

# Modifikacija grafenova oksida aromatskim aminima

---

Spajić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:526510>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Spajić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat Ivan Spajić

Predao je izrađen diplomski rad dana: 6. srpnja 2017.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Suzana Sopčić, znanstveni suradnik, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u  
Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu  
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 11. srpnja 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Spajić

MODIFIKACIJA GRAFENOVA OKSIDA AROMATSKIM AMINIMA

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Dr. sc. Suzana Sopčić

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Zagreb, srpanj 2017.

*Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Zoranu Mandić na odabiru teme, vođenju kroz rad, savjetima i sugestijama tijekom izvođenja eksperimenta kao i pri pisanju rada. Posebno hvala za motivaciju, strpljenje i razumijevanje pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Denisu Sačer i dr. sc. Marijani Kraljić Roković na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada, na razumijevanju te na kvalitetnim i nadasve korisnim savjetima. Hvala za uloženo vrijeme i trud, što mi je uvelike pomoglo pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem se mag. appl. chem. Mateji Đud na FTIR-ATR snimkama uzoraka.*

*Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na beskrajnoj podršci pri studiranju i izradi ovog rada.*

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je modifikacija grafenova oksida (GO) aromatskima aminima, anilinom i *o*-fenilendiaminom, s ciljem dobivanja GO-elektroda poboljšanih kapacitivnih svojstava. Sinteza GO-a provedena je iz grafita prema Hofmann-ovoj metodi, te je dobiveni GO nanešen na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu metodom *spin coatinga*. Tanki sloj GO-a modificiran je u različitim sustavima otopina anilina i *o*-PDA na način da su GO-elektrode uranjane u otopine tijekom 24 sata (inkubacija). Za inkubaciju su pripravljene 4 vrste otopina, 0,1 M otopina anilina i 0,1 M otopina *o*-PDA svaka u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopinama. Ispitivanja modificiranih GO-elektroda provedena su metodom cikličke voltametrije i pomoću elektrokemijske kvarc-kristalne mikrovage (EQCM). Za karakterizaciju dobivenih GO-elektroda korištena je FTIR-ATR spektroskopija.

Modifikacijom GO-a u otopinama anilina i naknadnom elektrokemijskom oksidacijom (do 0,8 V vs. ZKE) poboljšan je kapacitet GO-a, međutim puno veće poboljšanje kapaciteta postignuto je modifikacijom u otopinama *o*-PDA. Specifični kapacitet pripremljenog GO-a je vrlo nizak i iznosi oko 5 F/g, a nakon modifikacije GO-elektroda u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini anilina i nakon elektrokemijske oksidacije postignut je za oko 3 puta veći specifični kapacitet. U slučaju modifikacije u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini anilina dolazi do značajnog povećanja kapaciteta GO-a, ali nakon elektrokemijske oksidacije dolazi do naglog pada, vjerojatno zbog nastajanja nevodljivog oblika polianilina. Međutim, modifikacijom GO-a u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini *o*-PDA dolazi do vezanja dovoljnih količina monomera za formiranje polimernih lanaca fenazenske strukture, što povisuje specifični kapacitet GO-a na 113,6 F/g. Modifikacijom GO-a u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini *o*-PDA, također dolazi do povećanja specifičnog kapaciteta, koji iznosi 83,4 F/g, opet zahvaljujući polimernim lancima *o*-PDA. Obje GO-elektrode modificirane u otopinama *o*-PDA pokazuju izvrsnu stabilnost i zadržavaju relativno visoke kapacitete i nakon elektrokemijske oksidacije. Prema tome, GO modificiran molekulama *o*-PDA pokazuje vrlo dobra elektrokemijska svojstva, dobru vodljivost električne struje, te obećavajuće rezultate za primjenu ovakvih elektroda u superkondenzatorima.

Ključne riječi: grafenov oksid (GO), anilin, *o*-fenilendiamin (*o*-PDA), vodljivi polimeri, superkondenzator.

## ABSTRACT

In this work, modification of graphene oxide (GO) with aromatic amines, aniline and *o*-phenylenediamine, has been carried out with the aim of obtaining GO-electrodes with improved capacitive properties. The synthesis of GO was performed from graphite according to Hofmann's method and the resulting GO was deposited on a gold covered quartz crystal electrode by the spin coating method. Thin layer of GO was modified in various solutions of aniline and *o*-PDA by inserting GO-electrodes into solution for 24 h (incubation). Four types of solutions were prepared for incubation: 0.1 molar solutions of aniline and *o*-PDA in H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Modified GO-electrodes were tested by cyclic voltammetry method and using quartz crystal microbalance (EQCM). FTIR-ATR spectroscopy was used for characterization of the obtained GO electrodes.

