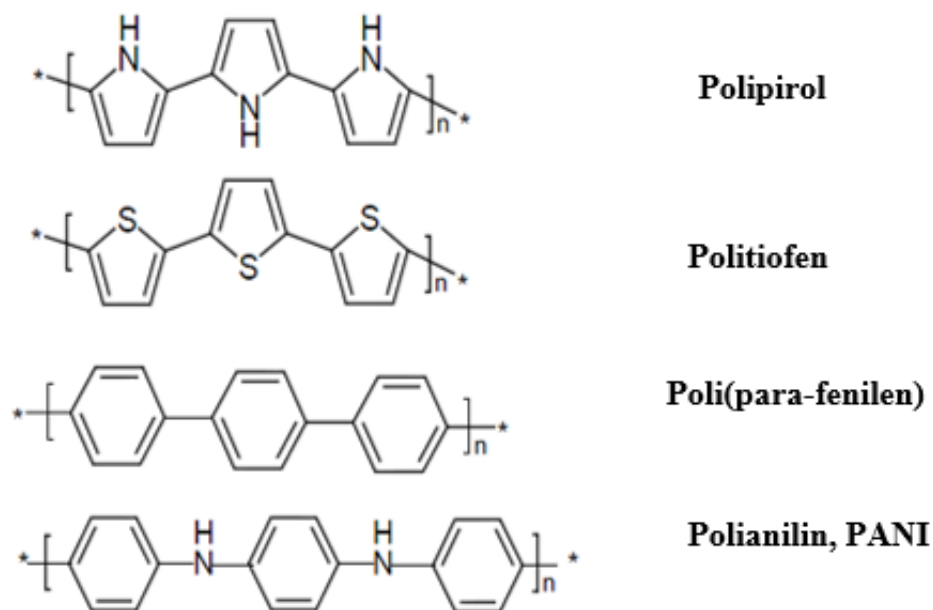
## 2.3. Vodljivi polimeri

U današnje su vrijeme polimerne znanosti vrlo atraktivne zbog jedinstvenih svojstava polimera kao što su: struktura materijala, mehanička svojstva, niska cijena proizvodnje i druge prednosti.

Vodljivi polimeri, kao što su polianilin, polipirol, politiofen i njihovi derivati, su klasa polimera koja sadrži rezonantnu strukturu s puno  $sp^2$  ugljikovih atoma koji dopuštaju transport nositelja naboja [5]. Razvoj vodljivih polimera nije privlačilo značajnu pažnju znanstvenika sve do sredine 1970-ih, iako se za njih znalo puno prije. 1973. godine Waltaka otkrio je da konjugirani poli(sumpor nitrid) (PSN) može provoditi struju. Dvije godine kasnije Street i Suter su otkrili supervodljivu prirodu PSN-a pri niskim temperaturama [3].

Polimer koji je privukao najviše pažnje u ranom razvoju vodljivih polimera je poliacetilen (PA), polimer s konjugiranim, izmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama. 1977. godine MacDiarmid, Heeger, Shirakawa i kolege su revolucionizirali razvoj električki-vodljivih polimera sintezom PA-a kao najjednostavnijeg konjugiranog polimera. Otkrili su da dopiranjem PA-a jodom pri sobnoj temperaturi dolazi do ogromnog skoka vodljivosti PA-a. S otkrićem vodljivih polimera počelo je intenzivno razdoblje teoretskog i eksperimentalnog istraživanja. Rad navedena tri znanstvenika je prepoznat i nagrađen 2000. godine Nobelovom nagradom za kemiju.

Neki od najčešće proučavanijih organskih polimera prikazani su na slici 2.5.



Slika 2.5. Najčešće proučavaniji organski polimeri

Izolatorska svojstva polimera su vrlo važna svojstva sintetskih polimera. Kod skupine vodljivih polimera javlja se prijelaz od izolatora do vodiča prilikom dopiranja sa slabim oksidansima ili reducensima. Prilikom sinteze konjugiranih polimera moguće je, s jednostavnošću i niskom cijenom pripreme i izrade, kombinirati električna svojstva poluvodiča i metala. Fleksibilnost, gustoća i kemijska inertnost, nelinearno optičko ponašanje i izuzetna mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća i otpornost pri teškim uvjetima još su neke od prednosti vodljivih polimera.

### 2.3.1. Vrpčasta teorija čvrstog stanja

Vodljivi polimeri su velike konjugirane molekule koje imaju naizmjenične jednostruke i dvostruke veze uzduž polimernog lanca. U takvom molekulama elektroni imaju mogućnosti

pomicanja s jednog kraja polimera na drugi kraj kroz sustav  $\pi$ -orbitala. Vrpčasta teorija čvrstog stanja objašnjava mehanizme vodljivosti vodljivih polimera.

Prvi veliki uspjeh kvantne teorije je bilo objašnjenje atomskog spektra. Kvantna mehanika predstavila je vrlo važan koncept koji objašnjava da se atomi mogu pojaviti u samo jako dobro definiranim energetske stanjima te da su ta stanja za izolirane atome vrlo oštra.

U krutinama, atomi se ne mogu gledati kao odvojene jedinice, jer su u neposrednoj blizini jedan drugome i kemijski su vezani s najbližim susjedom.

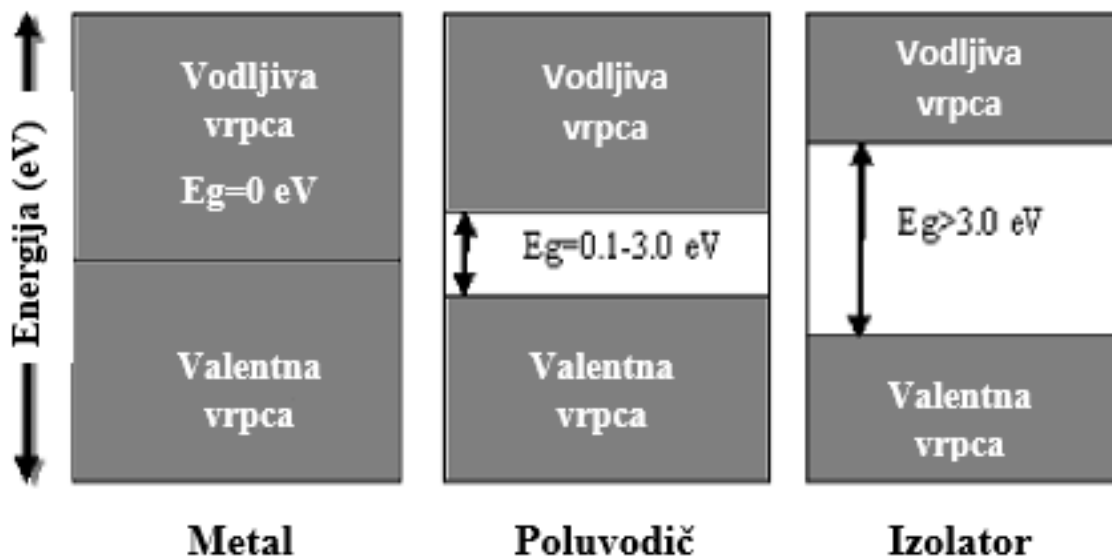
Energetska vrpca koja je rezultat veznih orbitala molekule se naziva valentna vrpca (eng. valence band, VB), dok vodljiva vrpca (eng. conduction band, CB) nastaje spajanjem protuveznih molekulskih orbitala. Elektronsko stanje najviše energije unutar valentne vrpce predstavlja najvišu popunjenu molekulska orbitalu („highest occupied molecular orbital“, HOMO), a elektronsko stanje najniže energije unutar vodljive vrpce predstavlja najnižu nepopunjenu molekulska orbitalu („lowest unoccupied molecular orbital“, LUMO). Područje između te dvije vrpce se naziva zabranjena zona ili energijski procijep ( $E_g$ ). Elektroni se ne mogu nalaziti unutar raspona energija zabranjene zone. Najviši popunjeni energetski nivo u čvrstim tvarima pri temperaturi apsolutne nule naziva se Fermijev nivo

Kako bi došlo do formiranja delokaliziranih elektronskih stanja, elektronska struktura vodljivih polimera mora biti konjugirana. Delokalizacija elektronskih stanja se temelji na rezonantno stabiliziranoj strukturi polimera. Veličina zabranjene zone ovisi o stupnju delokalizacije.

Veličina zabranjene zone će utvrditi da li je vodljivi polimer metal, poluvodič ili izolator.

Kod metala nema raspona energija koje su nedostupne elektronima, što znači da je zabranjena zona u vodičima jednaka nuli  $E_g = 0$ . Metalima se vodljiva i valentna vrpca preklapaju i time elektron može bez teškoća preći u vodljivu vrpcu. Izolatori imaju zabranjenu zonu koja je veća od 3 eV, energijski procijep između valentne i vodljive vrpce je prevelik i elektron nije u mogućnosti kod sobne temperature skočiti i odvojiti se od atoma kako bi dosegao vodljivu vrpcu. Posljedično, izolatori su jako slabi vodiči pri sobnoj temperaturi. Posljedično, izolatori su jako slabi vodiči pri sobnoj temperaturi. Izolatori se mogu definirati kao materijali u kojima je valentna vrpca potpuno popunjena elektronima, ali je energija zabranjene zone između valentne i vodljive vrpce prevelika za skok valentnih elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu pri

sobnoj temperaturi. Razlika u visini zabranjene zone za izolatre, poluvodiče i vodiče prikazana je na slici 2.6.



Slika 2.6. Dijagram energetske vrpce

### 2.3.2. Električna svojstva poluvodiča

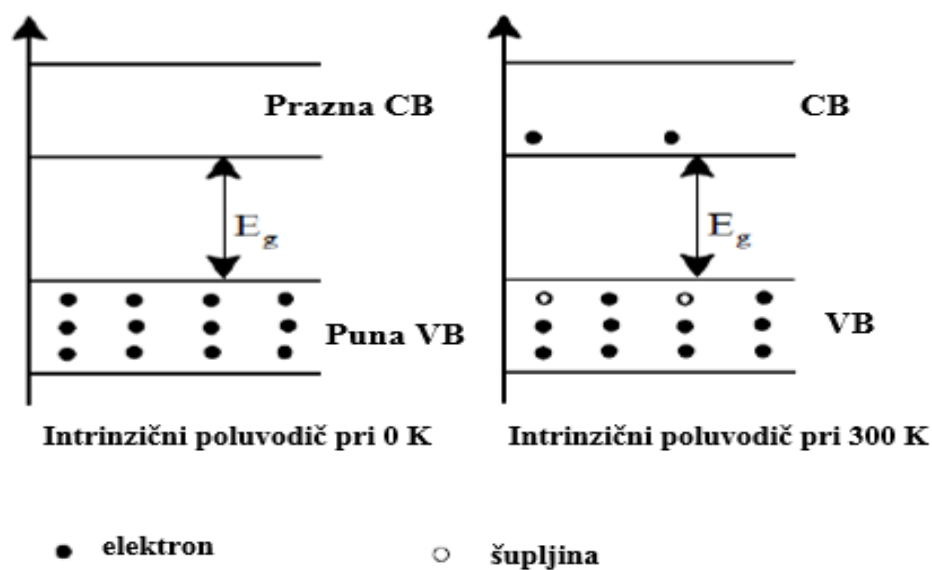
Dva su moguća načina koja omogućuju materijalu da postane vodič. U prvom slučaju kada valentna vrpca nije potpuno popunjena, elektron može povisiti svoju energiju na viši nivo unutar valentne vrpce i tako se odvojiti od atoma. Energija zabranjene zone u poluvodičkim materijalima iznosi  $E_g = 0.1 - 3 \text{ eV}$ . Nekoliko je metoda, kao što su termalna ili fotokemijska pobuda, koje se mogu koristiti za izbijanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpca. Kad ti elektroni pređu u vodljivu vrpca, oni pridonose električnoj vodljivosti. Osim toga, šupljine koje nastanu u valentnoj vrpci, skokom elektrona u vodljivu vrpca, također doprinose električnoj vodljivosti. Stoga su električna svojstva intrinzičnih poluvodiča određena brojem elektrona u vodljivoj vrpci i brojem šupljina u valentnoj vrpci.

Druga metoda, poznata kao dopiranje, također se koristi za stvaranje električnog naboja (elektrona i šupljina). Konjugacija i delokalizacija u vodljivim polimerima određuje veličinu

energije zabranjene zone. Što je vodljivi polimer više konjugiran time je manja energija zabranjene zone.

### Električna svojstva intrinzičnih poluvodiča

Intrinzični poluvodič je poluvodič koji je dovoljno čist da preostale nečistoće neznatno utječu na električna svojstva. Posjeduje relativno malu energiju zabranjene zone. Zbog niske energije zabranjene zone, pri 300 K (tj. pri sobnoj temperaturi) elektroni se mogu lako pobuditi, a kao posljedica toga elektroni se podižu na višu energetska razinu, u vodljivu vrpcu. Slika 2.7. pokazuje vrpce kod intrinzičnih poluvodiča. S povećanjem temperature, više elektrona je termički ekscitirano u vodljivu vrpcu i time ostavljaju više šupljina u valentnoj vrpci.



Slika 2.7. Struktura vrpce kod intrinzičnog poluvodiča pri 0 K i 300 K

### Električna svojstva ekstrinzičnih poluvodiča

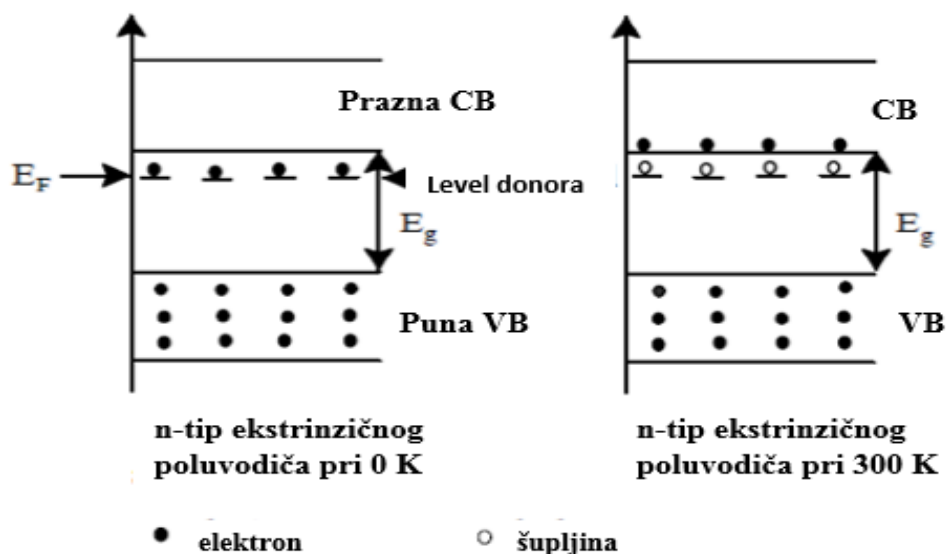
Poluvodički materijali koji su dopirani s nečistoćama kako bi se modificirao broj i tip prisutnih slobodnih nositelja naboja nazivaju se ekstrinzičnim poluvodičima. Nečistoće su poznate kao dopanti, a proces dodavanja nečistoća se naziva dopiranje. Dopanti su kategorizirani u dvije skupine, tj. oni mogu biti atomi donori ili atomi akceptori. Primjer elemenata donora su fosfor,

arsen i antimon, a tipični atomi akceptori u ekstrinzičnim poluvodicima su: bor, indij, galij i aluminij. Osim toga, u ekstrinzičnim poluvodičima postoje dva mehanizma vodljivosti.

Prvi mehanizam je kada atom akceptor dopiran s atomom donorom koji ima viši valentni broj. Za primjer, silicijev atom ima četiri valentna elektrona, od kojih je svaki kovalentno vezan za jedan od četiri elektrona susjednih atoma silicija. Ako se u kristalnu rešetku umjesto silicija ugradi atom s pet elektrona u valentnoj vrpici (npr. fosfor (P), arsen (As), antimon (Sb) ), tada će atom imati četiri kovalentne veze i jedan slobodni elektron. Slobodni elektron je slabo vezan za atom i može se lako pobuditi i preći iz valentine u vodljivu vrpcu. Pobuđivanje takvih slobodnih elektrona ne rezultira stvaranjem šupljina i u takvom materijalu broj elektrona daleko nadmašuje broj šupljina te koristi elektrone kao glavne nositelje naboja (slika 2.8.). Ovaj tip vodljivosti naziva se n-tip.

U drugom mehanizmu, koristi se atom akceptor koji ima niži valentni broj nego materijal koji se dopire, za primjer, u kristalnu rešetku silicija se umjesto njegova atoma može ugraditi trovalentni atom (npr. bor). Rezultat su tri kovalentne veze uobičajne u kristalnoj rešetki silicija i jedan nevezani elektron. Na taj način atom dopanda može prihvatiti elektron iz atoma vezanog u susjednu kovalentnu vezu za popunjavanje četvrte veze. Praznina koja nastaje stvara šupljinu za svaki elektron koji nedostaje iz veznog para. Glavni nositelji naboja u ovom slučaju su šupljine koje nastaju kada elektroni napuste valentnu vrpcu. Trovalentni dopant je okarakteriziran kao akceptor jer injektira mnoge šupljine koje su glavni nositelji naboja. Takvi materijali se zovu p-tip poluvodiči.





Slika 2.8. Struktura vrpce ekstrinzičnog poluvodiča n-tipa.

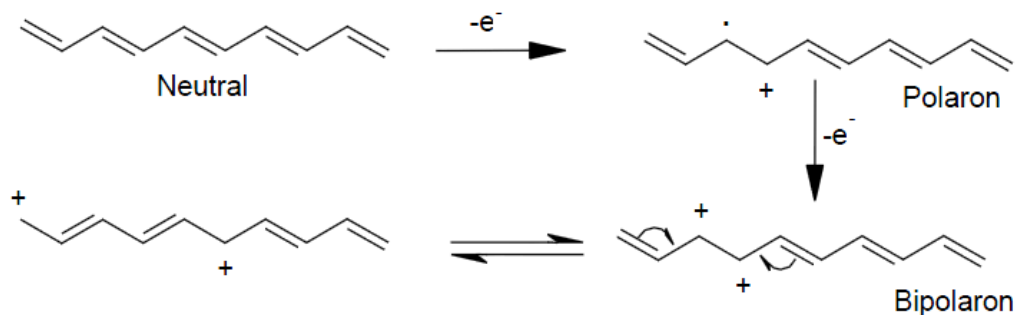
### 2.3.3. Mehanizam vodljivosti vodljivih polimera

Konjugirani polimeri su jedinstveni u tome što provode struju bez da imaju djelomično praznu ili djelomično punu vrpcu.

Prvotno se mislilo kako je povećavanje vodljivosti organskih polimera uslijed procesa dopiranja rezultat stvaranja nepopunjenih elektronskih vrpce. Pretpostavljalo se da prilikom p- i n-tipa dopiranja elektroni prelaze s vrha valentine vrpce u dno vodljive vrpce kao što je slučaj kod stvaranja nositelja naboja u dopiranim anorganskim poluvodičima. Ova pretpostavka je odbačena otkrićem da poliacetilen (PA), poliparafenilen (PPP) i polipirol (PP) pokazuju vodljivost koja nije samo povezana s nesparenim elektronima već i s nositeljima naboja koji nemaju spin. [6]

Kod organskih polimernih lanaca, može biti energetski povoljnije lokalizirati naboj koji se pojavljuje na lancu i imati oko naboja lokaliziranu distorziju rešetke. Taj proces izaziva prisutnost lokaliziranih elektronskih stanja unutar zabranjene zone. U slučaju oksidacije tj. uklanjanja elektrona s polimernog lanca, dolazi do stvaranja čestice koju fizičari nazivaju

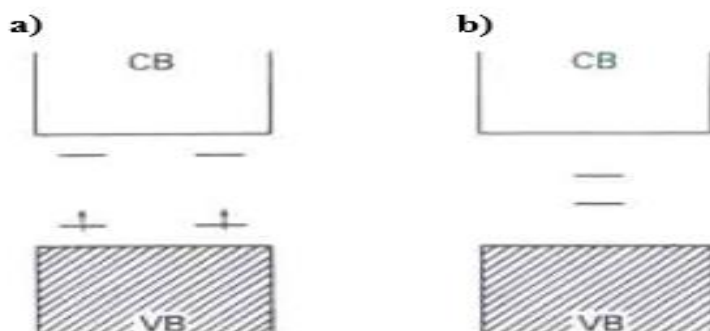
polaron (slika 2.9.). U kemijskoj terminologiji, polaron je radikal ion koji je povezan s deformacijom rešetke pri čemu nastaju lokalizirana elektronska stanja u zabranjenoj zoni.



Slika 2.9. Polaron i bipolaron stanja poliacetilena.

Zbog stvaranja polarona vodljiva vrpca i dalje ostaje prazna, a valentna puna te ne dolazi do drastičnog skoka u vodljivosti. Novonastali, djelomično okupirani elektronski nivo ostaje lokaliziran u zabranjenoj zoni.

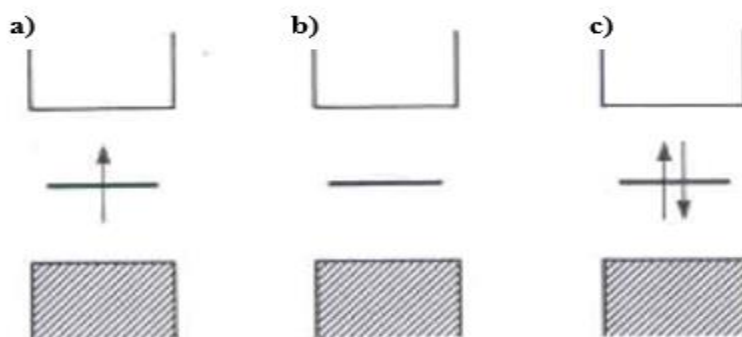
Daljnjom oksidacijom tj. uklanjanjem još jednog elektrona s polimernog lanca može doći do nastajanja još jednog polarona na nekoj drugoj poziciji u polimernom lancu. Druga, vjerojatnija opcija je uklanjanje elektrona sa već postojećeg polarona i time nastaje bipolaron (slika 2.9.), koji se definira kao par naboja (u slučaju oksidacije, dikationa) povezan sa snažnom deformacijom rešetke. Termodinamički gledano, jedan bipolaron je energetski stabilniji od dva polarona. Na slici 2.10. su prikazane strukture vrpce koje odgovaraju prisutnosti dvaju polarona i bipolarona.



Slika 2.10. Struktura vrpce polimera koji posjeduje a) dva polarona i b) jedan bipolaron.

Poliaceten je jedini poznati vodljivi polimer koji posjeduje degenerirano osnovno stanje, odnosno dvije strukture koje odgovaraju istoj ukupnoj energiji. Dvije strukture se razlikuju po izmjeni jednostrukih i dvostrukih veza između ugljikovih atoma. Zbog degeneracije, dva naboja koja čine bipolaron se mogu brzo odvojiti. Ovaj proces je povoljan jer ne dolazi do promjene ukupne energije sustava.

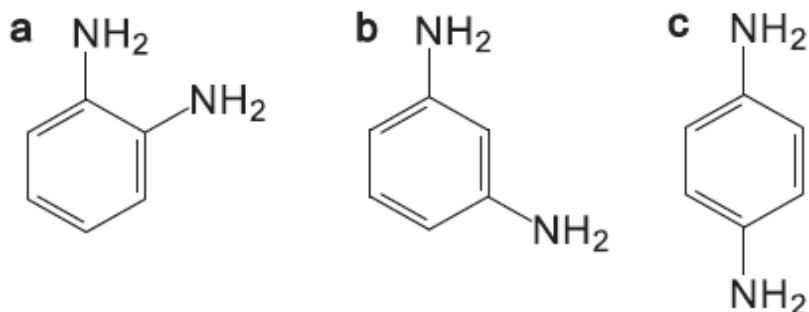
Prisustvo solitona stvara elektronske nivoe unutar zabranjene zone koji su djelomično zaposjednuti u slučaju neutralnog solitona i prazni u slučaju negativnog odnosno pozitivnog solitona. Neutralni soliton nastaje kada polimerni lanac sadrži neparan broj konjugiranih ugljika, ostavljajući tako nespareni  $\pi$  elektron i radikal koji odgovara solitonu.



Slika 2.11. Struktura vrpce polimera koji posjeduje a) neutralni, b) pozitivni i c) negativni soliton.

## 2.4. Fenilendiamini

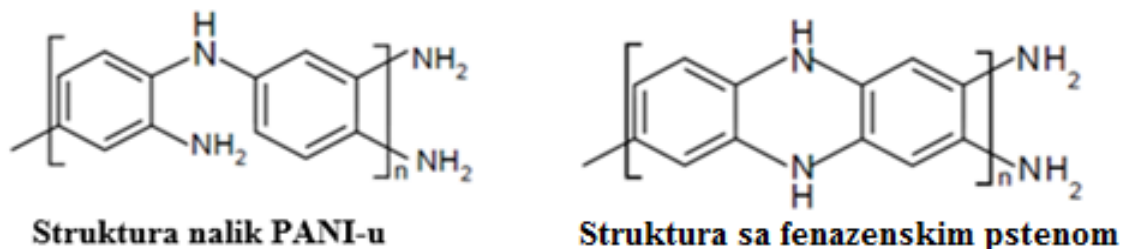
Fenilendiamini su skupina aromatskih amina koji imaju dvije -NH<sub>2</sub> skupine u *o*-, *m*-, ili *p*-položaju (slika 2.12.). Svi fenilendiamini se mogu polimerizirati oksidacijom monomernih jedinica.



Slika 2.12. Fenilendiamin baze: a) *orto*, b) *meta*, c) *para* izomer [2]

### 2.4.1. Poli(*o*-fenilendiamin)

Postoji nekoliko karakterističnih struktura poli(*o*-fenilendiamina). *o*-PDA je aromatski polimer koji sadrži ili fenazenske prstenove ili kinoksalinske ponavljajuće jedinice (slika 2.13.). Predložene strukture su slične strukturi polianilina (PANI) pri čemu pokazuju neobično visoku termičku stabilnost.

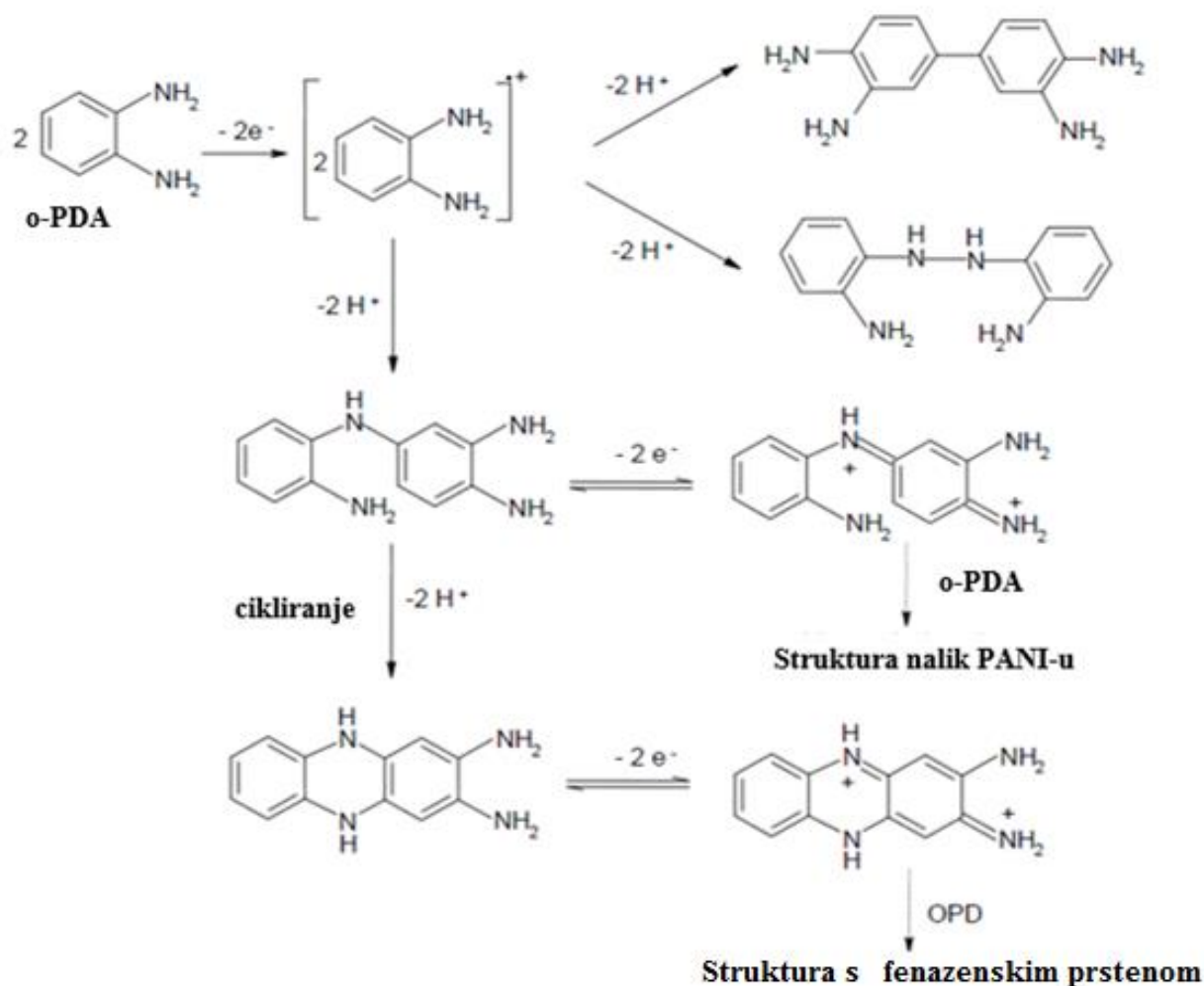


Slika 2.13. Moguće strukture poli(*o*-fenilendiamin)-a [1]

## 2.4.2. Elektrokemijska polimerizacija *o*-PDA

Prvi stupanj elektropolimerizacije *o*-PDA je oksidacija monomera do odgovarajućeg radikal-kationa, nakon čega dolazi do vezanja dvaju radikal kationa (glava-glava, glava-rep, rep-rep) dajući tri različita dimera koja se mogu dalje oksidirati. Dimeri nastali od rep-rep i glava-glava vezanja igraju manju ulogu. Glava-rep dimer *o*-fenilendiamina može biti uključen u dva konkurentna procesa prikazanih na slici 2.14.:

- danje radikalno vezanje koje dovodi do propagacije lanca i time formacije PANI-a
- unutarnjeg vezanja (cikliranja) koje dovodi do strukture nalik fenazenu



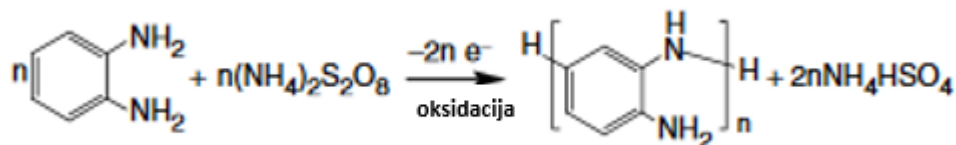
Slika 2.14. Mehanizam elektropolimerizacije *o*-PDA [1]

### 2.4.3. Kemijska polimerizacija *o*-PDA

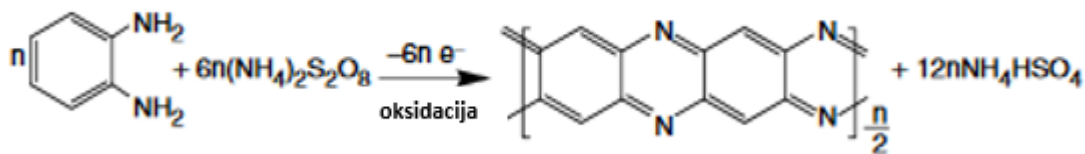
Kemijskim putem poli(*o*-fenilendiamin) se može dobiti korištenjem raznih oksidansa kao što su: amonijev persulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), željezo(III) klorid (FeCl<sub>3</sub>), željezo(III) sulfat (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), vodikov peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ili kalijev dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Oksidacija se provodi u kiseloj vodenoj otopini.

Među tri izomera fenilendiamina, *o*-PDA ima najniži oksidacijski potencijal tj. najvišu oksidativnu reaktivnost. *o*-PDA monomer bi se trebao najlakše oksidirati i formirati radikal-kation, ali zapravo homopolimerizacija *o*-PDA zahtjeva vrlo dobro definirane uvjete.

Tako polimer nalik fenazenu s visokim stupnjem polimerizacije se može formirati samo pri temperaturama polimerizacije preko 100 °C. Predložena su dva slučaja kemijske polimerizacije *o*-PDA. Dvo-elektronski proces oksidacije koji rezultira PANI strukturom (slika 2.15.) i drugi slučaj, proces oksidacije u kojem sudjeluje šest elektrona s produktom nalik fenazenu (slika 2.16.).



Slika 2.15. Dvo-elektrodna oksidacija *o*-PDA



Slika 2.16. Oksidativna polimerizacija *o*-PDA u kojoj sudjeluje šest elektrona

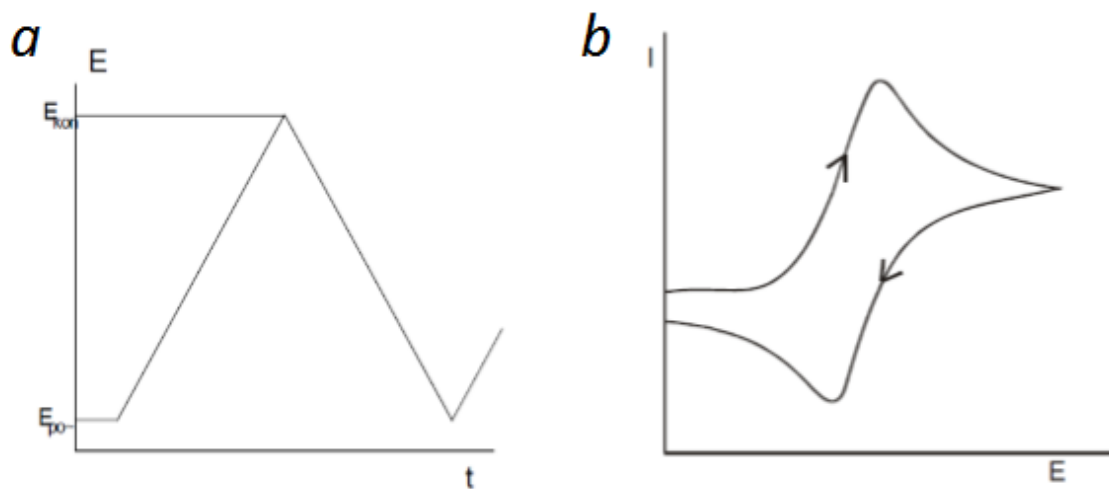
## 2.5. Metode ispitivanja

### 2.5.1. Ciklička voltametrija

Potenciometrijski eksperiment u kojem je narinut potencijal radne elektrode s konstantnom promjenom potencijala te u kojem se kao rezultat dobiva ovisnost struje o narinutom potencijalu naziva se voltametrija. Voltametrija se može primjeniti kako bi dobili analitičke (koncentracija), termodinamičke (elektrodne potencijale i vrijednosti konstanti) i kinetičke informacije o kemijskom sustavu u kojem redoks reakcije igraju ulogu.

U cikličkoj voltametriji (CV) potencijal radne elektrode se linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala,  $E_{\text{poč}}$ , do konačnog potencijala,  $E_{\text{kon}}$ , i natrag (Slika 2.17. a).

Mjerenjem se dobije ciklički voltamogram, graf s karakterističanim oblikom te katodnim i anodnim vrhom na kojem je prikazana ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode (I-E krivulja) ( Slika 2.17. b). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.



Slika 2.17. Signal a) pobude i b) odziva

Tipična elektrodna reakcija uključuje prijenos naboja između elektrode i vrsta u otopini.

Elektrodna reakcija najčešće uključuje niz koraka:

- difuzija reaktanata do površine elektrode (prijenos mase),

- prijenos naboja između elektrode i reaktanata koji se nalaze u blizini elektrode,
- difuzija produkata od elektrode prema masi otopine.

Ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve, koji međusobno utječu na oblik I-E krivulje, a to su:

- adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode
- kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja
- nastajanje nove faze na površini elektrode.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

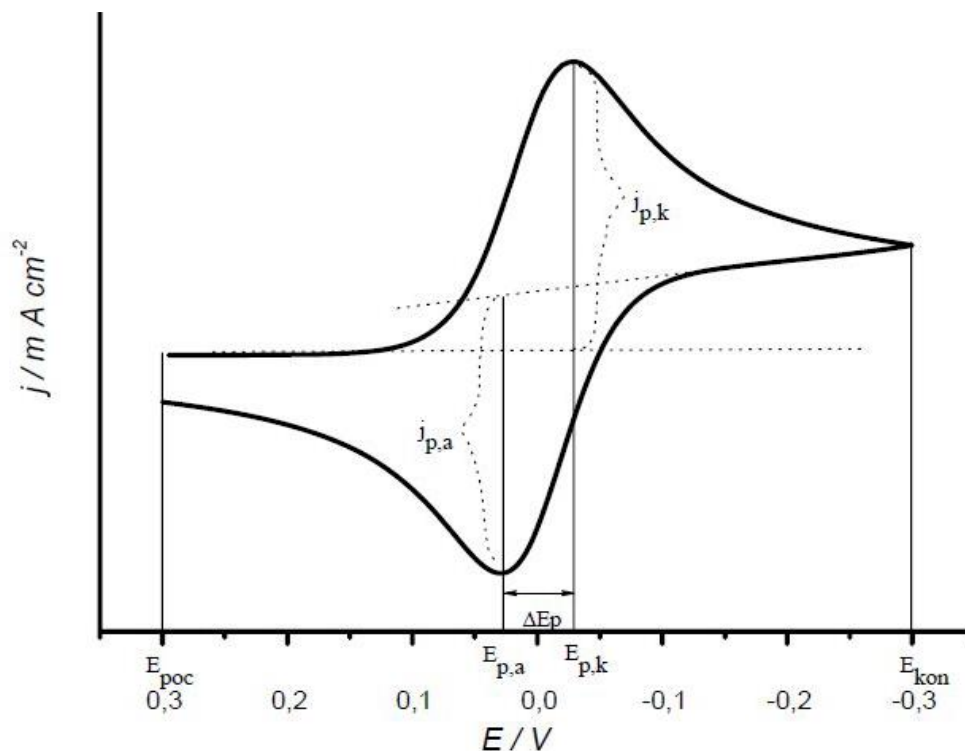
- prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom za reverzibilan proces. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku, te je riječ o ireverzibilnom procesu.
- za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam kvazireverzibilan proces.

### **Reverzibilne elektrokemijske reakcije**

Ako sustav prati Nernstovu jednadžbu tada je elektrodna reakcija termodinamički ili elektrokemijski reverzibilna. Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija (Slika 2.18.).







Slika 2.18. Ciklički voltamogram reverzibilne elektrodne reakcije

Uz uvjet da su obje vrste redoks-sustava (O i R) stabilne i topljive u korištenom otapalu, onda pri početnom potencijalu  $E_{poc}$  nema procesa oksidacije i kroz ćeliju teče samo osnovna struja. Ako linearna promjena potencijala započne brzinom  $v$ , tada potencijal elektrode, u bilo kojem trenutku ( $t$ ), dostigne amplitudu prikazanu jednadžbom:

$$E = E_{poc} \pm vt \quad (2.2.)$$

Povratna promjena potencijala u vremenu definirana je jednadžbom:

$$E = E_{poc} \pm v't \quad (2.3.)$$

gdje je  $v'$  obično iste vrijednosti kao i  $v$ .

Modificirana jednadžba uzima u obzir kapacitivni efekt na granici elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine te glasi:

$$E = E_{poc} - vt + R(i + i) \quad (2.4.)$$

Kod reverzibilne reakcije brzina prijelaza naboja je toliko brza da se koncentracije reaktanata i produkata pokoravaju Nernstovoj jednadžbi te će struja u slučaju takve reakcije ovisiti o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Struja u ćeliji je razlika između katodne i anodne struje procesa.

Kada se na radnu elektrodu dovede pozitivni potencijal dolazi do pozitiviranja elektrode nakon čega slijedi porast anodne struje zbog oksidacije reaktanata na površini elektrode.

Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima tada ima maksimalnu vrijednost. Daljnjom oksidacijom sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu, nova se količina doprema difuzijom iz mase otopine i difuzijski sloj se širi sve dublje u otopinu, koncentracijski gradijent se smanjuje što vodi do smanjenja struje.

Nakon postignutog konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , određen signalom pobude, radna elektroda se počinje negativirati. Na početku promjene potencijala još uvijek traje proces oksidacije jer potencijal elektrode je negativniji od standardnog elektrodnog potencijala. Ako se elektroda dalje negativira započinje proces redukcije i, za reverzibilni elektrodni proces, na površini radne elektrode uspostavlja se određeni omjer koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava prema potencijalu elektrode u skladu s Nernstovom jednadžbom za redoks-sustav. Negativiranjem dolazi do opadanja anodne struje i rasta katodne struje koja raste do određenog potencijala gdje postiže maksimalnu vrijednost nakon čega polako počinje opadati jer se iscrpljuje oksidirana vrsta iz otopine. Postepeno struja ćelije opada na vrijednosti osnovne struje.

U procesu kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste ( $E^\circ$ ), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

Standardni elektrodni potencijal je dan izrazom 2.5.:

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.5.)$$

Iz razlike potencijala vrhova možemo odrediti broj izmijenjenih elektrona u elektrodnoj reakciji prema jednadžbi:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 2,303 \frac{RT}{nF} \cong \frac{0,059}{n} \quad (2.6.)$$

pri čemu je  $\Delta E_p$  razlika između potencijala vrha redukcije i vrha oksidacije,  $R$  je opća plinska konstanta i iznosi  $R = 8.314\,472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T$  je apsolutna temperatura,  $n$  je broj izmijenjenih elektrona, a  $F$  je Faradeyeva konstanta i iznosi  $F = 9.648\,533\,99 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ . Pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  za redoks reakciju prijenosa  $n$  elektrona  $\Delta E_p$  iznosi  $0.0592/n \text{ V}$ , odnosno  $60 \text{ mV}$  za jedan elektron.

Struja vrha vala tj. struja odziva,  $I_p$ , proporcionalna je koncentraciji elektroaktivne vrste u otopini  $C$ , broju izmijenjenih elektrona  $n$ , površini elektrode  $A$  i čimbenicima koji određuju brzinu difuzije.

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.7.)$$

Gdje je:

- $i_p$  - strujni vrh (A),
- $n$  - stehiometrija elektrona,
- $A$  – površina elektrode ( $\text{cm}^2$ ),
- $D$  – difuzijski koeficijent ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),
- $C$  – koncentracija ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),
- $v$  – brzina promjene potencijala ( $\text{V}/\text{s}$ ).

Omjer visina katodnog i anodnog vala, za reverzibilni elektrodni proces, nije ovisan o brzini promjene potencijala ( $v$ ). Ako omjer struja katodnog i anodnog vala odstupa od jedinice tada elektrodni proces nije reverzibilan odnosno struju vrha određuju kinetički parametri elektrodne reakcije.

Kriteriji reverzibilnosti pri mjerenjima uz primjenu cikličke voltametrije za redoks procese pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :

- $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = \frac{59}{n} \text{ mV}$

- $E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} \text{ mV}$
- $\frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} = 1$
- $I_p \propto \nu^{1/2}$
- $E_p$  neovisan o  $\nu$  (brzini promjene potencijala).

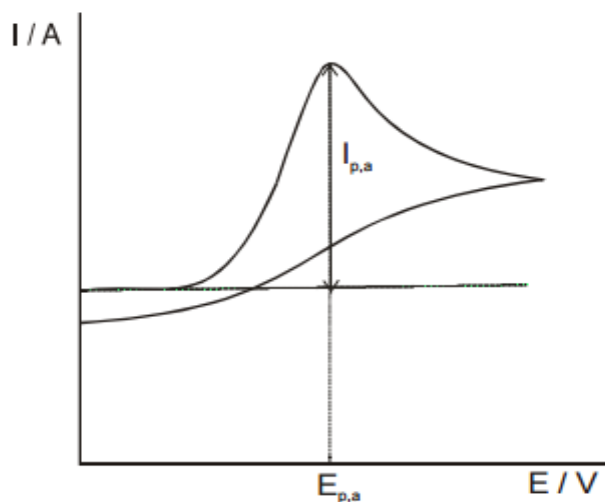
### Ireverzibilne elektrokemijske reakcije

Kod ireverzibilnih elektrokemijskih reakcija promjenom potencijala elektrode ne dolazi do promjene omjera koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava prema Nernstovoj jednadžbi.

Za ireverzibilnu elektrodnu reakciju redukcije:



nema povratne reakcije redukcije produkta nastalog oksidacijom.



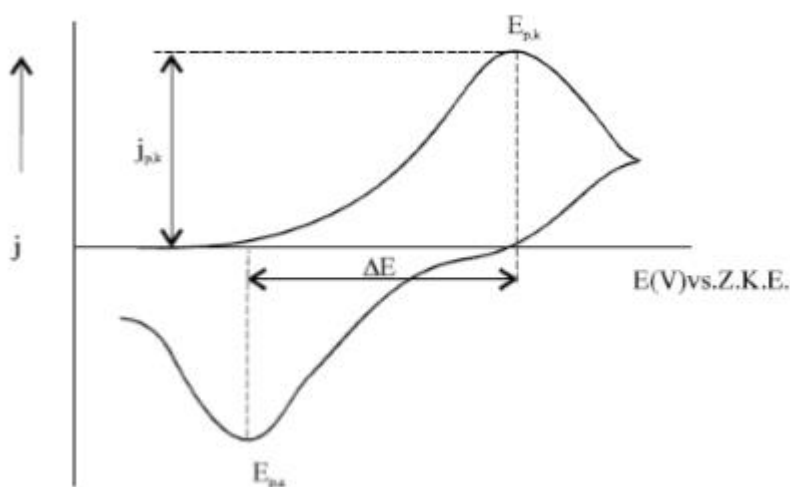
Slika 2.19. Ciklički voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije

Konstanta brzine prijenosa elektrona elektrokemijske ireverzibilne reakcije je vrlo mala te zbog toga reakcija oksidacije reaktanata započinje kod pozitivnijih potencijala od standardnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste.

Struja ćelije ireverzibilnog procesa ovisi o koncentraciji reaktanata i kinetičkim parametrima elektrodne reakcije ( $k^\circ$  i koeficijentu prijelaza  $\alpha$ ).

### Kvazi-reverzibilne elektrokemijske reakcije

U kvazireverzibilnoj reakciji redukcije, struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik vala ovisi o koeficijentu prijelaza ( $\alpha$ ), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije ( $k^\circ$ ), brzini promjene potencijala ( $v$ ), i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks - sustava.



Slika 2.20. Ciklički voltamogram za kvazireverzibilni proces

Kao i u slučaju reverzibilnog i ireverzibilnog vala struja kvazireverzibilnog vala je izravno proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste, ali kod kvazireverzibilnog vala ovisnost struje o promjeni potencijala pobude je mnogo složenija.

Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa, ima i katodni i anodni val, kao što je prikazano slikom 2.20. Razlika između potencijala vrha katodnog i anodnog vala veća je od razlike za reverzibilni proces, i ovisi o brzini pomaka potencijala pobude.

Kriteriji za kvazi-reverzibilne redoks procese pri mjerenjima uz primjenu cikličke voltametrije:

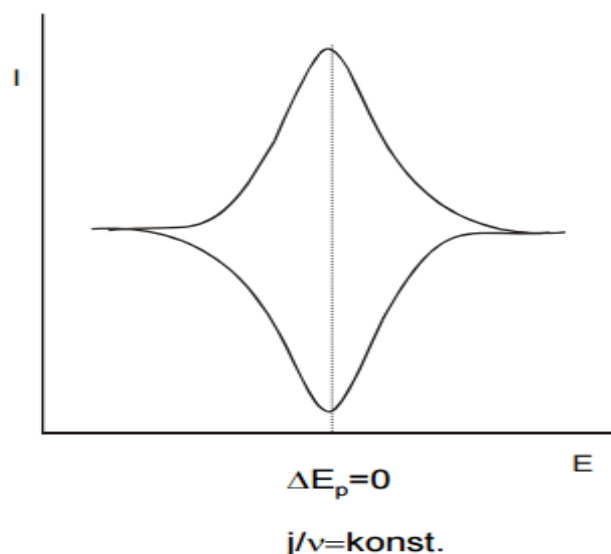
- $I_p$  se povećava s  $v^{1/2}$ , a nije proporcionalan struji vrha vala
- $\frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} = 1$

- $\Delta E_p$  je veći od  $\frac{59}{n}$  mV i raste s povećanjem  $v$
- $E_{p,k}$  se pomiče prema negativnim potencijalima kada se povećava  $v$ .

### Utjecaj adsorpcije

Adsorpcija može utjecati na voltametrijski odziv jer se vezanjem čestica na cijeloj ili pak dijelu površine radne elektrode stvara monomolekularni sloj.

Ciklička voltimetrija upotrebljava se i za proučavanje adsorbiranih tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva (najčešće polimernih). Rezultirajući ciklički voltamogram predstavlja “površinski val” prikazan je na slici 2.21. Karakteristika površinskih reakcija je da visina strujnog vrha ovisi linearno o brzini promjene potencijala,  $v$ , te da su potencijali strujnih vrhova, kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma, identični za idealni slučaj, tj. brzi prijenos elektrona a  $\Delta E_p = 0$ . U slučaju sporog prijenosa naboja u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s  $\Delta E_p > 0$ .



Slika 2.21. Ciklički voltamogram koji je rezultat karakterizacije mono- i višemolekularnih slojeva

U slučaju tankih polimernih filmova na elektrodi velika brzina prijenosa naboja unutar polimera i na granici faza je velika tako da je dobiven reverzibilni odziv.

## 2.5.2. Elektrokemijska kvarc kristalna mikrovaga

Elektrokemijska kvarc kristalna mikrovaga (eng. Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) tradicionalno je ime ove tehnike, međutim precizniji je naziv elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga budući da se pomoću nje mogu detektirati promjene mase od 1 ng na površini elektrode.

Metoda se temelji na obrnutom piezoelektričnom efektu do kojeg dolazi prilikom primjene izmjenične električne struje na elektrode između kojih se nalazi tanka pločica piezoelektričnog materijala. Taj materijal je najčešće kristal kvarca, ali se mogu koristiti i drugi materijali. U kristalnoj rešetki se javlja mehaničko titranje, koje je stabilno samo kod prirodne rezonantne frekvencije kristala kvarca. Kod te frekvencije, impedancija prema naponu pobude je mala. Ukoliko je na kristal spojen povratni signal, tada se može odrediti rezonantna frekvencija.

Uranjanjem radne elektrode (tanki metalni film naparen na jednu stranu tanke pločice kristala kvarca) u otopinu elektrolita dolazi do promjene mase radne elektrode što je posljedica procesa koji se odvijaju na površini elektrode.

Svaka promjena mase povezana s radnom elektrodom ima za posljedicu promjenu frekvencije oscilacije kristala kvarca. Izmjerena frekvencija radne elektrode uspoređuje se sa standardnom frekvencijom kristala kvarca, frekvencija radne elektrode kristala kvarca se oduzima od standardne frekvencije kristala. Dobivena razlika frekvencija potom se pretvara u analogni napon korištenjem frekvencijsko-naponskog pretvornika i mjeri se korištenjem 16 - bitnog analog/digital pretvornika (ADC).

Nanošenjem sloja metala odnosno druge materije na površinu pločice kristala dolazi do promjene rezonantne frekvencije pločice. Povećanjem mase na pločici kristala smanjuje se rezonantna frekvencija. Promjena u rezonantnoj frekvenciji prema promjeni mase iskazuje Sauerbreyova jednadžba:

$$\Delta f = -2f_0^2(\rho_q \mu_q)^{-1}\Delta m \quad (2.9.)$$

gdje je  $C_f$  osjetljivost vage, a  $A$  površina elektrode.

Osjetljivost vage ovisi o frekvenciji kristala kvarca prije promjene mase,  $f_0$ , gustoći kavrca,  $\rho_q$  i modulu smičnosti kvarca,  $\mu_q$ :

$$C_f = \frac{2f_0^2}{(\rho_q \mu_q)^{1/2}} \quad (2.10.)$$

Osnovna frekvencija kristala kvarca ovisi o debljini kristala kvarca, što je kristal tanji, to je frekvencija veća. Sauerbreyova jednadžba pretpostavlja promjenu frekvencije rezonancije zbog jednolično nanesenoga sloja drugog materijala na površinu kristala, čime se zapravo povećava debljina kristala. Masu je potrebno nanijeti jednoliko na elektrodu, kako bi mjerenje bilo dobro provedeno. Prilikom stavljanja kristala sa zraka u otopinu, dolazi do promjene frekvencije, koja se opisuje sljedećom jednadžbom:

$$\Delta f = -f_0^{2/3} (\eta_L / \rho_L / \pi \mu_q \rho_q)^{1/2} \quad (2.11.)$$

gdje su  $\eta_L$  i  $\rho_L$  viskoznost i gustoća tekućine.

EQCM je metoda prikladna za istraživanje fenomena koji se događaju na granici faza čvrsto/tekuće, što joj omogućava pratiti nanogramske promjene mase na površini elektrode što pruža mogućnost simultano i in situ određivanja promjena u masi, a samim time i vrlo široki raspon primjene.

EQCM tehnika se upotrebljava:

- za proučavanje elektrosorpcije, elektropolimerizacije, nastajanja samoorganizirajućih slojeva, strukturiranja nanoslojeva,
- za proučavanje adsorpcije različitih tvari i adsorpcije biomolekula općenito,
- za analitička, kinetička i mehanistička proučavanja elektrokemijskih procesa koji uključuju procese prijenosa mase kroz granicu faza čvrsto/tekuće ili promjene u viskoznosti,
- za istraživanje procesa na membranama i akumulatorima, galvanskim člancima, istraživanje zaštite od korozije / zaštitni filmovi i elektrokemijske depozicije i sl.



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije i otopine

Pri izradi ovog rada korištene su slijedeće kemikalije:

Naziv kemikalije	Proizvođač	Čistoća
Grafit	SIGMA ALDRICH	65 %
Kalijev klorat (KClO <sub>3</sub> )	ACROS ORGANICS	99 %
Sumporna kiselina (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	LACHNER	95-98 %
Klorovodična kiselina (HCl)	CARLO ERBA REAGENTS	37 %
Perklorna kiselina (HClO <sub>4</sub> )	KEMIKA	60 %
Dušična kiselina (HNO <sub>3</sub> )	SIGMA ALDRICH	>65 %
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	LACHNER	99,9 %
Pufer pH=4 (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	LGG Labwere	/
Pufer pH=5 (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	KEMIKA	/
<i>o</i> -PDA	MERCK	≥ 99 %
1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbodiimid (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sup>3</sup> ) (EDC)	SIGMA ALDRICH	65%
N-hidroksisukcinimid (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ) (NHS)	SIGMA ALDRICH	65 %
Redestilirana H <sub>2</sub> O	/	/

Sve otopine priređene su iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

Koncentracije pripremljenih otopina:

- 1M i 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 1M HCl

#### 3.2. Sinteza grafenova oksida

Osnovni dijelovi aparature:

- Troglava tikvica
- Termometar
- Magnetna mješalica

- Büchner-ov lijevak
- Vodena sisaljka
- Filter papir

Grafitov oksid je pripremljen i očišćen prema Hofmann-ovoj metodi. U tikvicu je dodano 9 mL dušične kiseline (65%), 17.5 mL sumporne kiseline (95-98%) i 1 g grafita uz miješanje da se osigura homogena smjesa. Smjesa je stavljena u reakcijsku tikvicu koje je stavljena u vodenu kupelj i držana na temperaturi ispod 5 °C. Zatim se polagano u smjesu dodavalo 11g kalijeva klorata kroz 30 min kako bi se izbjeglo povećanje temperature. Nakon potpunog otapanja kalijeva klorata reakcijska tikvica se zabrtvila i ostavila miješati slijedećih 96 sati na sobnoj temperaturi. Produkt oksidacije, grafit oksid, se zatim isprao s destiliranom vodom i filtrirao.

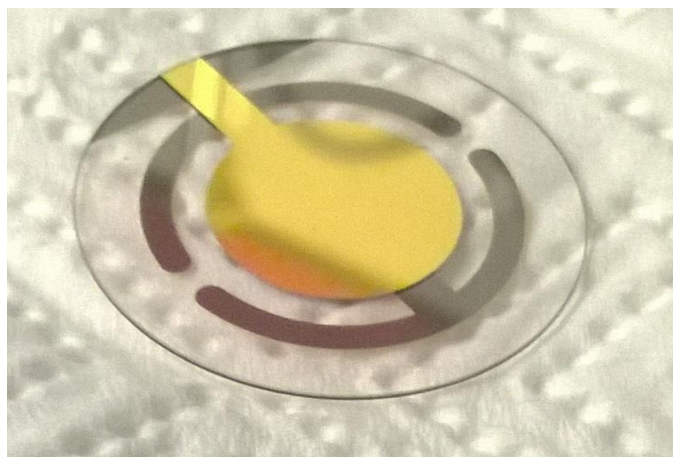
Suspenzija grafenova oksida pripremljena je ultrazvučnom obradom grafitova oksida u redestiliranoj vodi tijekom 2 sata.

### **3.3. Priprema EQCM elektrode i nanošenje GO**

Sa zlatom prekrivenim kvarc-kristalnim elektrodama treba pažljivo rukovati kako ne bi došlo do oštećenja površine zlata te ih treba dobro očistiti da se uklone sve nečistoće koje bi mogle utjecati na dobivene rezultate.

Prije inkubacije i elektropolimerizacije zlatom prekrivena kvarc-kristalna radna elektroda očišćena je 0,1 M perklornom kiselinom ( $\text{HClO}_4$ ) (slika 3.1). Perklorna kiselina je jedna od najjačih kiselina koja u vodenoj otopini potpuno disocira te zbog toga je idealna za čišćenje Au elektrode.

Čišćenje elektrode je provedeno tehnikom cikličke voltametrije u tro-elektrodnom sustavu s Au elektrodom kao radnom, Pt kao protu-elektrodom i Ag/AgCl referentnom elektrodom. Narinuti linearno promjenjiv potencijal se kretao od -0,3 V do 1,3 V brzinom promjene potencijala od 100 mV/s. Čišćenje je provedeno kroz 20 ciklusa promjene potencijala. Nakon elektrokemijskog čišćenja elektrode bilo je potrebno elektrodu isprati etanolom i redestiliranom vodom.

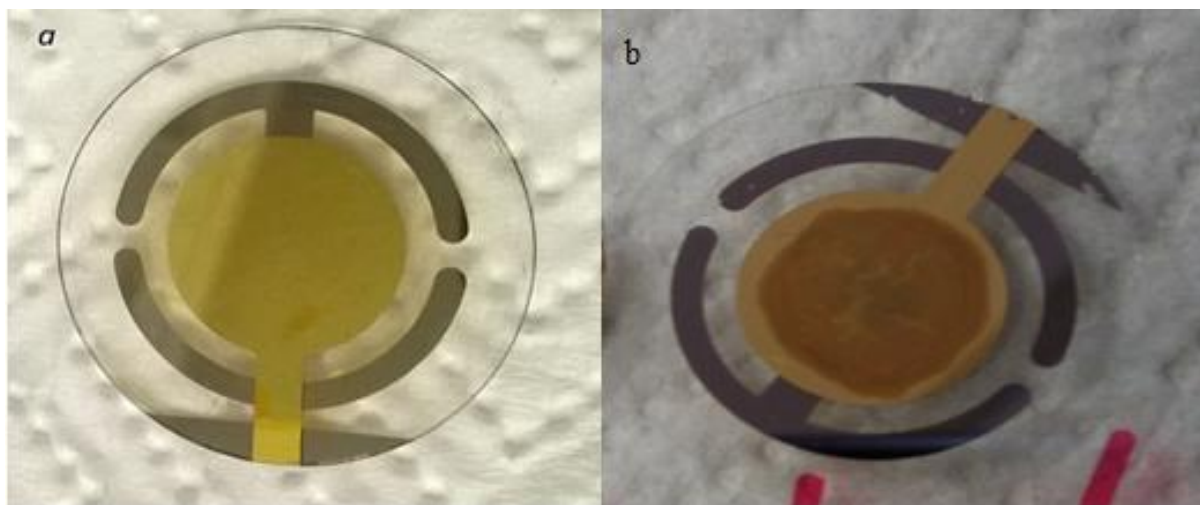


Slika 3.1. EQCM Au elektroda nakon čišćenja

Platinska protuelektroda je prije svakog mjerenja žarena na oksidacijskom plamenu, a referentna elektroda je isprana redestiliranom vodom.

Jedan od izazova pri izradi ovog rada je bilo nanošenje homogenog sloja grafenova oksida na Au elektrodu. Kod prve skupine elektroda 100  $\mu\text{L}$  otopine GO je nanašan ručnim nakapavanjem uz pomoć propipete. Elektrode su zatim ostavljene preko noći kako bi se osušile. U ovom slučaju su dobivene elektrode s debelim slojem GO (slika 3.2b).

Kod druge skupine elektroda sloj GO je nanašan tehnikom spin “coating“ pri čemu su dobivene elektrode s vidno tanjim slojem GO (slika 3.2a).



Slika 3.2. EQCM Au elektroda s GO slojem nanosenim a) spin coat tehnikom, b) i ručnim nakapavanjem

### 3.4. Inkubacija *o*-PDA

0,525 g *o*-PDA je izvagano i otopljeno u 25 mL različitih otopina. Korištene otopine su: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M HCl, pufer pH=4, pufer pH=5, smjesa H<sub>2</sub>O i MeOH i pufer pH=5 s dodatkom NHS i EDC.

Elektrode sa slojem GO su uronjene u odgovarajuće otopine i ostavljene 20 sati. Nakon toga su prebačene u smjesu vode i metanola kako bi se uklonio *o*-PDA koji nije kemijski vezan na GO.

### 3.5. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

Korišteni elektrolit prilikom svih mjerenja bio je 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Osnovni dijelovi aparature su:

- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A ,
- kvarc kristalna nanovaga: Stanford research system, model QCM200 (slika 3.3),
- osobno računalo,
- program za cikličku voltometriju (EG&G Princeton Applied Research, model M270),
- elektrokemijska ćelija.

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od:

- radne elektrode: QCNB zlatna elektroda (5 MHz AT – rez) površine,  $A=0,2 \text{ cm}^2$  i osjetljivosti,  $C_f=8,19 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$
- protu-elektrode: Pt - lim površine,  $A=1 \text{ cm}^2$
- referentne elektrode: Ag/AgCl elektroda.



Slika 3.3. Kvarc kristalna mikrovaga (model: QCM200, Stanford research system)

Sva elektrokemijska mjerenja su provedena u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ciklička voltometrija je korištena za elektropolimerizaciju i za praćenje elektrokemijskih svojstava novonastalih filmova. Ciklička voltometrija provodila se pomoću odgovarajućeg programa (EG&G, model M270). Primjenjivani su razni potencijali u rasponu od  $E_{\text{poč}} = -0,2 \text{ V}$ ; do  $E_{\text{kon}} = 0,9 \text{ V}$ , uz brzinu promjene potencijala  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

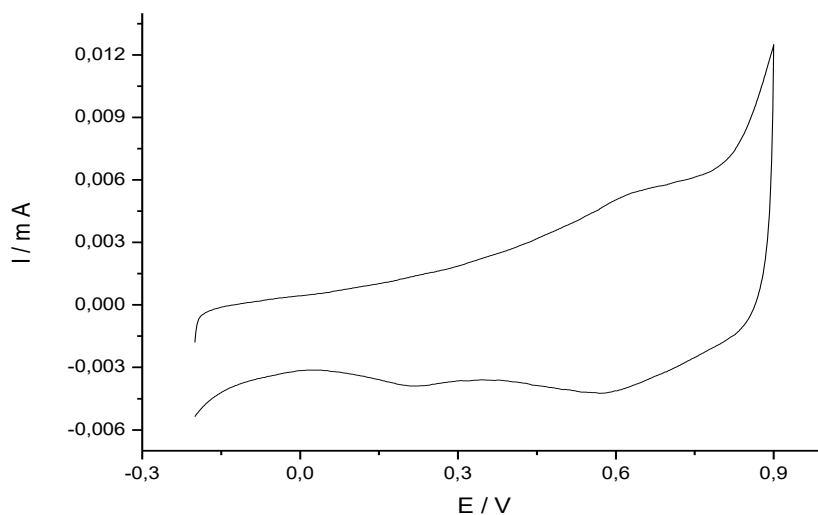
QCM200 Stanford Research System kvarc kristalna nanovaga je korištena za praćenje depozicije sloja na površinu radne electrode (slika 3.3).

## 4. REZULTATI

Da bi se utvrdio utjecaj medija na vezanje *o*-PDA na GO elektrodu, modifikacija je provedena inkubacijom iz otopina različitih pH vrijednosti kako je opisano u poglavlju 3.4. Testiranje modificiranih elektroda provedeno je metodom cikličke voltametrije te simultanim praćenjem promjene mase na elektrodi.

Sva mjerenja su provedena u tro-elektrodnom sustavu u kojem je radna elektroda bila zlatom prekrivena kvarc kristalna elektroda, platina kao protu-elektroda i referentna Ag/AgCl elektroda. 1 M sumporna kiselina ( $H_2SO_4$ ) je korištena kao elektrolit.

Na slici 4.1 prikazan je ciklički voltamogram nemodificiranog grafenovog oksida. Na cikličkom voltamogramu se primjećuje nagli porast struje na anodnim potencijalima višim od 0,8 V.



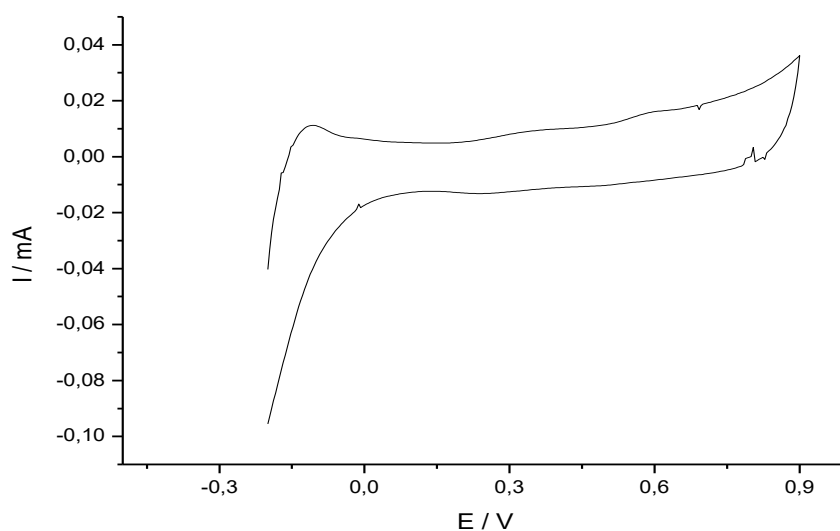
Slika 4.1. Ciklički voltamogram nemodificiranog grafenova oksida u rasponu potencijala od -0,2 V do 0,9 V pri brzini promjene potencijala 50 mV/s.

#### 4.1. Inkubacija u puferu pH=4

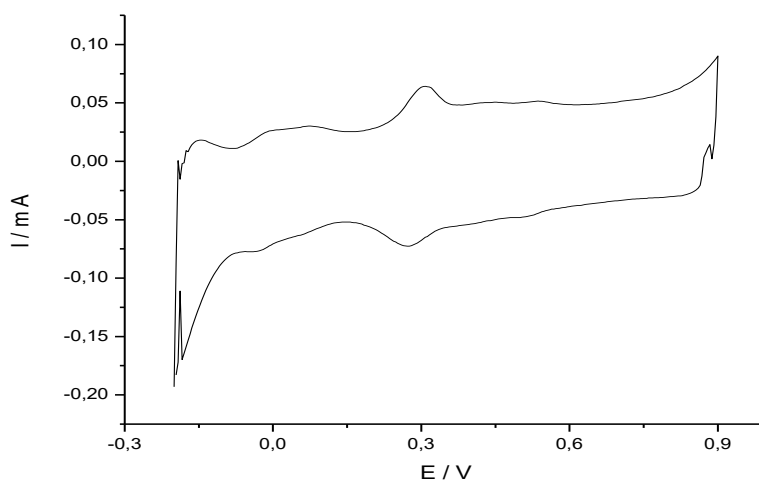
Na elektrode je nanesen homogeni sloj grafen oksida tehnikom „spin coating“. Elektrode su zatim inkubirane 20 sati u 25 mL otopine koja je sadržavala pufer pH=4 i 0,525g o-PDA. Nakon inkubacije elektrode su prenesene u metanol na 2 sata kako bi se uklonio sav o-PDA koji se nije kemijski vezao na sloj GO.

#### Tankoslojne elektrode

##### Elektroda br. 1



Slika 4.2. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode

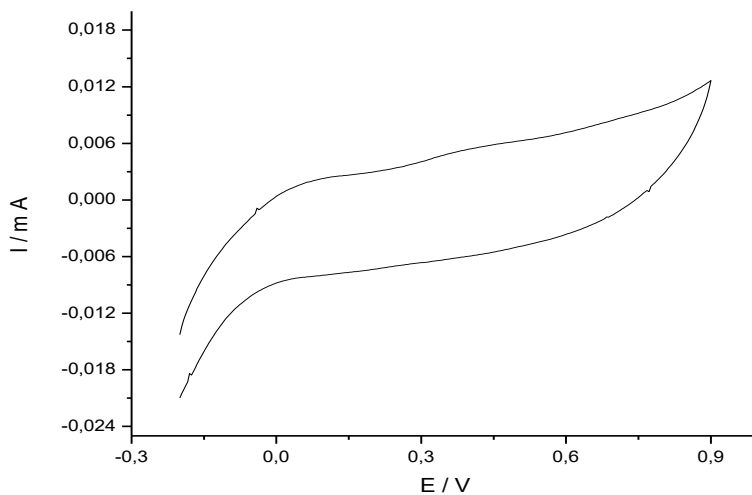


Slika 4.3. Ciklički voltamogram nakon 25. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

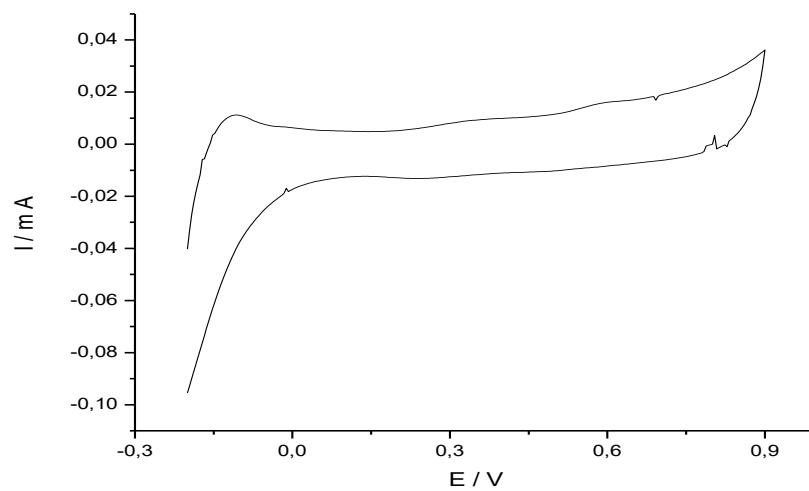
Prva elektroda koja je inkubirana u puferu pH=4 već u prvom ciklusu pokazuje dva anodna strujna vrha: prvi na potencijalu oko -0.1 V koji se može pripisati fenazenskim prstenovima i drugi strujni vrh na potencijalu 0.9 V koji odgovara oksidaciji monomera. Nakon 25 ciklusa osim strujnih vrhova na potencijalima -0.1 V i 0.9 V pojavljuju se još dva, strujni vrh između 0 i 0.1 V odgovara oksidaciji polimera te vrh na 0.3 V koji ukazuje na postojanje dimera.



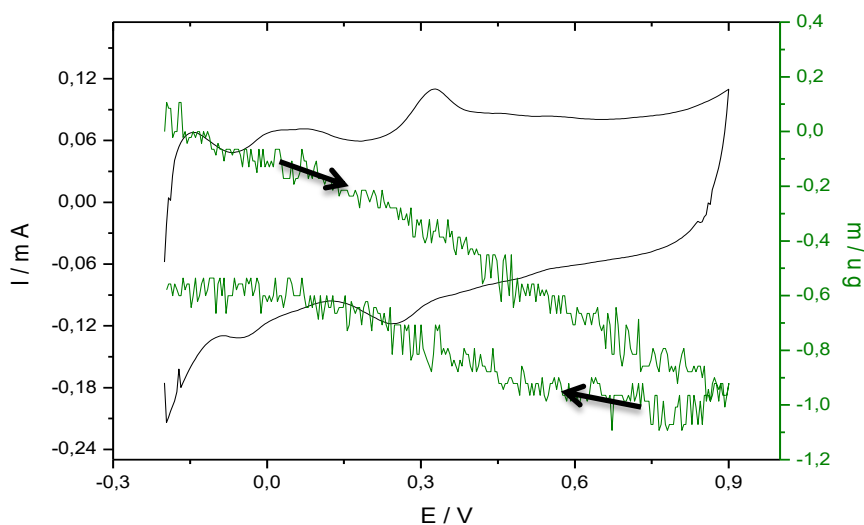
Elektroda br. 2



Slika 4.4. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



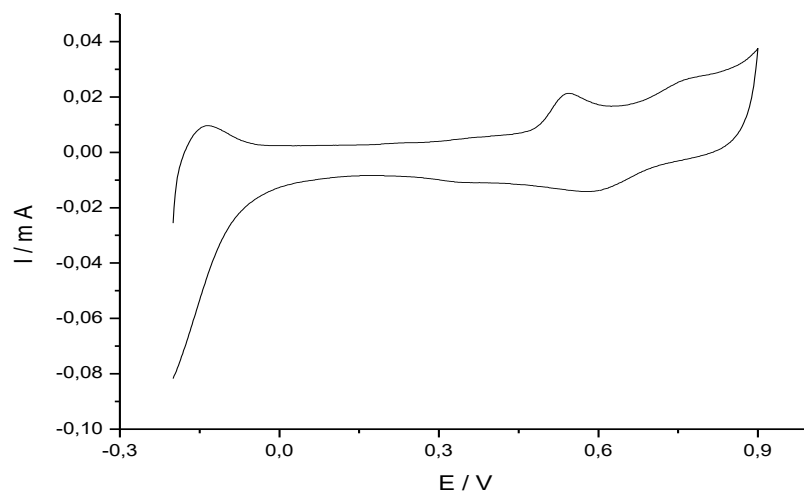
Slika 4.5. Ciklički voltamogram nakon 25. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



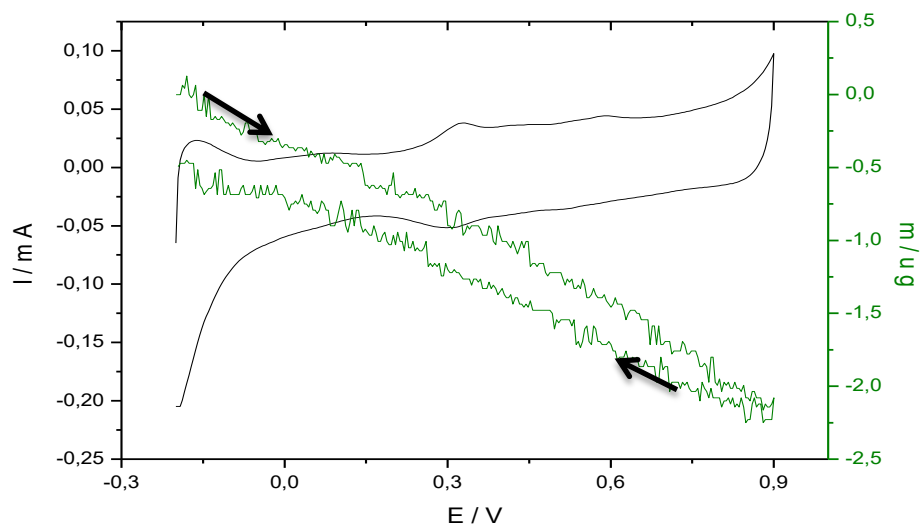
Slika 4.6. Ciklički voltamogram 65. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

Ciklički voltamogram na slici 4.4. prikazuje prvi ciklus elektrode br. 2. Na grafu se može uočiti ne postojanje strujnog vrha na potencijalu  $-0,1$  V, koji odgovara oksidaciji fenazenskih prstenova ako se uspoređuje s cikličkim voltamogramom prikazanim na slici 4.2. Jedini registrirani strujni vrh u prvom ciklusu je na potencijalu  $0,9$  V koji pripada oksidaciji monomera. Nakon 25 ciklusa registrirana su dva anodna strujna pika, prvi na  $-0,1$  V koji se pripisuje oksidaciji fenazenskih prstenova te vrh koji odgovara oksidaciji monomera. Ciklički voltamogram 65. ciklusa, osim već spomenuta dva strujna vrha prikazuje i dva novonastala koji odgovaraju oksidaciji polimera ( $0,1$  V) i dimera ( $0,4$  V). Na grafovima prikazanim na slikama 4.5. i 4.6. moguće je uočiti i povećanje struje s brojem ciklusa.

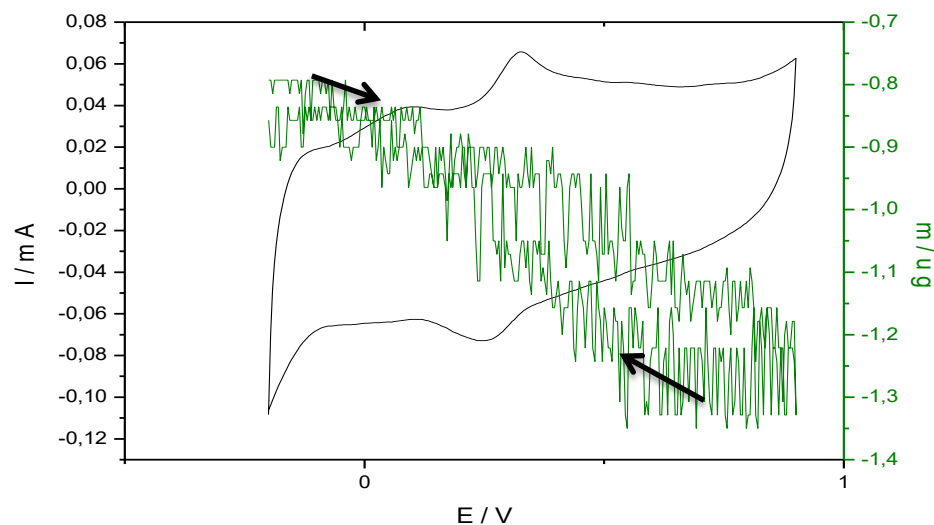
### Elektroda br. 3



Slika 4.7. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne electrode.



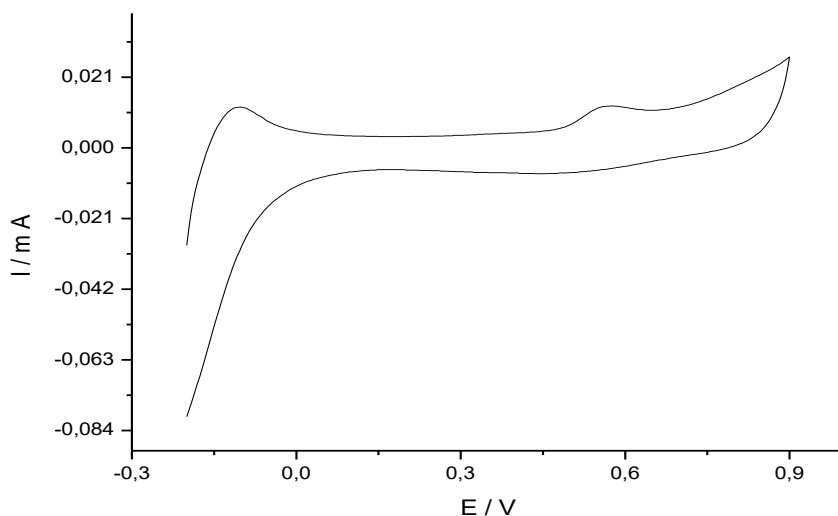
Slika 4.8. Ciklički voltamogram 25. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne electrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).



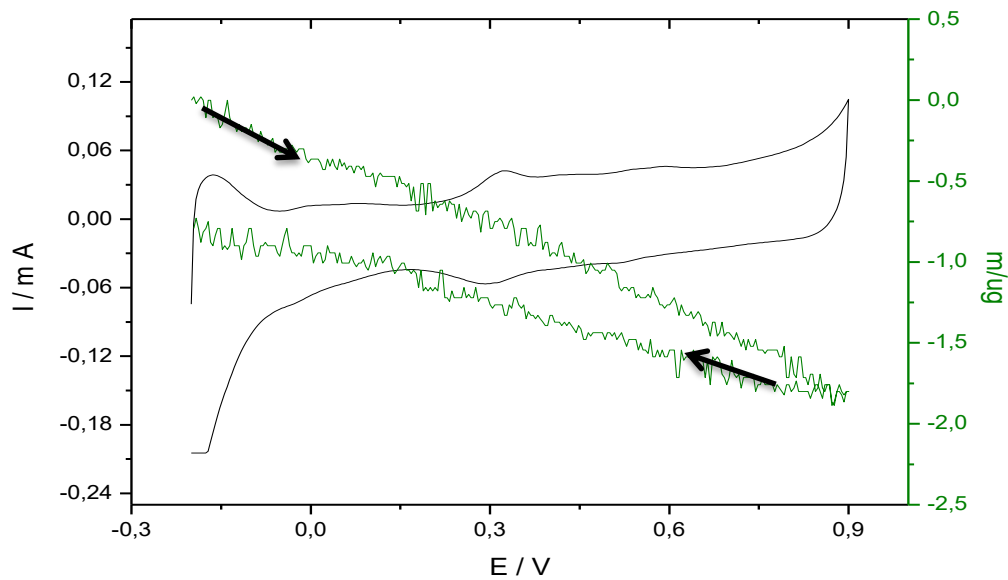
Slika 4.9. Ciklički voltamogram 60. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

Iz cikličkog voltamograma prikazanog na slici 4.7. se vidi da su u prvom ciklusu registrirana tri strujna anodna vrha: na -0.1 V koji je karakterističan za fenazenske prstenove zatim strujni vrhovi na potencijalima 0.6 V i 0.9 V koji odgovaraju oksidaciji dimera odnosno monomera. Registrirani su i odgovarajući redukcijski vrhovi. Nakon 20 ciklusa osim već navedena tri strujna vrha pojavljuje se oksidacijski vrh na potencijalu oko 0.3 V koji se može pripisati prisutnosti polimera. U povratku su registrirana tri redukcijska strujna vrha. Nakon 60 ciklusa nema novonastalih strujnih vrhova, ali može se uočiti povećanje intenziteta postojećih strujnih vrhova.

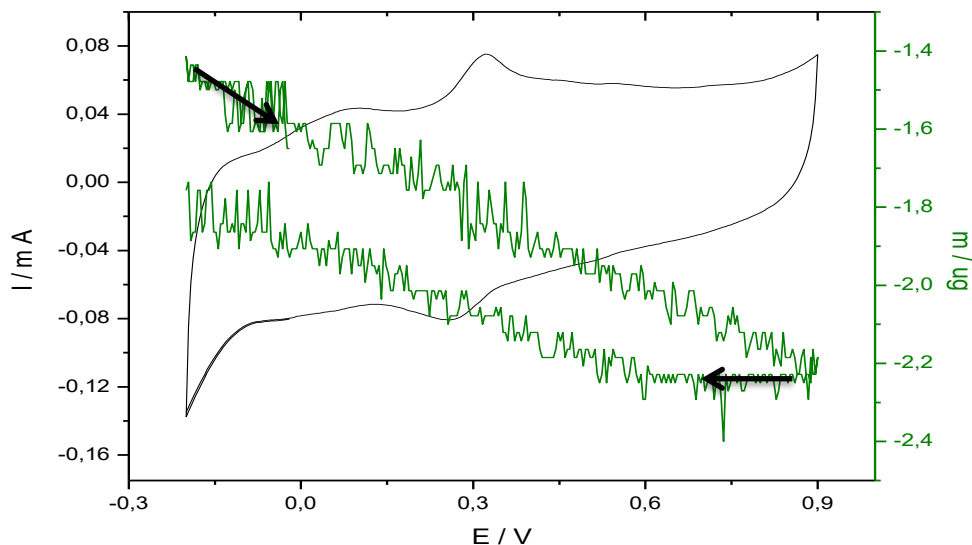
Elektroda br. 4



Slika 4.10. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

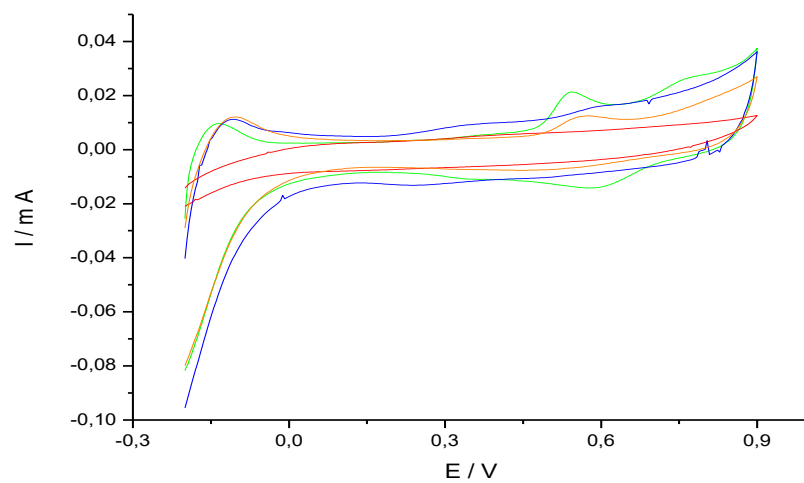


Slika 4.11. Ciklički voltamogram 25. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

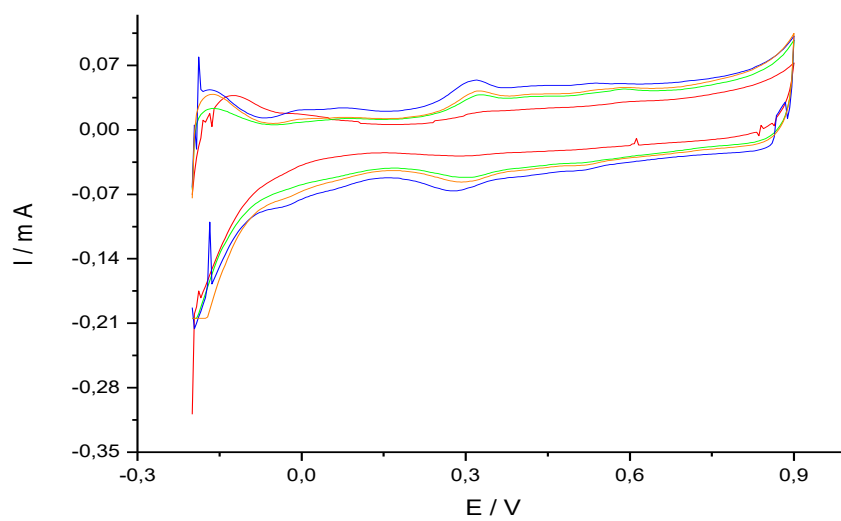


Slika 4.12. Ciklički voltamogram 60. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

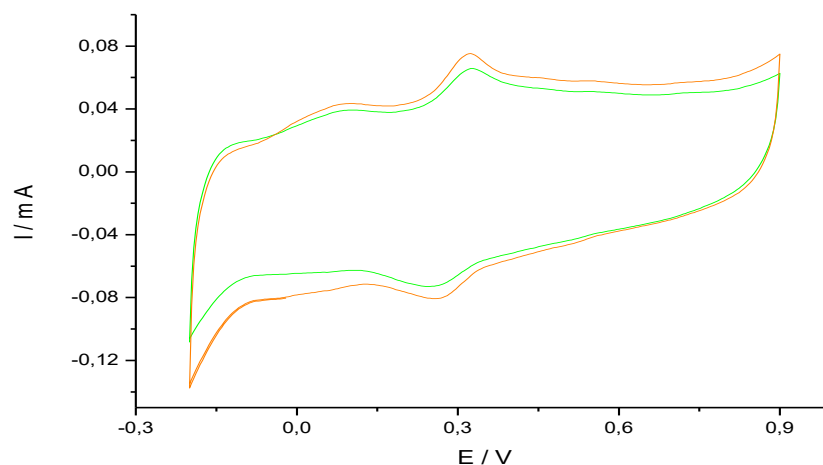
U prvom ciklusu elektrode inkubirane u otopini pufera pH=4 i o-PDA registrirana su tri oksidacijska vrha: vrh koji odgovara oksidaciji fenazenskih prstenova na potencijalu oko -0,1 V te vrhovima koji pripadaju oksidaciji dimera (0,6 V) odnosno monomera (0,9 V). Daljnjim cikliranjem intenzitet vrhova koji odgovaraju fenazenskim prstenovima i oksidaciji monomera raste dok strujni vrh oksidacije dimera nestaje. Registriran je novi strujni vrh na potencijalu oko 0,6 V koji ukazuje na postojanje polimera. Nakon 60 ciklusa dolazi do rasta strunog vrha koji odgovara oksidaciji polimera.



Slika 4.13. Usporedba cikličkih voltamograma sve četiri elektrode nakon 1. ciklusa



Slika 4.14. Usporedba cikličkih voltamograma sve četiri elektrode nakon 25 ciklusa

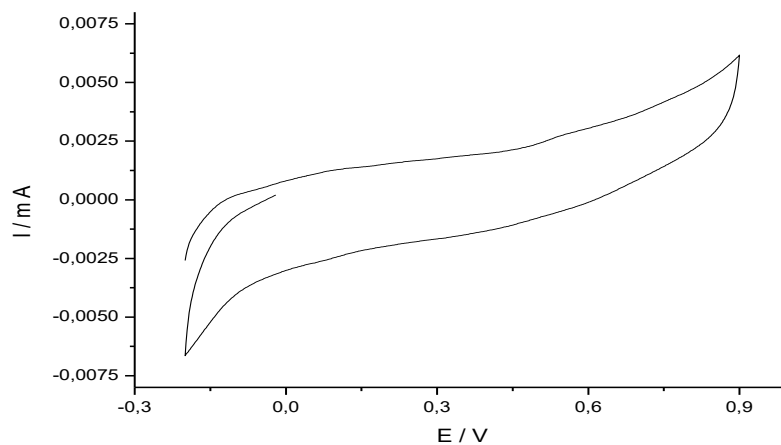


Slika 4.15. Usporedba cikličkih voltamograma 3. i 4. elektrode nakon 60 ciklusa

### Debeloslojne elektrode

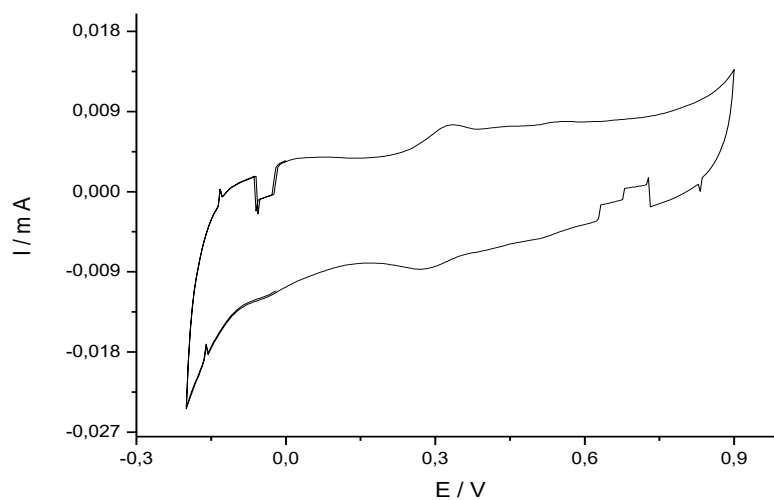
Kod druge skupine elektroda 100  $\mu\text{L}$  otopine GO je nanašan ručnim nakapavanjem uz pomoć propipete. Elektrode su zatim ostavljene preko noći kako bi se osušile. U ovom slučaju su dobivene elektrode s debelim slojem GO. Daljnji postupak je isti kao i kod prve skupine elektroda na koje je GO nanesen tehnikom „spin coating“.

#### Elektroda br. 1



Slika 4.16. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

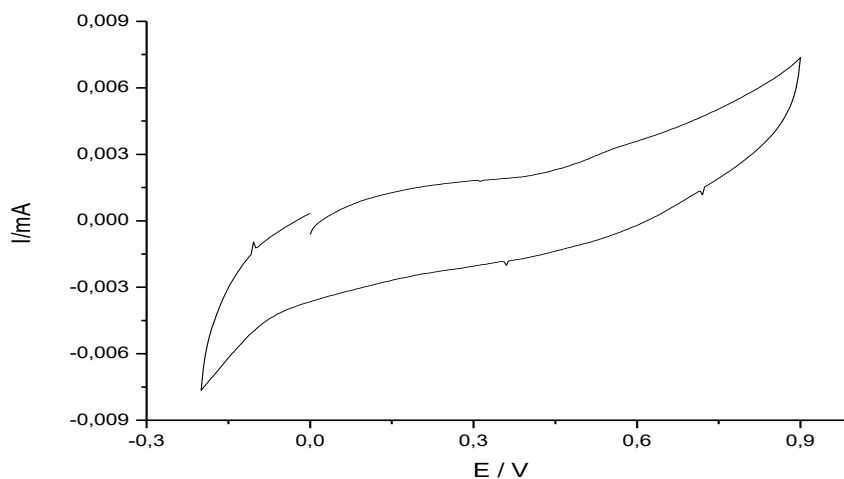




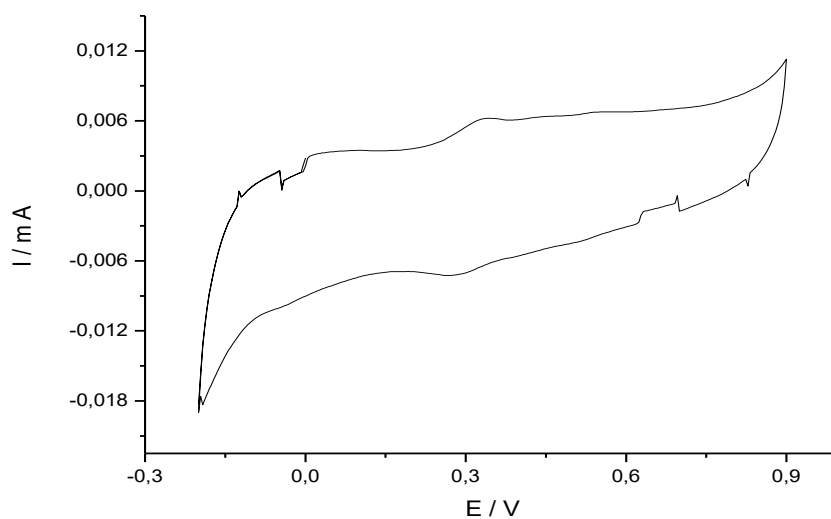
Slika 4.17. Ciklički voltamogram nakon 36 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

Na slici 4.16. je prikazan ciklički voltamogram nakon prvog ciklusa kod kojeg je registriran samo jedan strujni vrh na potencijalu 0,9 V koji odgovara oksidaciji monomera. Nakon 36 ciklusa dobiveni odziv pokazuje da su u sustavu prisutni monomeri koji se oksidiraju na potencijalu 0,9 V te na postojanje polimera i dimera koji se oksidiraju na potencijalima između 0 V i 0,1 V odnosno između 0,3 V i 0,4 V.

#### Elektroda br. 2

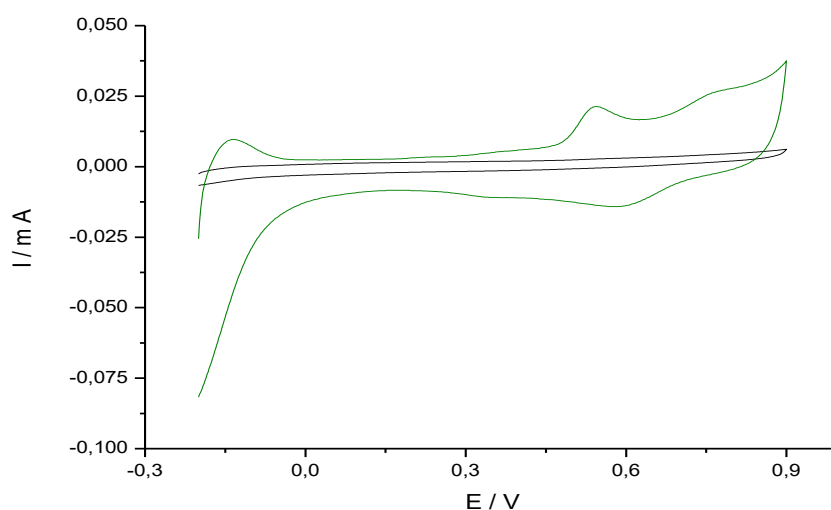


Slika 4.18. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

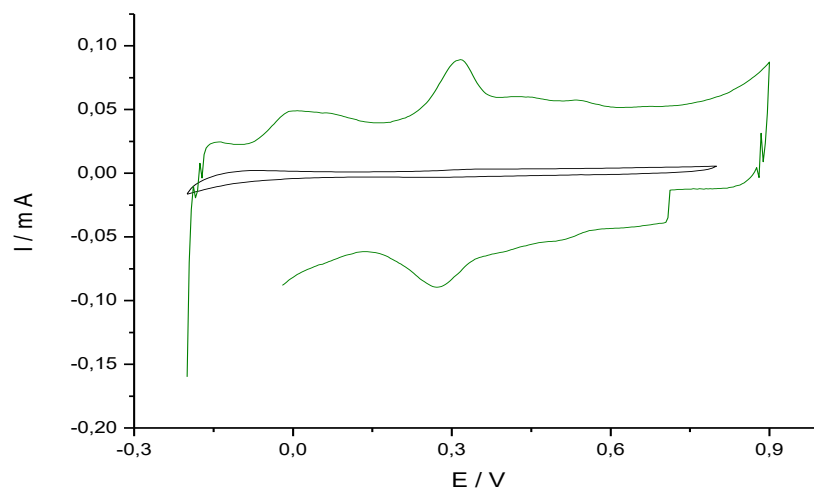


Slika 4.19. Ciklički voltamogram 36. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

Rezultati cikličke voltametrije elektrode br. 2 vrlo su slični onima prve elektrode. U prvom ciklusu registriran je strujni vrh na potencijalu 0,9 V koji predstavlja oksidaciju monomera te nakon 36 ciklusa došlo je do polimerizacije monomera i stvaranja dimera.



Slika 4.20. Usporedba CV nakon 1. ciklusa elektrode na koju je GO nanesen tehnikom spin coat (zeleni linija) i elektrode na koju je 100  $\mu$ L GO nanesen nakapavanjem (crna linija)



Slika 4.21. Usporedba CV nakon 36 ciklusa elektrode na koju je GO nanosen tehnikom spin coat (zelena linija) i elektrode na koju je 100  $\mu\text{L}$  GO nanoseno nakapavanjem (crna linija)

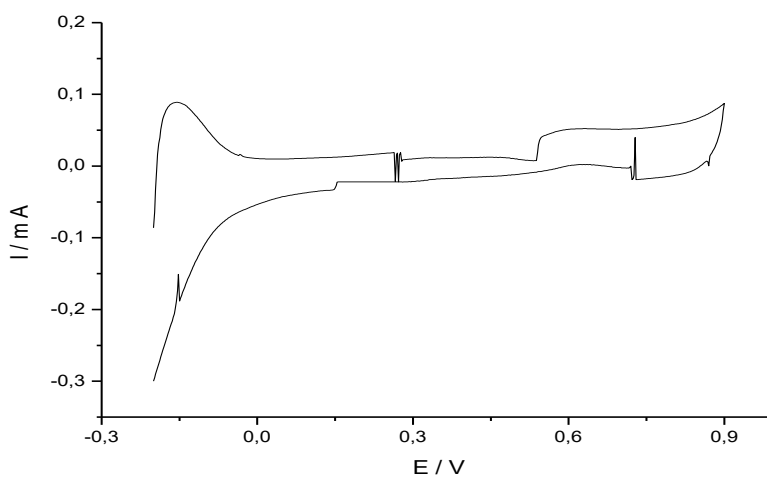
Na slikama 4.20. i 4.21. prikazane su usporedbe elektrodi na koje je sloj GO nanašan tehnikom „spin coating“ i elektrodi na koju je GO nanašan ručnim nakapavanjem pomoću propipete. Već nakon prvog ciklusa vidi se značajna razlika u strujama, elektrode s tankim slojem GO pokazuju veća kapacitativna svojstva te se ta razlika u strujama povećava s brojem ciklusa.

## 4.2. Inkubacija u HCl

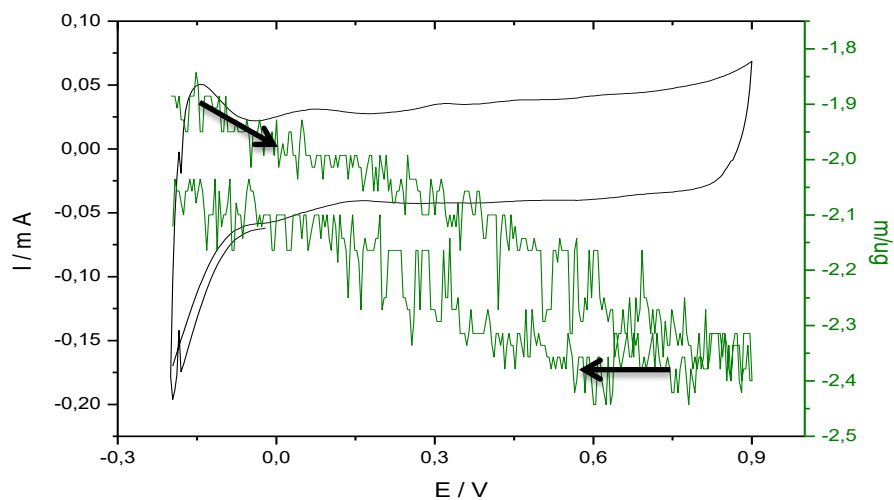
Kod prve skupine elektroda GO nanesen u tankom sloju i elektrode su ostavljene 20 sati u otopini klorovodične kiseline i o-PDA.

### Tankoslojne elektrode

#### Elektroda br. 1



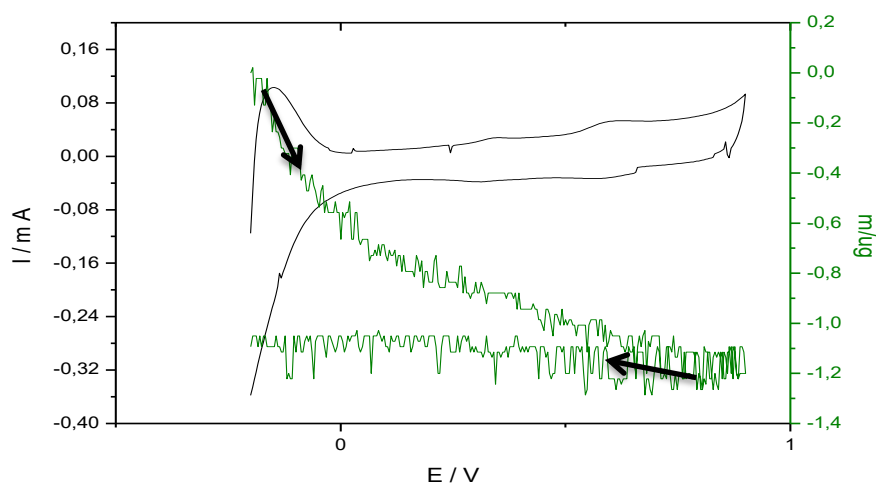
Slika 4.22. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafnov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



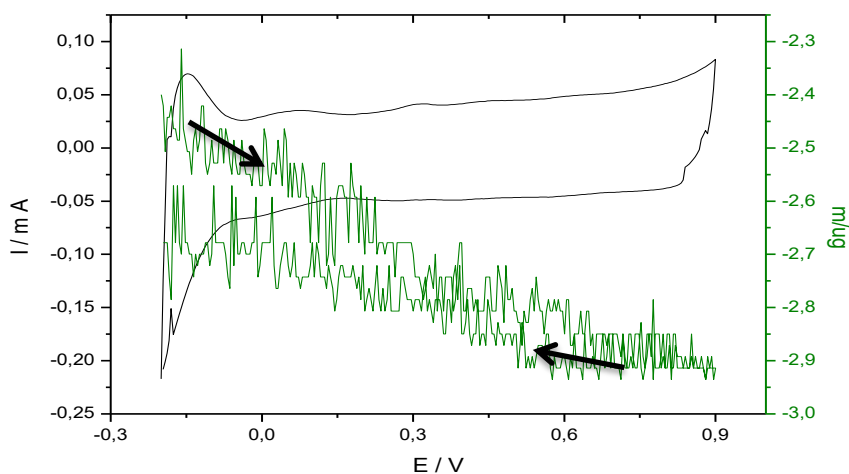
Slika 4.23. Ciklički voltamogram nakon 35 ciklusa grafnov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

Na cikličkom voltamogramu prvog ciklusa elektrode br. 1 registrirana su tri strujna vrha na potencijalima -0,1 V, 0,6 V i 0,9 V. Prvi strujni vrh ukazuje na prisutnost fenazenskih prstenova, a drugi dva strujna vrha pripadaju oksidaciji dimera i monomera. Nakon 25 ciklusa strujni vrh koji je pripadao oksidaciji dimera je nestao, a registriran je jedan mali strujni vrh oksidacije polimera na potencijalu između 0 V i 0,1 V.

#### Elektroda br. 2



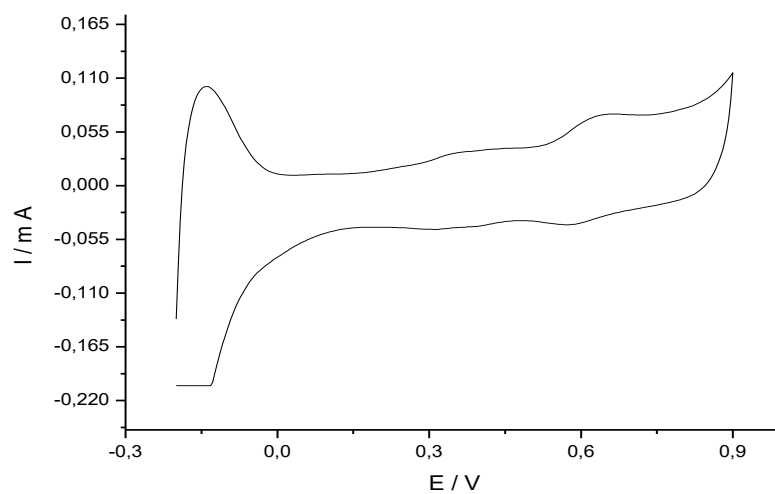
Slika 4.24. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).



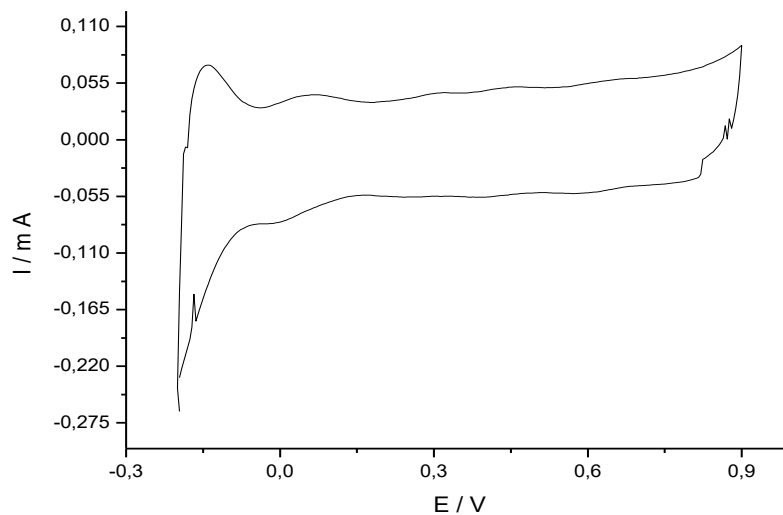
Slika 4.25. Ciklički voltamogram nakon 35 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

Kao i u prethodnom slučaju, nakon prvog ciklusa se mogu uočiti tri oksidacijska vrha koja pripadaju oksidaciji fenazenskih prstenova, dimera i monomera. Ciklički voltamogram 25. ciklusa pokazuje nestanak strujnog vrha oksidacije dimera i prisustvo polimera u sustavu.

### Elektroda br. 3



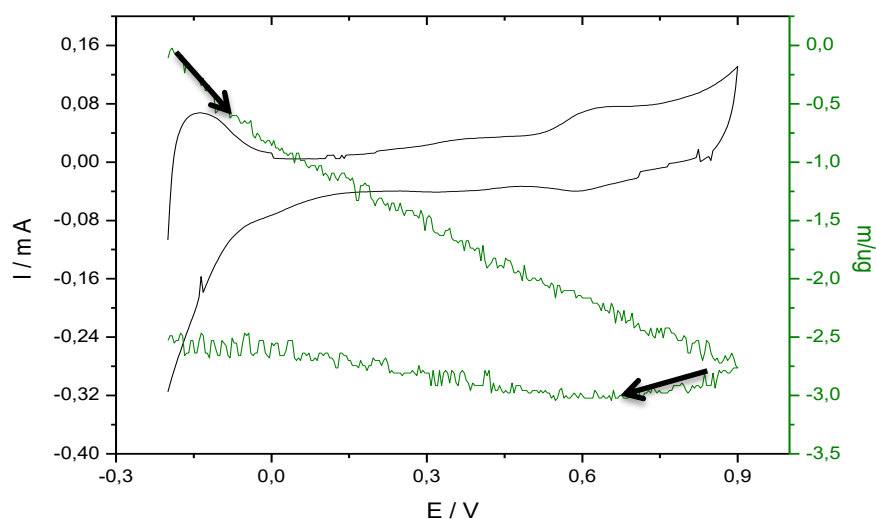
Slika 4.26. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



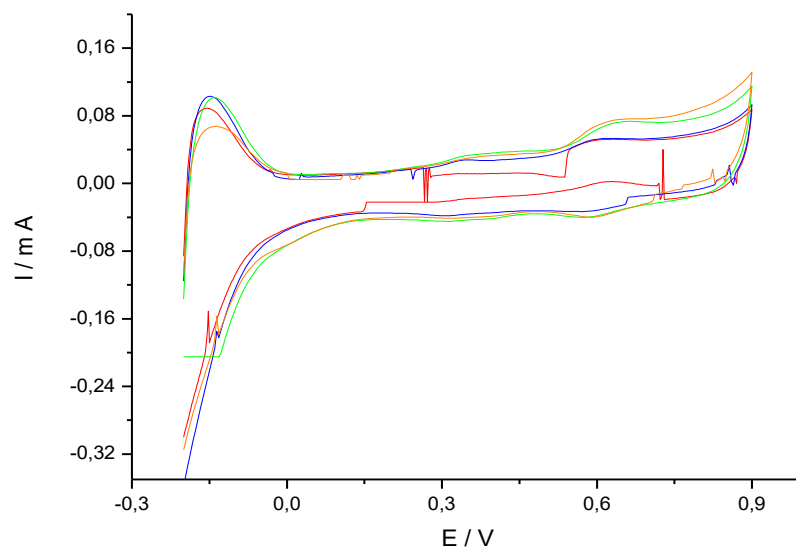
Slika 4.27. Ciklički voltamogram nakon 35 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

Iz cikličkog voltamograma na slici 4.26. vidi se da prilikom inkubacije došlo do nastanka fenazenskih prstenova, dimera i da su se prisutni monomeri oksidirali. Daljnjim cikliranjem strujni vrh na potencijalu 0,6 V je nestao te je došlo da polimerizacije monomera (Slika 2.27.).

#### Elektroda br. 4



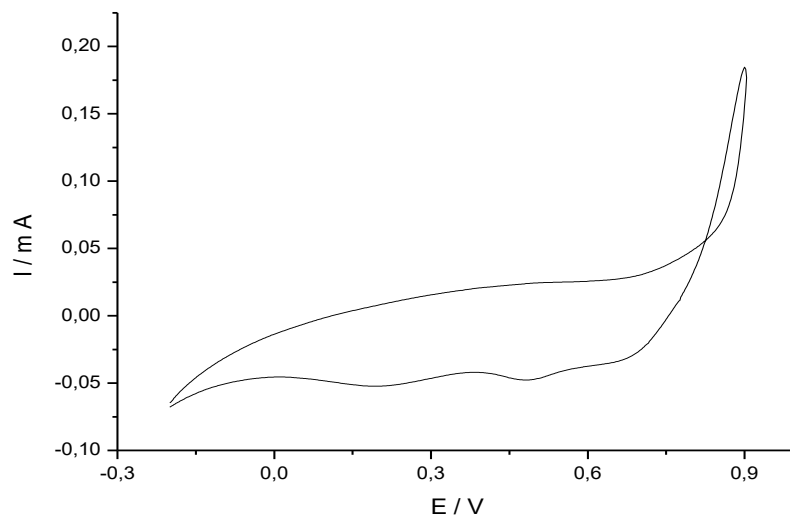
Slika 4.28. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).



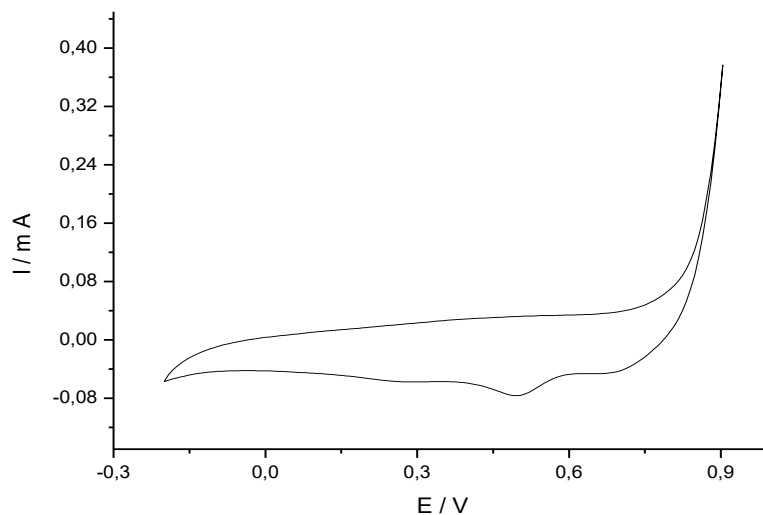
Slika 4.29. Usporedba cikličkih voltamograma sve četiri elektrode nakon 1. Ciklusa

## Debeloslojne elektrode

### Elektroda br. 1



Slika 4.30. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



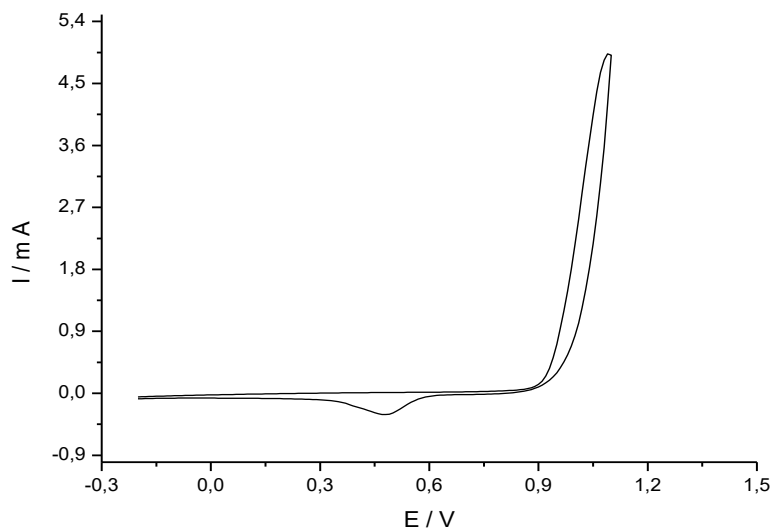
Slika 4.31. Ciklički voltamogram nakon 35 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

Cikliranjem elektrodi na koje je GO nanesen u debelom sloju dobiven je ciklički voltamogram koji u prvom ciklusu ne pokazuje karakteristične strujne vrhove za fenazenske prstenove, polimere ili dimere. Na potencijalu 0,9 V se nalazi strujni vrh oksidacije monomera. Nakon 35

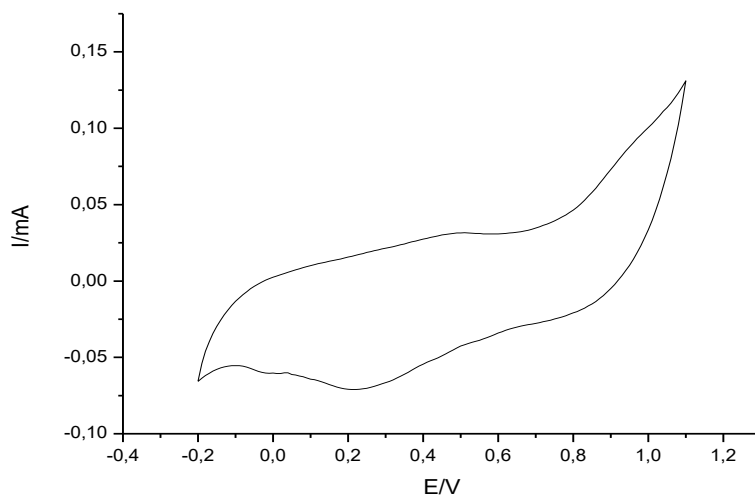


ciklusa i dalje je registriran samo jedan strujni vrh, ali struje su porasle u usporedbi s prvim ciklusom.

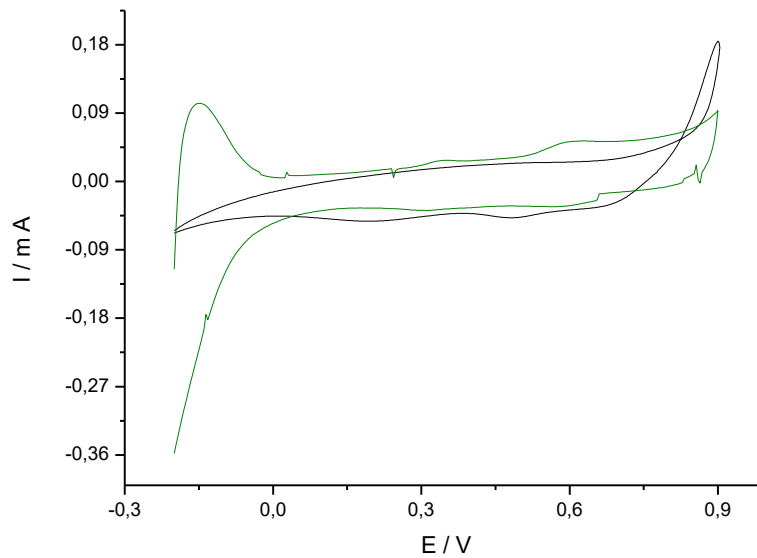
### Elektroda br. 2



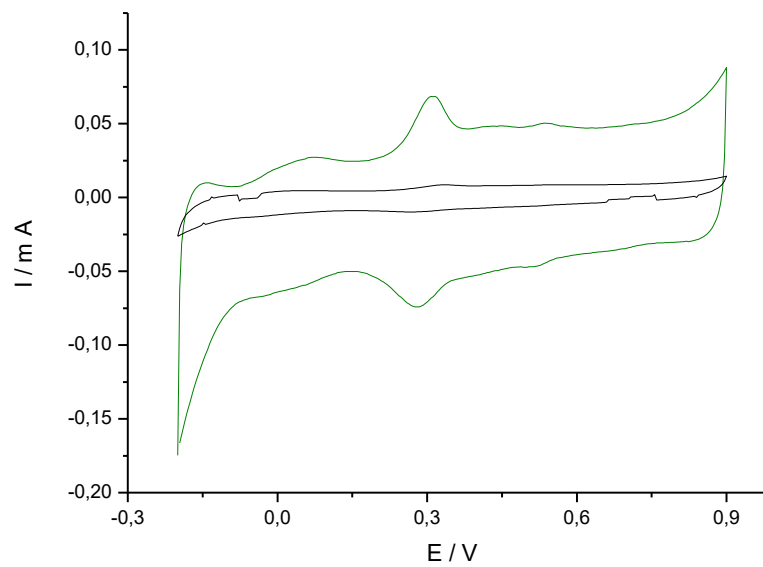
Slika 4.32. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



Slika 4.33. Ciklički voltamogram nakon 36 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



Slika 4.34. Usporedba CV nakon 1. ciklusa elektrode na koju je GO nanosen tehnikom spin coat (zeleni linija) i elektrode na koju je 100  $\mu\text{L}$  GO nanoseno nakapavanjem (crna linija).



Slika 4.35. Usporedba CV nakon 36 ciklusa elektrode na koju je GO nanosen tehnikom spin coat (zeleni linija) i elektrode na koju je 100  $\mu\text{L}$  GO nanoseno nakapavanjem (crna linija).

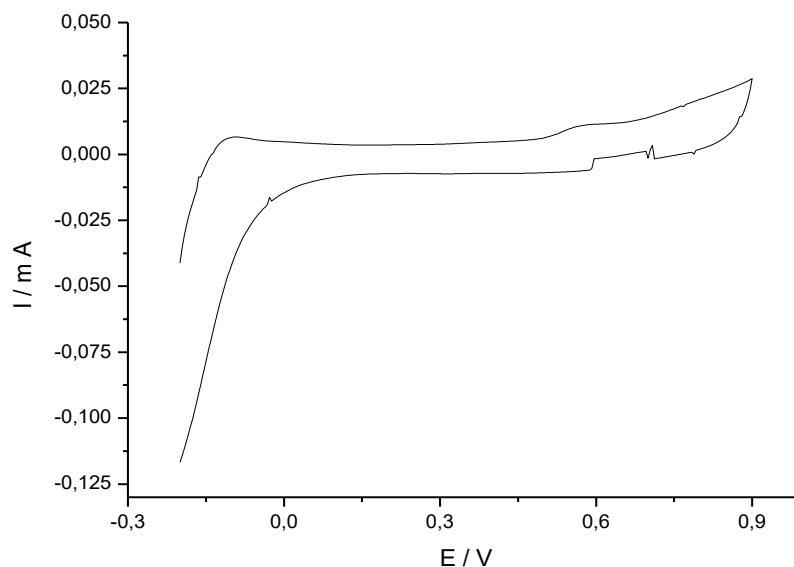
Usporedbom dvaju skupina elektrodi s debelo i tanko nanesenim sloje GO koje su inkubirane u otopini klorovodične kiseline i o-PDA vidi se da kod tankoslojnih elektroda dolazi do nastanka fenazenskih prstenova i dimera, a u slučaju debeloslojnih elektroda detektiran je jedino proces oksidacije monomere.

### 4.3. Inkubacija u H<sub>2</sub>O/MeOH

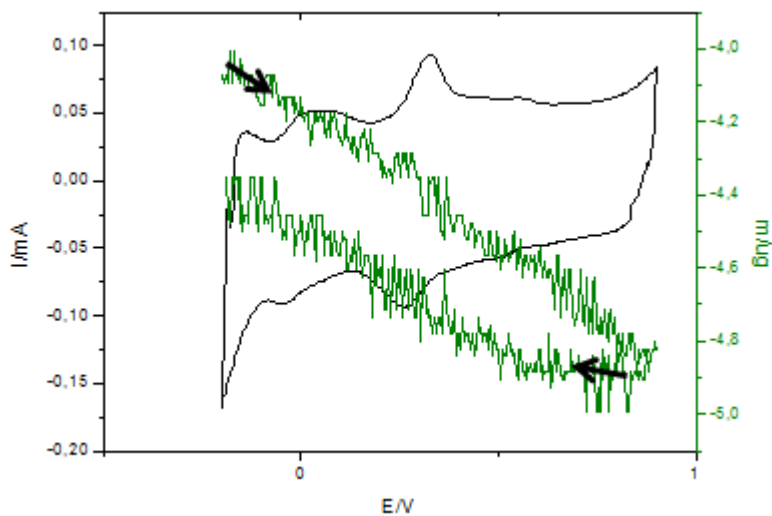
Na elektrode je nanešen homogeni sloj grafen oksida tehnikom "spin coating". Elektrode su zatim inkubirane 20 sati u 25 mL otopine koja je sadržavala H<sub>2</sub>O, MeOH i 0,525g o-DPA. Elektrode su nakon toga prenesene u metanol na 2 sata kako bi uklonio o-PDA koji se nije kemijski vezao na sloj GO.

#### Tankoslojne elektrode

##### Elektroda br. 1

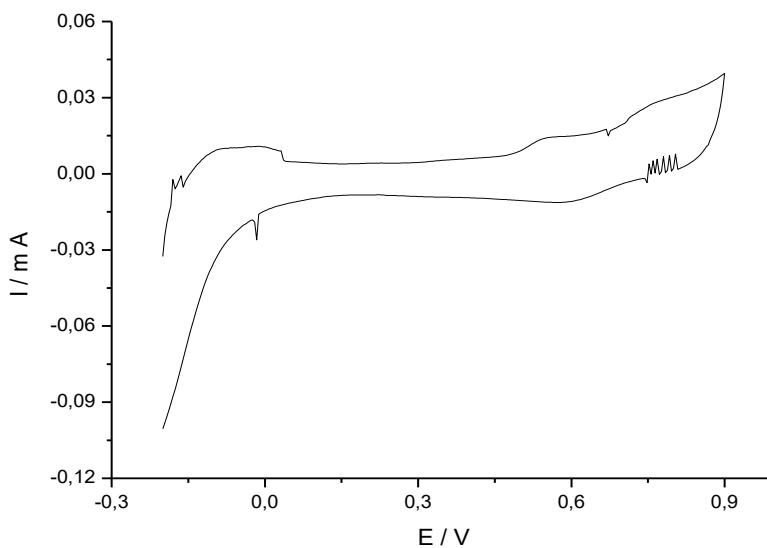


Slika 4.36. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

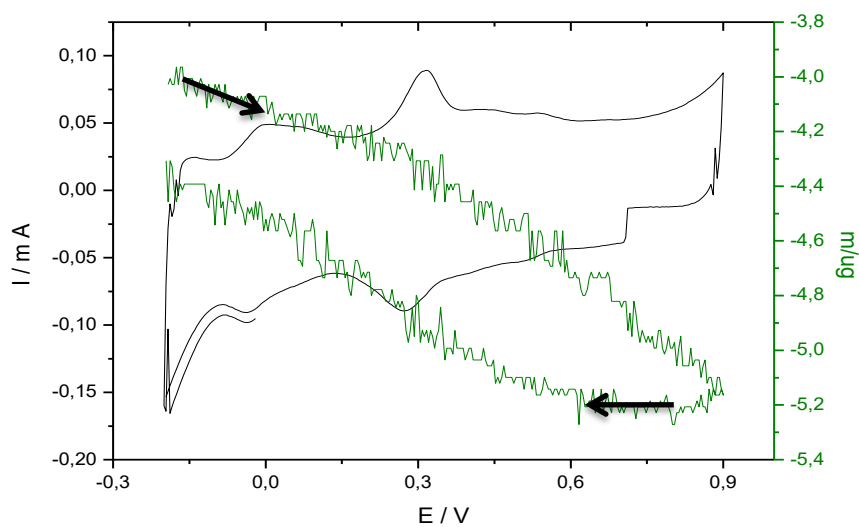


Slika 4.37. Ciklički voltamogram nakon 40 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

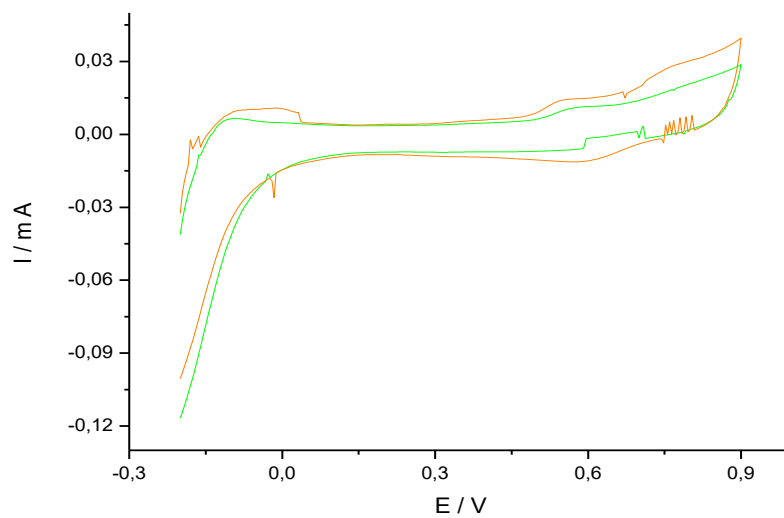
#### Elektroda br. 2



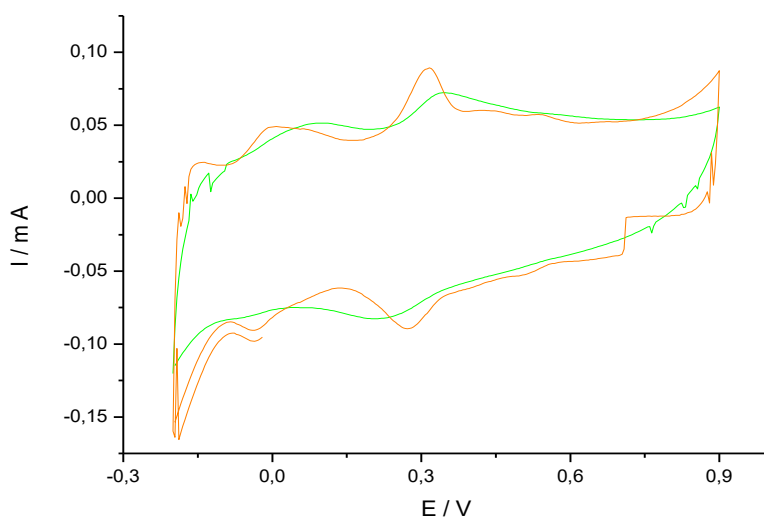
Slika 4.38. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



Slika 4.39. Ciklički voltamogram nakon 40 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).



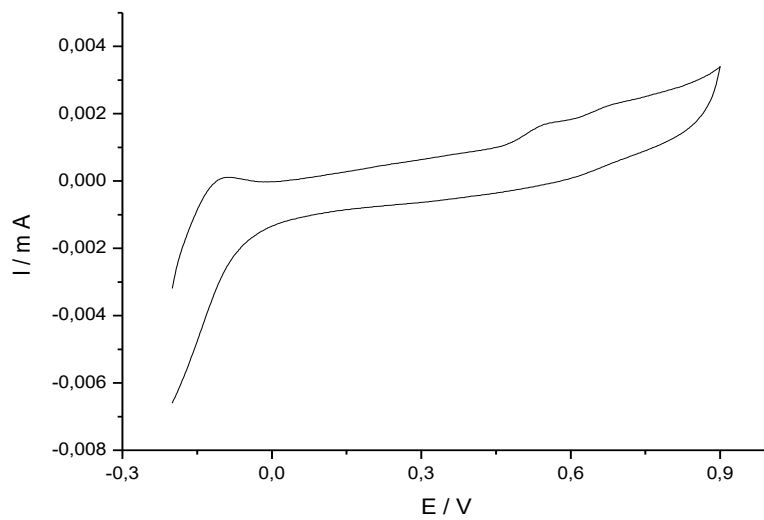
Slika 4.40. Usporedba cikličkih voltamograma elektroda nakon 1. ciklusa



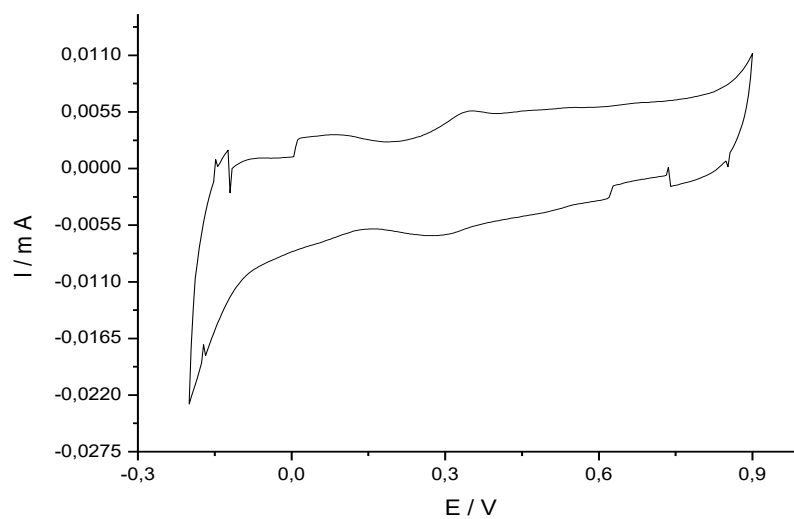
Slika 4.41. Usporedba cikličkih voltamograma 1. i 2.elektrode nakon 40 ciklusa

### **Debeloslojne elektrode**

#### **Elektroda br. 1**

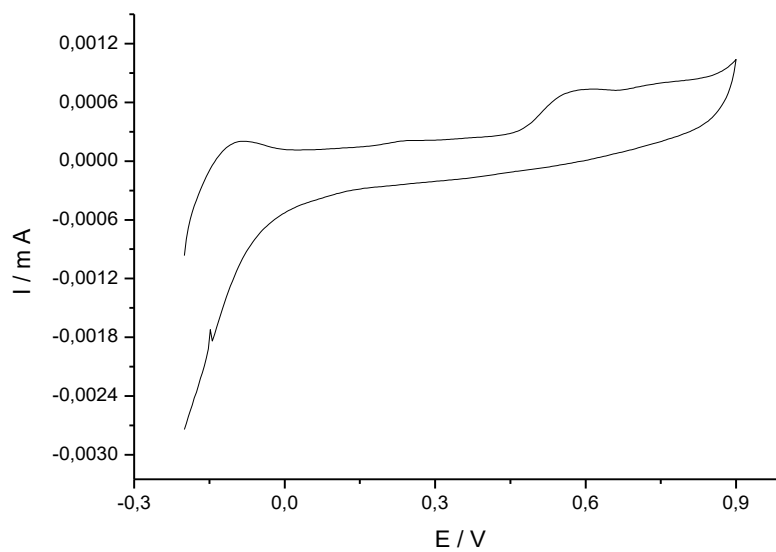


Slika 4.42. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

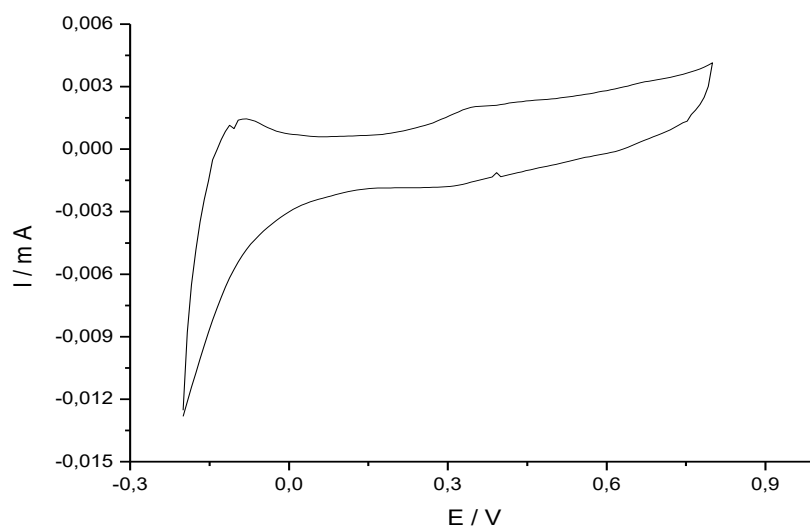


Slika 4.43. Ciklički voltamogram nakon 40 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

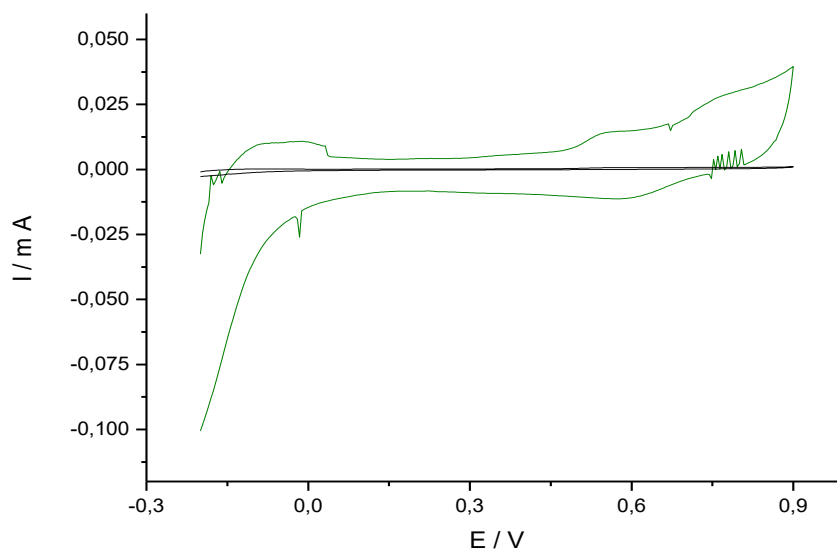
Elektroda br. 2



Slika 4.44. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

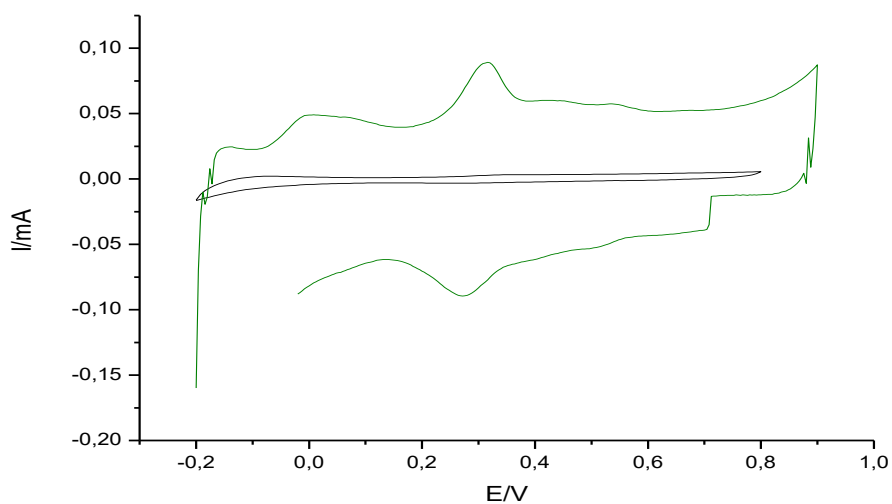


Slika 4.45. Ciklički voltamogram nakon 40 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



Slika 4.46. Usporedba CV nakon 1. ciklusa elektrode na koju je GO nanesen tehnikom spin coat (zeleni linija) i elektrode na koju je 100  $\mu\text{L}$  GO nanaseno nakapavanjem (crna linija).





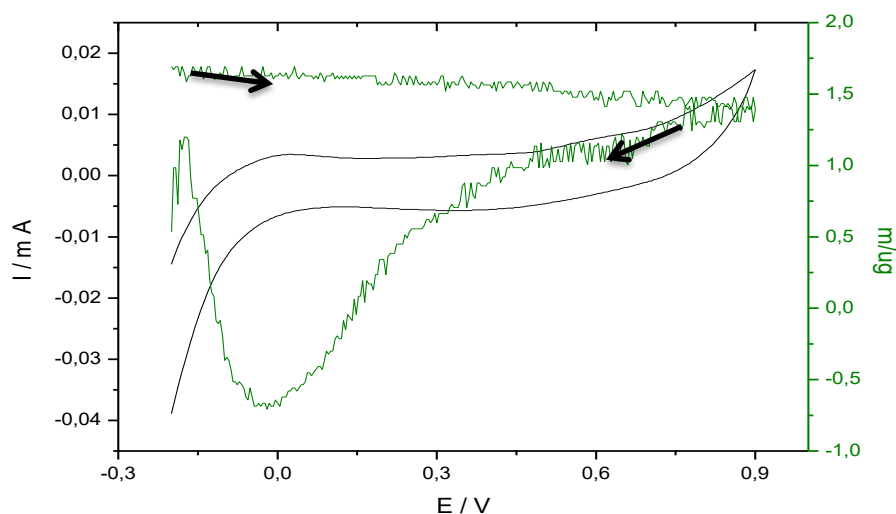
Slika 4.47. Usporedba CV nakon 36 ciklusa elektrode na koju je GO nanosen tehnikom spin coat (zeleni linija) i elektrode na koju je 100  $\mu\text{L}$  GO nanoseno nakapavanjem (crna linija).

#### 4.4. Inkubacija u pufer pH=5

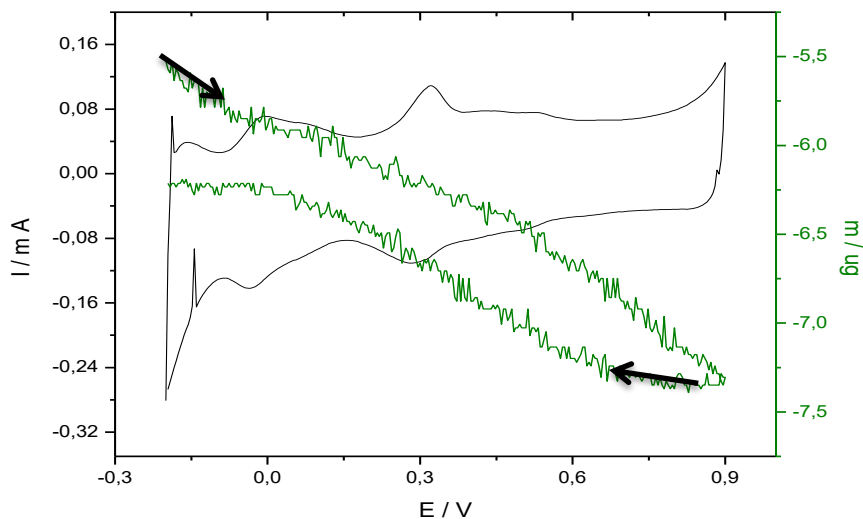
Na Au elektrode je nanosen tanki sloj GO tehnikom "spin coating" i debeli sloj GO ručnim nakapavanjem. Zatim su elektrode uronjene u otopinu pufera pH=5 i o-PDA te ostavljene 20 sati u otopini. Na kraju elektrode su isprane s vodom i metanolom.

##### Tankoslojne elektrode

##### Elektroda br. 1



Slika 4.48. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

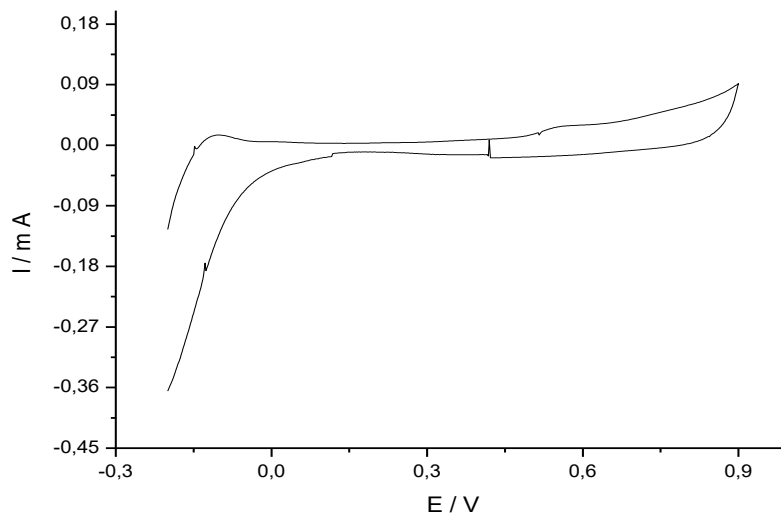


Slika 4.49. Ciklički voltamogram nakon 60 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

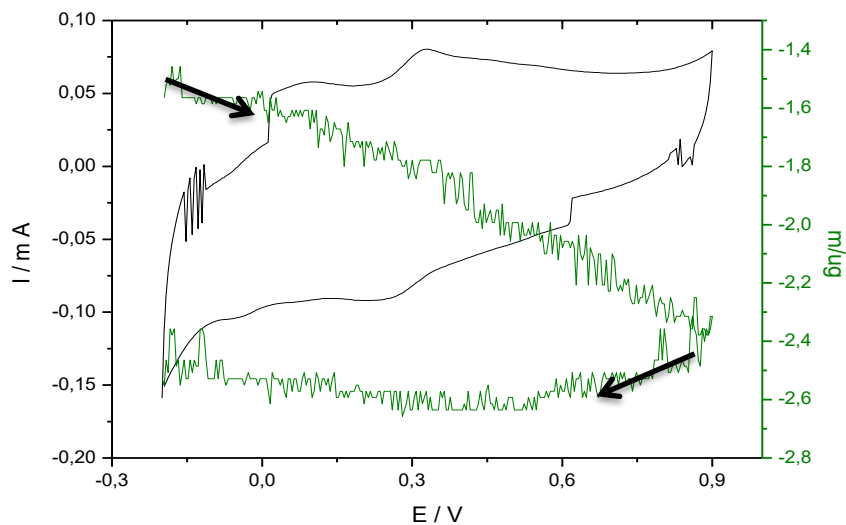
Elektrode inkubirane u otopini pufera pH=5 i o-PDA nakon prvog ciklusa elektrokemijske karakterizacije cikličkom voltametrijom pokazuje dva anodna strujna pika, Prvi na potencijalu 0,9 V koji odgovara oksidaciji monomera i drugi slabo izraženi anodni strujni vrh oksidacije fenazenskih prstenova na potencijalu između -0,1 v i 0 V. Nakon 60 ciklusa intenziteti strujnih

vrhova su porasli te su se pojavila dva nova strujna vrha koja odgovaraju oksidaciji polimera (0,1 V) i dimera (0,3 V).

Elektroda br. 2



Slika 4.50. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



Slika 4.51. Ciklički voltamogram 60. ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

Na grafu prikazanom na slici 4.50. uočavaju se tri anodna strujna vrha i to na potencijalima: -0,1 V koji je karakterističan za fenazenske prstenove, 0,9 V koji odgovara oksidaciji monomera i slabo izraženi strujni vrh na 0,6 V koji ukazuje na prisustvo dimera u sustavu. Nakon 60 ciklusa strujni vrh na -0,1 V nestaje ali zato je došlo do stvaranja novog strujnog vrha na 0,1 V oksidacije polimera te se intenzitet strujnog vrha oksidacije dimera povećao i pomaknuo u lijevo.

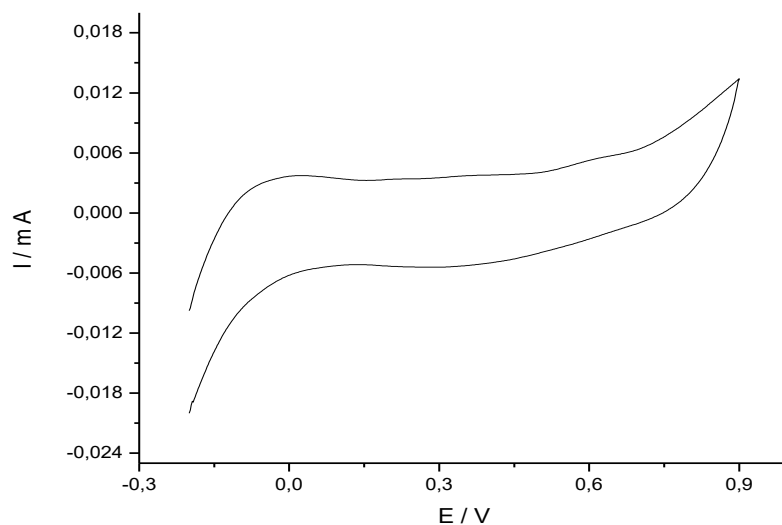
#### 4.5. Inkubacija u puferu pH=5 (uz dodatak NHS i EDC)

Homogeni sloj grafenova oksida nanesen je na Au elektrode koje su zatim uronjene u otopinu pufera pH=5 u koju smo dodali NHS i EDC i 0,525g o-DPA. Elektrode smo nakon toga preneli u metanol na 2 sata kako bi uklonili sve što se nije kemijski vezalo na sloj GO.

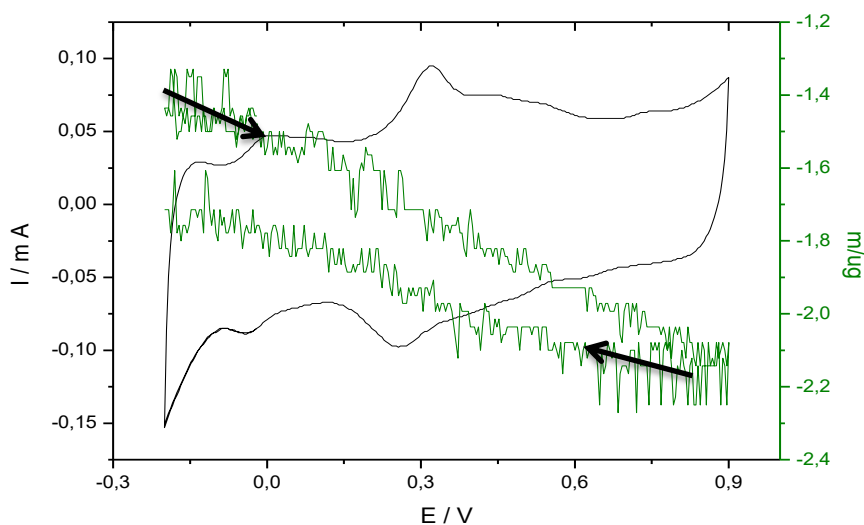
Dodatkom NHS i EDC dolazi do aktivacije skupina karboksilnih kiselina i nakon čega slijedi reakcija nastanka amina te se široko primjenjuje kod biomolekularne konjugacije i imobilizacije proteina, peptida, DNK kao mnogih supstrata polimera, silikona, nanočestica.

#### Tankoslojne elektrode

##### Elektroda br. 1



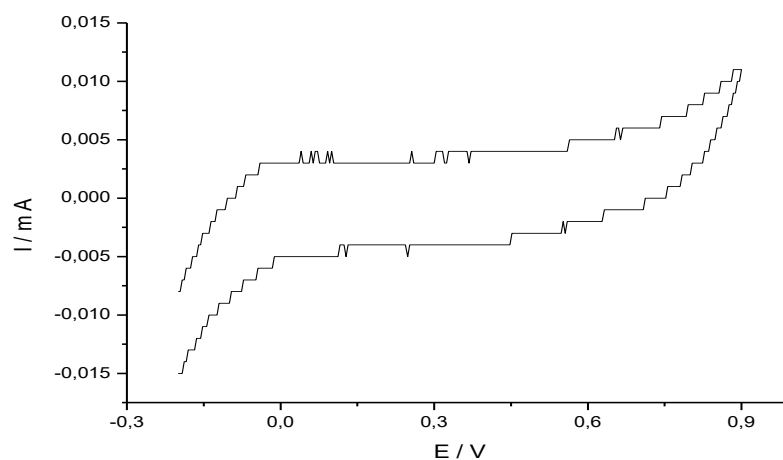
Slika 4.52. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode.



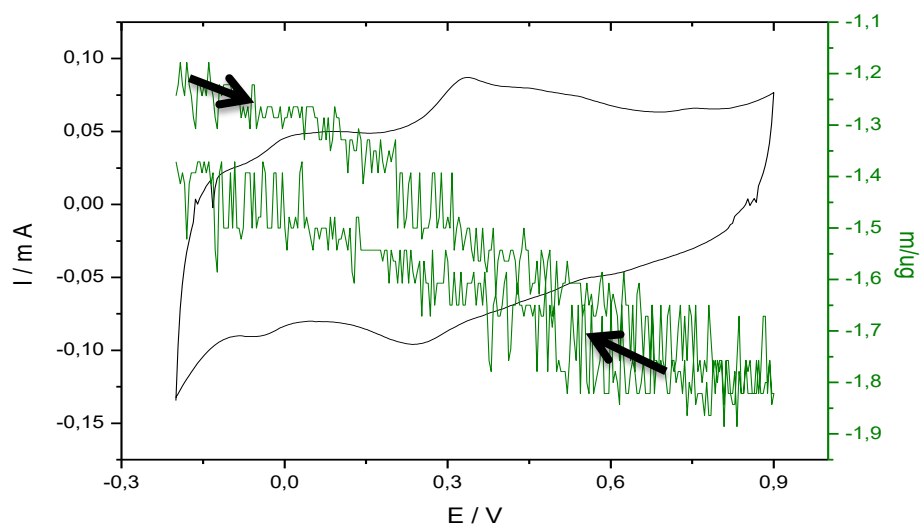
Slika 4.53. Ciklički voltamogram nakon 60 ciklusa grafenov oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

Ciklički voltamogram na slici 4.52. pokazuje slabo izraženi anodni strujni vrh na potencijalu oko -0,1 V koji je karakterističan za fenazenske prstenove i anodni vrh na 0,9 V koji odgovara oksidaciji monomera. Nakon 60 ciklusa u anodnom području uočeni su slabo izraženi vrhovi koji odgovaraju oksidaciji fenazenskih prstenova i polimera te nakon kojih slijedi jako izraženi strujni vrh oksidacije dimera. U katodnom području uočeni su odgovarajući strujni vrhovi.

#### Elektroda br. 2

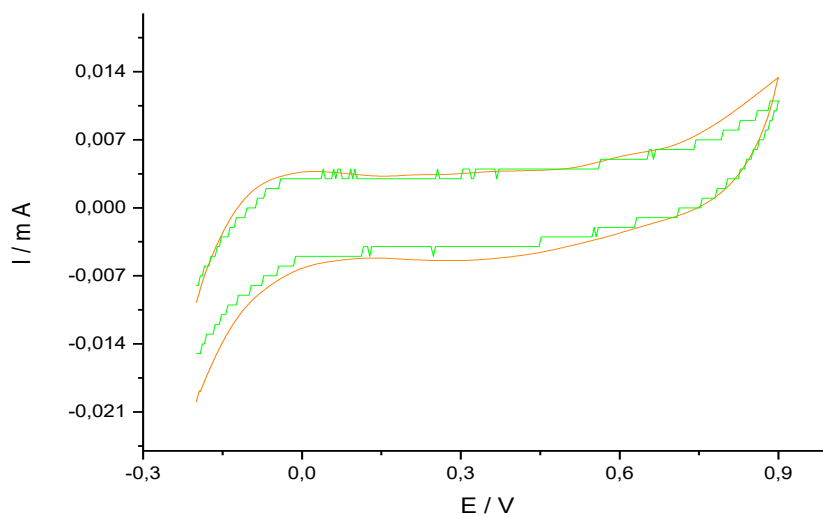


Slika 4.54. Ciklički voltamogram prvog ciklusa grafenova oksid/o-PDA kompozitne elektrode.

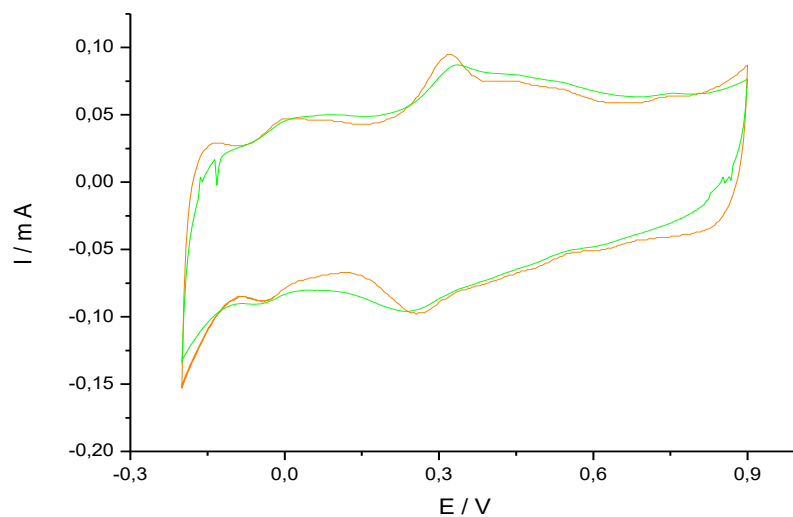


Slika 4.55. Ciklički voltamogram nakon 60 ciklusa grafenova oksid/o-PDA kompozitne elektrode (crna linija) i prikaz promjene mase na površini elektrode (zelena linija).

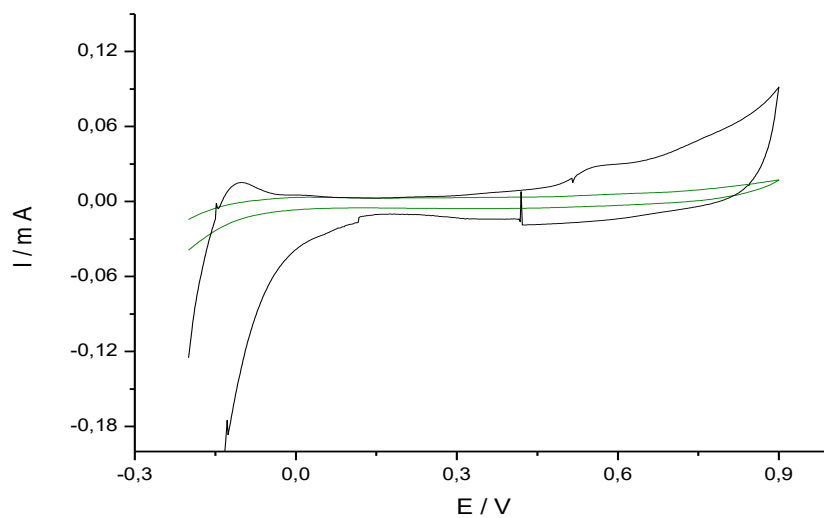
Odziv elektrode br. 2 u prvom ciklusu pokazuje anodni strujni vrh oksidacije monomera. U 60. ciklusu uočena su dva novonastala strujna vrha u anodnom području, vrh na potencijalu 0,1 V koji ukazuje na oksidaciju polimera i vrh na potencijalu 0,4 V koji je karakterističan za oksidaciju dimera.



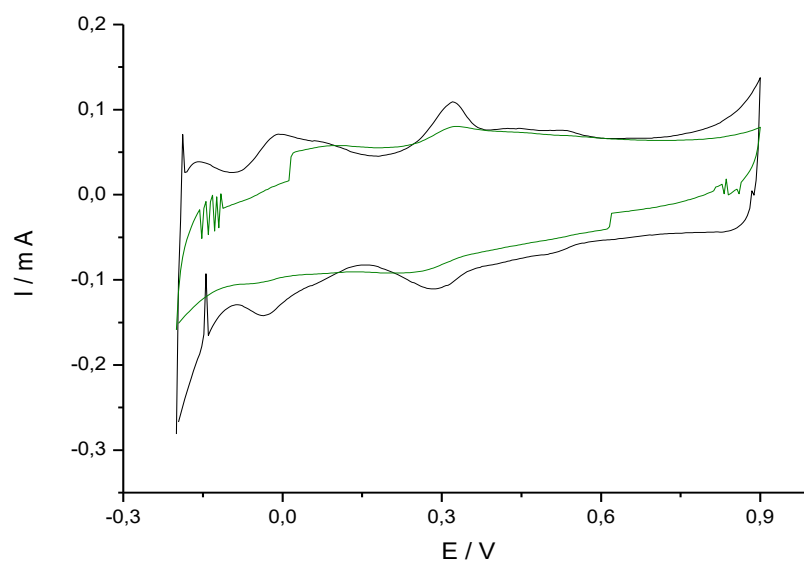
Slika 4.56. Usporedba cikličkih voltamograma obadvije elektrode nakon 1. ciklusa



Slika 4.57. Usporedba cikličkih voltamograma obadvije elektrode nakon 60 ciklusa



Slika 4.58. Usporedba cikličkih voltamograma prvog ciklusa elektrodi koje su inkubirane: u otopini pufera pH=5 i o-PDA (crna linija) i u otopini pufera pH=5 i o-PDA s dodatkom NHS i EDC.



Slika 4.59. Usporedba cikličkih voltamograma nakon 60 ciklusa elektrodi koje su inkubirane: u otopini pufera pH=5 i o-PDA (crna linija) i u otopini pufera pH=5 i o-PDA s dodatkom NHS i EDC.



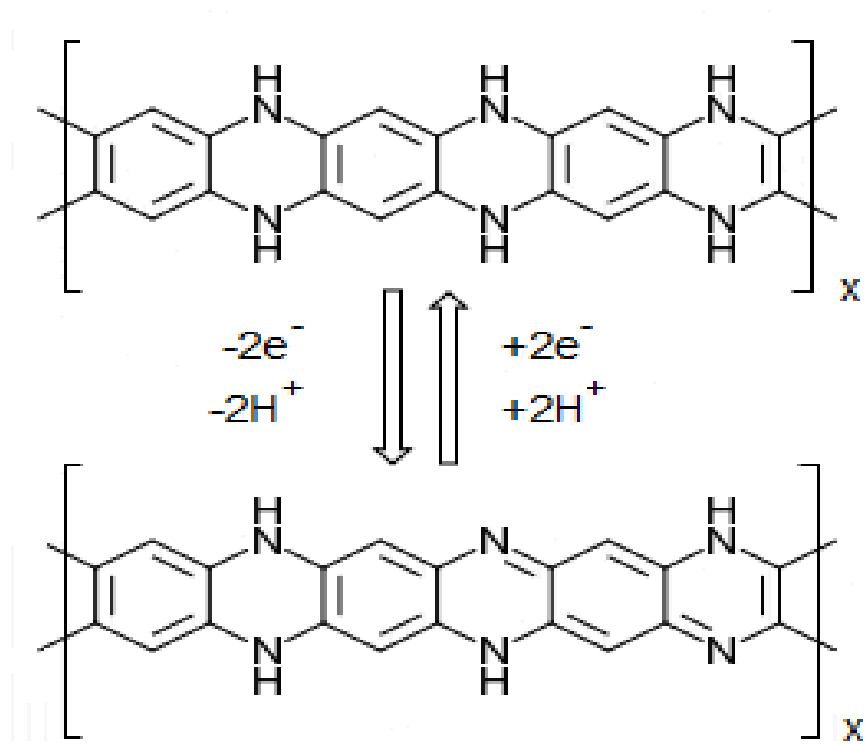
## 5. RASPRAVA

Razvoj novih funkcionalnih materijala koji posjeduju unaprijeđena ili potpuno nova fizikalno-kemijska svojstva predstavlja jedan od glavnih ciljeva modernog pristupa na području inženjerstva materijala.

Grafen je materijal koji je zbog svojih izvrsnih električnih i mehaničkih svojstva privukao pažnju radi njegove potencijalne primjene u različitim područjima znanosti i tehnologije. Između ostalog grafen ima vrlo veliku aktivnu površinu što mu otvara mogućnost primjene kao aktivne elektrode u superkondenzatorima. Međutim, sklonost aglomeraciji te relativno skroman specifični kapacitet su izazovi koje treba prevladati za njegovu široku i uspješnu primjenu u superkondenzatorima. Postoje različiti pristupi kako odgovoriti na te izazove. Jedan od pristupa uključuje ili modifikaciju grafena s odgovarajućim molekulama koje će pozitivno djelovati na njegove kapacitivne karakteristike ili pripravu njegovog kompozita s materijalom koji i sam ima dobra svojstva za primjenu u superkondenzatorima.

Cilj ovog rada bila je istražiti mogućnost modifikacije grafenovog oksida (GO) molekulama o-fenilendiamina (o-PDA) te naknadne polimerizacije vezanog o-PDA koja bi rezultirala nastankom oligomernih ili polimernih lanaca mehanizmom opisanim na slici 2.14. Modifikacija grafenova oksida molekulama o-PDA se može odvijati putem različitih mehanizama koji uključuju kemijsku reakciju između karbonilnih skupina na GO i aromatske amino skupine o-PDA te fizikalno-kemijske faktore kao što su adsorpcija o-PDA na GO, njegova interkalacija između deponiranih slojeva ali i postojanje  $\pi$ - $\pi$  interakcija se ne može isključiti.

Očekuje se da anodnom oksidacijom dobiveni polimerni lanci poli(o-PDA) poboljšaju svojstva GO a sukladno tome i grafena jer bi naboj dobiven u elektrokemijskoj reakciji o-PDA pridonio ukupnoj kapacitivnosti grafenske elektrode. Ta reakcija može se prikazati sljedećom jednadžbom:



Iako je naboj dobiven ovom elektrokemijskom reakcijom posljedica redoks reakcije, njena kinetika i njeno odvijanje u tankom sloju čine je primjenjivom u suprekondenzatorima pa se ovakav materijal naziva pseudokapacitivni materijal.

Na slici 4.1 prikazan je ciklički voltamogram GO koji je nanesen na zlatom prevučenu elektrodu od kvarca. Primjećuje se da GO ima približno pravokutni signal sve do potencijala od oko 0,8 V kad dolazi do naglog porasta struje što je najvjerojatnije posljedica oksidacije otapala i izdvajanja kisika. Na cikličkom voltamogramu može se naslutiti nekoliko slabo definiranih strujnih vrhova koji predstavljaju oksidaciju/redukciju kisikovih funkcionalnih skupina u GO.

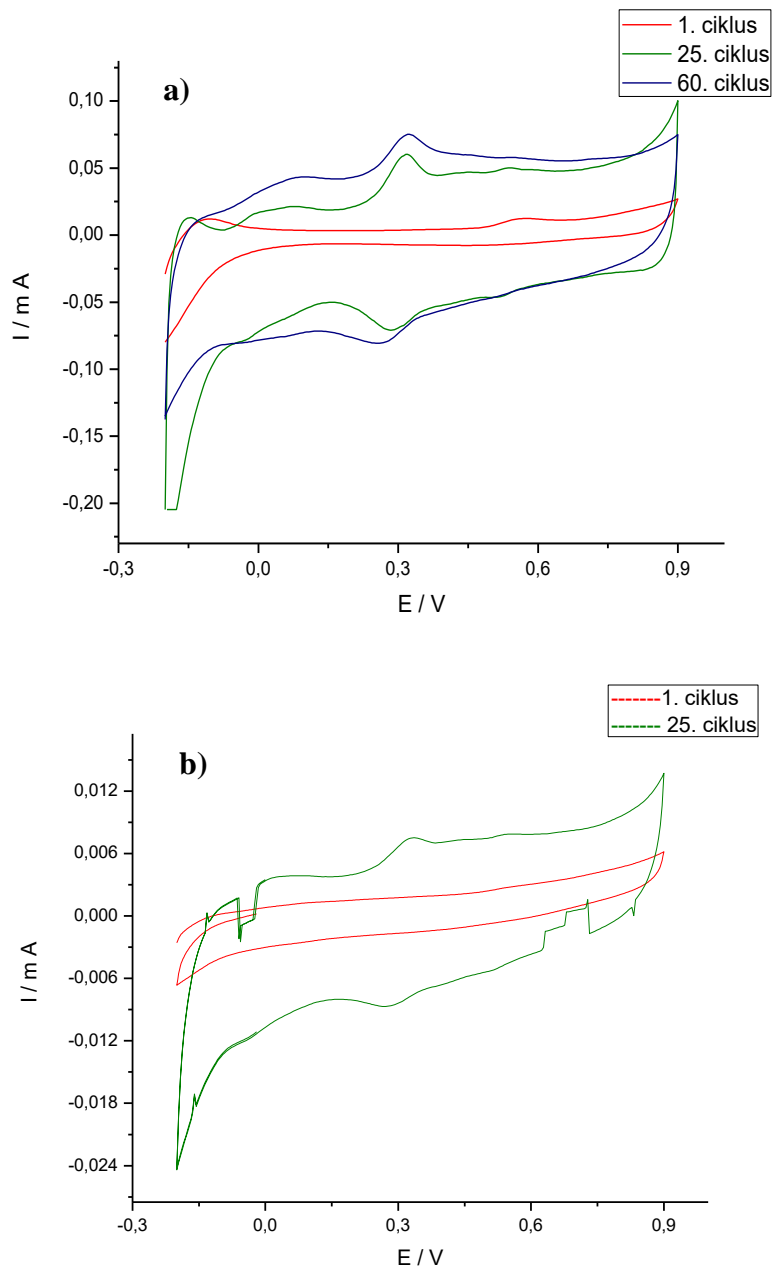
Modifikacija GO molekulama o-PDA je provedena na dva različito nanosena sloja GO koji su rezultirali slojevima različitih debljina. Ukoliko je interkalacija molekula o-PDA između slojeva GO značajan čimbenik u vezivanju, očekivalo bi se da kod debljih slojeva GO nastane više vezanog monomera, a sukladno tome i da bi se mogla proizvesti veća količina polimera.

Modifikacija slojeva je provedena inkubacijom o-PDA iz otopina različitih pH vrijednosti da bi se utvrdilo kako pH utječe na proces vezanja. Naime, konstanta ionizacije o-PDA iznosi

$pK_a=4,57$  pa će u kiselom mediju molekula biti protonirana i pozitivno nabijena, a u neutralnom mediju o-PDA neće imati neto naboja na sebi.

Na slikama 4.2-4.21 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni za GO elektrode s o-PDA inkubiranim u fosfatnom puferu  $pH=4$ . Ciklički voltamogrami su snimani za obje elektrode, s debljim i tanjim slojem GO, kroz više od 60 ciklusa promjene potencijala. Na cikličkim voltamogramima se primjećuje da ovisnost struje o potencijalu u prvim ciklusima promjene potencijala ima manje-više pravokutan oblik kao što je to bio slučaj za čistu GO elektrodu. Međutim, za razliku od čistog GO na negativnim potencijalima dolazi do značajnog porasta struje što može biti posljedica akumuliranog produkta na površini elektrode. Budući da potencijali na kojem se javlja ovaj porast struje odgovaraju potencijalima oksidacije/redukcije poli(o-PDA) moguće je pretpostaviti da je prilikom inkubacije slojeva GO u otopini monomernih jedinki o-PDA došlo do kemijske redoks reakcije između nekih kisikovih funkcionalnih skupina i o-PDA rezultirajući u reduciranoj vrsti GO te nastankom polimera. Takve kisikove funkcionalne skupine mogu biti npr. kinonske skupine čiji redukcijski potencijal može biti dovoljno visok da potakne osidaciju o-PDA monomernih jedinki.

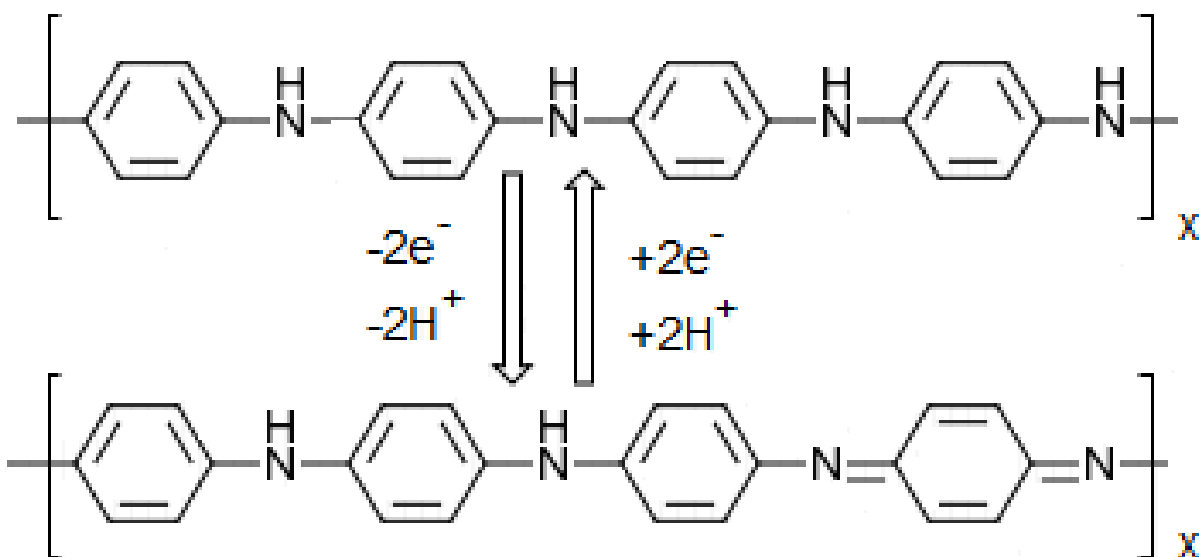
Kako raste broj ciklusa promjene potencijala u cikličkoj voltametriji dolazi do porasta struje kroz čitavo područje potencijala (slika 5.1a i 5.1b) što znači da se na višim anodnim potencijalima, iznad 0,8 V, porast struje može pripisati barem dijelom oksidaciji inkubiranog monomera.



Slika 5.1. Ciklički voltamogrami za prvi, 25 i 60 ciklus promjene potencijala za GO elektrodu inkubiranu u otopini o-PDA, pH=4: a) tanki sloj GO; b) debeli sloj GO. Brzina promjene potencijala = 50 mV/s

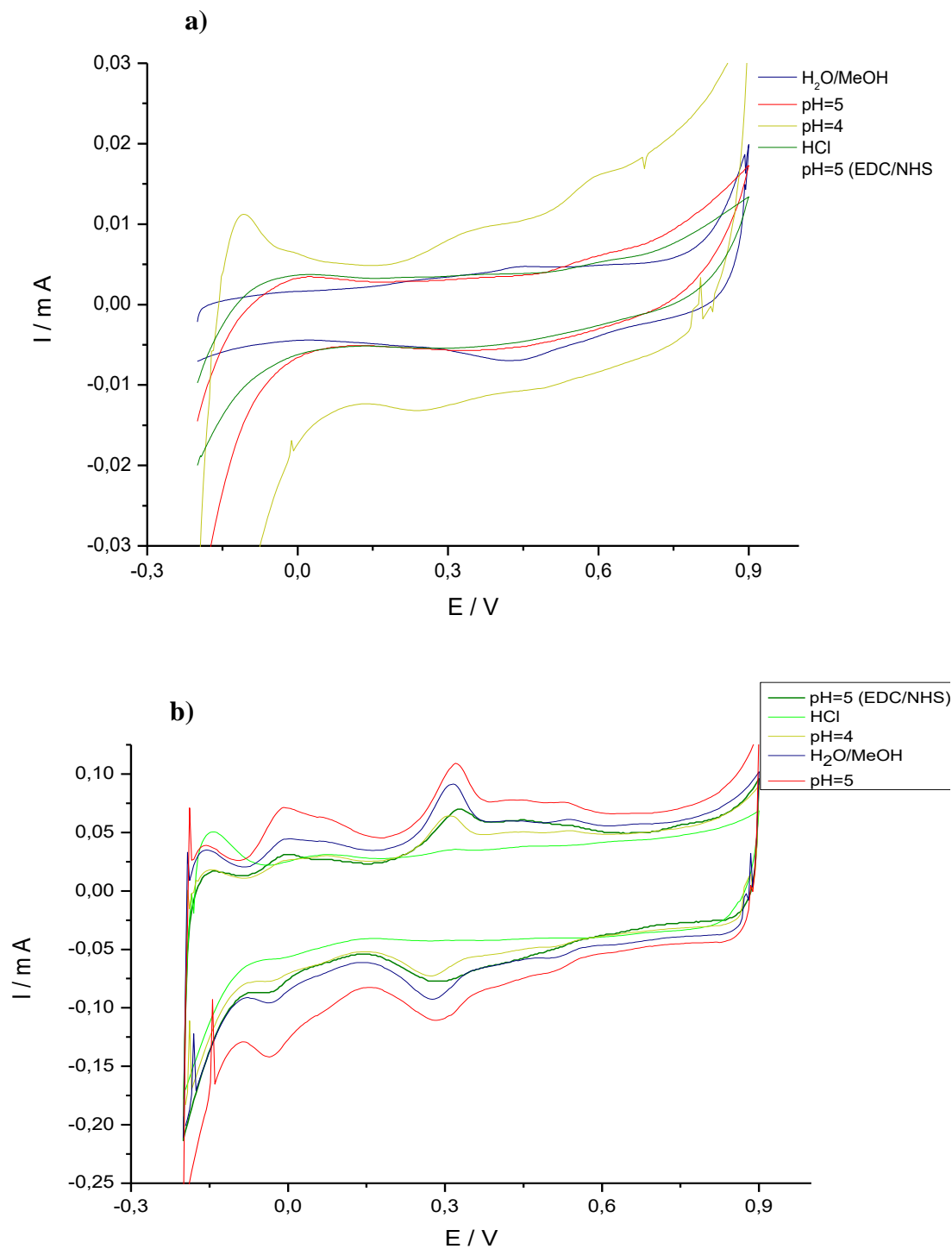
Porast struje kroz čitavom području ispitivanog potencijala je dobro sa stajališta primjene ovog materijala u superkondenzatorima jer je to upravo odziv koji se očekuje od dobrih pseudokapacitivnih materijala. Također, mogu se uočiti, pogotovo kod većeg broja ciklusa, da se javljaju dva dodatna para strujnih vrhova, jedan na potencijalima od oko 0 V a drugi na

potencijalima između 0,2-0,3 V. Prvi par strujnih vrhova se nalazi na potencijalima oksidacije i redukcije poli(o-PDA) a drugi par strujnih vrhova na potencijalima prijelaza leukoemeraldin/emeraldin (slika 5.2) kod polianilina. Obje strukture su prikazane na slici 2.13.



Slika 5.2. Reakcijski mehanizam prijelaza leukoemeraldin/emeraldin

Na slici 5.1a prikazani su voltamogrami prvog, 25. i 60. ciklusa elektrode na koju je GO nanešen u tankom sloju i koja je inkubirana u otopini *o*-PDA i pufera pH = 4. Slika 5.1b prikazuje voltamograme prvog i 25. ciklusa elektrode na koju je GO nanešen u debelom sloju i koja je inkubirana u otopini *o*-PDA i pufera pH = 4. Usporedbom cikličkih voltamograma prvog ciklusa elektroda na koje je sloj GO nanešen u tankom i debelom sloju može se uočiti kako u slučaju tanko nanesenog sloja GO postoje strujni vrhovi koji ukazuju na prisutnost nastanka struktura koje sadrže fenazenske prstenove kao i dimera. Specifični kapacitet u prvom ciklusu elektroda na koje je GO nanesen u tankom sloju je vidno veći. Povećanjem broja ciklusa razlika te vrijednosti postaje sve veća u korist elektrode s tankim slojem GO. Nakon otprilike 40 ciklusa intenziteti strujnih vrhova elektroda s tankoslojnim GO počinju opadati dok kod elektroda s debelim slojem GO dolazi do elektropolimerizacije te intenziteti strujnih vrhova rastu. Uzrok toj odgođenoj polimerizaciji kod elektroda s debeloslojnim GO najvjerojatnije je debljina sloja te elektrolitu treba puno više vremena da prođe kroz debeli sloj GO.



Slika 5.3. Ciklički voltamogrami a) prvog ciklusa i b) 25. ciklusa elektroda s tankom slojem GO u različitim otopinama

Na slici 5.3 prikazana je usporedba cikličkih voltamograma dobivenih nakon inkubacije o-PDA u različitim otopinama i to za prvi (slika 5.3a) i 25 ciklus (5.3b) promjene potencijala. Iz

cikličkih voltamograma može se zaključiti značajan utjecaj medija a ponajviše pH vrijednosti na vezanje o-PDA na GO elektrodu.

U prvom ciklusu promjene potencijala (slika 5.3a) visina struje je približno jednaka za sve medije inkubacije osim što je kod pH=4 registrirana struja nešto veća od ostalih. Kod niskih potencijala elektrode inkubirane kod nekih medija pokazuju porast struje a to je područje potencijala na kojima se može registrirati oksidacija/redukcija fenazenskih prstenova. To znači da bi inkubacija o-PDA mogla biti praćena kemijskom reakcijom.

Nakon 25 ciklusa (slika 5.3b) s povećanjem pH vrijednosti rastu i intenziteti anodnih i odgovarajućih katodnih strujnih vrhova. Posebno se ističu parovi strujnih vrhova na približno 0 V i 0,3 V što je objašnjeno elektrokemijskim reakcijama poli(o-PDA) i polianilina. Međutim, visine strujnih vrhova se značajno razlikuju ovisno o inkubacijskoj otopini. Najviše produkta nastaje u slučaju inkubacije iz otopina neutralnih, tj. blago kiselih medija. Moguće objašnjenje može se tražiti u mehanizmu vezanja o-PDA na GO. Npr. ukoliko je vezanje elektrostatske prirode koje nastaje uslijed privlačenja pozitivno nabijenih molekula o-PDA s negativno nabijem ioniziranim karboksilnim skupinama na površini GO, optimalan pH za vezanje bi bio onaj koji bi bio dovoljno nizak da značajn udio o-PDA je u protoniranom obliku a da je istovremeno određena količina karboksilnih kiselina ionizirana.

Paralelno s cikličkim voltamogramima određivana je i promjena mase na elektrodi za vrijeme oksidacijskih i redukcijskih reakcija. Nanošenjem sloja materije na površinu pločice kristala dolazi do promjene rezonantne frekvencije pločice. Povećanjem mase na pločici kristala smanjuje se rezonantna frekvencija. Promjena mase na elektrodi je izračunata prema jednadžbi 2.9.

S nastankom oligomera i polimera rezonantna frekvencija se smanjivala, odnosno masa zlatne kvarc kristalne elektrode je rasla. Kod anodne polarizacije dolazi do oksidacije polimera i dimera nastalih tijekom inkubacije kao i monomernih jedinica. Prilikom anodne oksidacije se može očekivati pad mase Au elektrode što se vidi grafu na slici 4.55. Kada se na elektrodu narine negativni potencijal dolazi do redukcije tj. nastajanja polimera te je za očekivati porast mase elektrode. Ova pojava je objašnjena ionskom dinamikom. Prilikom oksidacije dolazi do otpuštanja protu-iona iza sloja a redukcijom do njihove ugradnje.

## 6. ZAKLJUČAK

- Modifikacijom grafenova oksida s molekulama o-PDA se moguće je utjecati na njegova svojstva.
- Prilikom inkubacije slojeva GO u otopini monomernih jedinki o-PDA došlo je do kemijske redoks reakcije između nekih kisikovih funkcionalnih skupina i o-PDA rezultirajući u reduciranoj vrsti GO te nastankom polimera.
- Porastom broja ciklusa promjene potencijala u cikličkoj voltametriji dolazi do porasta struje kroz čitavo područje potencijala te na višim anodnim potencijalima porast struje se može pripisati barem dijelom oksidaciji inkubiranog monomera. Kod većeg broja ciklusa se javljaju dva dodatna para strujnih vrhova, jedan na potencijalima od oko 0 V a drugi na potencijalima između 0,2-0,3 V koji pripadaju oksidaciji struktura s fenazenskim prstenovima te oksidaciji polimera.
- S povećanjem pH vrijednosti medija u kojem su se elektrode inkubirale rastu i intenziteti anodnih i odgovarajućih katodnih strujnih vrhova te najviše produkta nastaje u slučaju inkubacije iz otopina neutralnih, tj. blago kiselih medija.
- U prvih 40 ciklusa promjene potencijala, elektrode s tankim slojem imaju vidno veću ukupnu kapacitivnost nakon čega specifični kapacitet elektroda počinje opadati dok nakon 40 ciklusa promjene potencijala elektroda s debelim slojem GO dolazi do elektropolimerizacije te intenziteti strujnih vrhova rastu.
- Prilikom anodne oksidacije dolazi do pada mase, a kada se na elektrodu narine negativni potencijal dolazi do redukcije tj. nastajanja polimera te raste mase.



## 7. SIMBOLI

- $A$  - površina elektrode,  $\text{cm}^2$ ,
- $c$  – koncentracija elektroaktivne vrste u otopini,  $\text{mol dm}^{-3}$
- $E$  – potencijal, V
- $E_g$  - energija zabranjene zone, eV
- $E_{\text{poč}}$  – početni potencijal, V
- $E_{\text{kon}}$  – konačni potencijal, V
- $E_p$  – potencijal strujnog vrha, V
- $\Delta E_p$  – razlika između potencijala vrhova oksidacije i redukcije
- $E^\circ$  - standardni redukcijski potencijal, V
- $I$  – struja, A
- $i_p$  - strujni vrh, A,
- $n$  - stehiometrija elektrona,
- $D$  – difuzijski koeficijent ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),
- $v$  – brzina promjene potencijala (V/s).
- $R$  – opća plinska konstanta,  $R=8,314\ 472\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
- $T$  – apsolutna temperatura, K,
- $F$  – Faradeyeva konstanta,  $F = 9,648\ 53399 \cdot 10^4\ \text{C mol}^{-1}$
- $\alpha$  – koeficijent prijelaza
- $k^\circ$  - standardna konstanta brzine elektrodne reakcije
- $C_f$  – osjetljivost EQCM
- $f_0$  – frekvencija kristala kvarca prije promjene mase, Hz
- $\Delta f$  - promjena frekvencije, Hz
- $\Delta m$  – promjena mase, g
- $M$  – molarna masa,  $\text{g mol}^{-1}$
- $\rho_p$  – gustoća kvarca
- $\mu_p$  – modul smičnosti kvarca
- $\eta_L$  viskoznost i tekućine
- $\rho_L$  - gustoća

## 8. LITERATURA

1. Bilal, Salma.: Electrochemical synthesis and spectroelectrochemical characterization of novel conducting poly(o-phenylenediamin-co-o-/m-toludine), 2007.
2. <http://www.graphenea.com/>
3. Ray, S.C.: Application of graphene and graphene-oxide based nanomaterials, Elsevier, 2015., str. 39-51.
4. Wang, h., Cui, L.F., Yang, Y.: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries, Journal of American chemical society, 132 (2013), str. 13978–13980
5. Lei, W., Si, W., Xu, Y., Gu, Z., Hao, Q.: Conducting polymer composite with graphene for use in chemical sensors and biosensors, Microchimica acta, 181 (2014), str. 707-722.
6. Bredas, J.L., Street, G.B.: Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers, Accounts of Chemical Research, 18 (1985), str. 309-315.
7. Stejskal, J.: Polymers of phenylenediamines, Progress in Polymer science, Vol. 41., 2015., str. 1-31.
8. Warner, J., Schaffel, F., Rummeli, M., Buchmatink, A.: Graphene: Fundamentals and Emergent Applications, Elsevier, 2012. str. 5-59.
9. Molapo, K.M. i sur.: Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline, International journal of electrochemical science, 7 (2012), str. 11859-11875.
10. Chandrasekhar, P.: Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach, Springer science + business media, 1999. str. 10-22.
11. Gomes, A.D.S.; New polymers for special applications, InTech, 2012. str.
12. Zhang, Q., Li, Y., Feng, Y., Feng, W.: Electropolymerization of graphene oxide/polyaniline composite for high-performance supercapacitors, Electrochimica Acta, 90 (2013.), str. 95-100.
13. Losito, I., Palmisano, F., Zambonin, P.G.: o-Phenylenediamin electropolymerization by cyclic voltammetry combined with electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, Anal.Chem. (2013.), str. 4968-4995.

14. Yadegari, H., Heli, H., Jabbari, A.: Graphene/poly(ortho-phenylenediamin) nanocomposite material for electrochemical supercapacitor, *Solid state electrochemistry* 17 (2013), str. 2203-2212.
15. Jaidev, Ramaprabhn, S.: Poly(ortho-phenylenediamin)/graphene nanocomposite for supercapacitor applications, *Journal of materials chemistry*, 22 (2012), str. 18775.
16. Chiba, K., Ohsaka, T., Ohnuki, Y., Oyama, N.: Electrochemical preparation of ladder polymer containing phenazin ring, *J. Electroanal. Chem*, 219 (1987), str. 117-124.
17. Sestrem, R.H., Ferreira, D.C., Landers, R., Temperini, M.L.A., do Nascimento, G.M.: Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamin, *European polymer journal*, 46 (2010), str. 484-493.
18. Li, D., Kauer, R.B.: Graphene-based materials, *Materials science*, 320 (2008), str. 1170.
19. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Snoff, R.S.: The chemistry of graphene oxide, *Chemical society reviews*, 39 (2010), str. 228-240.
20. Lin, J., Tang, J., Gooding, J.J.: Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene, *Journal of materials chemistry*, 22 (2012), str. 12435-12452.
21. Marx, A.K.: Quartz crystal microbalance: A useful tool for studying thin polymer systems at the solutions-surface interface, *Biomacromolecules*, 4 (2003), str. 1099-1120.
22. Mabbott, G.A.: An introduction to cyclic voltammetry, *Journal of chemical education*, 60 (1983), str. 697-701.
23. Kissinger, P.T., Heineman, W.R.: Cyclic voltammetry, *Journal of chemical education*, 60 (1983), str. 702-706.
24. Bard, A.J., Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2 (2001).
25. Oyama N, Ohsaka T, Chiba K, Takahashi K.: Effects of supporting electrolyte and pH on charge transport within electropolymerized poly(ortho-phenylenediamine) films deposited on graphite electrodes, *Bull Chem Soc Japan* 61(1988), str. 1095-1101.

## ŽIVOTOPIS

Albina Glibo rođena je 29.6.1990. godine u Slavonskom brodu. Po završetku osnovne škole upisuje Srednju školu Matija Antun Reljković u Slavonskom brodu, smjer Ekološki tehničar. 2009. godine maturira, nakon čega nastavlja daljnje obrazovanje u Zagrebu, upisujući preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. Godine 2014. upisuje diplomski studij na istom fakultetu, smjer Specifični materijali i napredne tehnologije.