Modification of GO in aniline solutions and his subsequent electrochemical oxidation (up to 0.8 V vs. SCE) improved the capacitance of GO, but modification of GO in *o*-PDA solutions resulted in much greater capacitance enhancement. The specific capacitance of the prepared GO is very low, about 5 F/g, but after modification of GO in aniline solution of H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH and after his electrochemical oxidation, specific capacitance increased about 3 times. In the case of modification GO in aniline solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a significant increase in its capacity was obtained, but after electrochemical oxidation of GO a sudden fall in capacitance occurred, probably due to the emergence of a non-conducting form of polyaniline. However, by modifying GO in *o*-PDA solution of H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH, sufficient amount of monomer was attached to GO to form the polymer chains of the phenazine structure, which increases a specific capacitance of GO to 113,6 F/g. GO modified in *o*-PDA solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, also gives an increase in specific capacity which is 83.4 F/g, again due to the polymeric chains of *o*-PDA. Both GO-electrodes modified in *o*-PDA solutions showed excellent stability and retained relatively high capacitances after electrochemical oxidation. Thus, GO modified with *o*-PDA molecules showed excellent electrochemical properties, good electrical conductivity and promising results for its application in supercapacitors.

Keywords: graphene oxide (GO), aniline, *o*-phenylenediamine (*o*-PDA), conducting polymers, supercapacitor.

## **Sadržaj**

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	3
2.1. GRAFEN.....	3
2.2. GRAFENOV OKSID I NJEGOVO DOBIVANJE .....	6
2.2.1. Redukcija grafenova oksida .....	9
2.2.2. Funkcionalizacija grafenova oksida .....	10
2.3. VODLJIVI POLIMERI.....	12
2.3.1. Polianilin.....	14
2.3.2. Poli- <i>o</i> -fenilendiamin.....	18
2.4. SUPERKONDENZATORI.....	20
2.5. METODE ISPITIVANJA .....	25
2.5.1. Ciklička voltometrija .....	25
2.5.2. EQCM – Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga .....	29
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	31
3.1. KEMIKALIJE.....	31
3.2. PRIPREMA GO - ELEKTRODA I MODIFIKACIJA GO-a .....	32
3.3. ISPITIVANJA PRIPREMLJENIH ELEKTRODA .....	33
<b>4. REZULTATI</b> .....	35
4.1. REZULTATI CIKLIČKE VOLTAMETRIJE .....	35
4.1.1. Modifikacija GO-a s anilinom .....	37
4.1.2. Modifikacija GO-a s <i>o</i> -PDA .....	40
4.2. REZULTATI EQCM .....	43
4.2.1. Modifikacija GO-a s anilinom .....	43
4.2.2. Modifikacija GO-a s <i>o</i> -PDA .....	45
4.3. REZULTATI KARAKTERIZACIJE GO-ELEKTRODA FTIR METODOM .....	48
<b>5. RASPRAVA</b> .....	50
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	59
<b>7. SIMBOLI</b> .....	60
<b>8. LITERATURA</b> .....	61



## 1. UVOD

Nakon 2004. godine, kada je mikromehaničkim raslojavanjem grafita pomoću ljepljive trake dobiven grafen (monosloj grafita debljine jednog C atoma), velik broj znanstvenih centara kreće s istraživanjima svojstava i mogućnostima primjene ovog materijala. Razlog zainteresiranosti istraživača za grafen krije se u njegovim izvanrednim svojstvima koja mu omogućuju primjenu u gotovo svim tehnološkim područjima od nanotehnologije i kvantne fizike do praktične elektronike i mehanike. Dosadašnja istraživanja pokazuju da je to najtanji, a istovremeno i najčvršći i najžilaviji poznati materijal (čak 100 puta čvršći od čelika) [1,2]. Zahvaljujući ovakvim mehaničkim svojstvima i zbog svoje niske gustoće, otvara se široko područje izrade laganih i vrlo čvrstih kompozitnih materijala na bazi grafena za primjenu u avioindustriji i u svemirskim istraživanjima. Nadalje, očekuje se i da će današnje silicijske tranzistore zamijeniti tranzistori na bazi grafena, koji će biti brži i otporniji na visoke temperature što će omogućiti izradu djelotvornijih računala [3,4]. Uza sve to, grafen posjeduje i izvanrednu električnu i toplinsku provodnost, te gotovo potpunu prozirnost zbog čega je trenutno u svijetu tehnologije vjerojatno najpopularniji materijal.

Sličnim svojstvima odlikuju se i materijali na bazi grafena poput grafenova oksida (GO) koji predstavlja grafen s nasumično raspoređenim hidroksilnim, epoksidnim, karbonilnim i karboksilnim skupinama. Zahvaljujući tome istraživanja su velikim djelom usmjerena i na GO, koji također pruža mogućnosti za vrlo široku primjenu, primjerice u sensorima, galvanskim člancima, superkondenzatorima, fotonaponskim ćelijama, nanokompozitima i sl [5-11]. Međutim, preduvjet za iskorištavanje grafena i GO-a u takvim primjenama je dostupnost preradljivih listova grafena i GO-a u velikim količinama, dakle proizvodnja na industrijskoj razini.

Glavni razlog današnjih sve većih problema vezanih za energetske sigurnost i općenitu održivost postojećih energetskih sustava je u porastu globalne potrošnje energije i štetnog utjecaja na okoliš od strane konvencionalnih izvora energije. Zbog toga se javljaju potrebe za razvojem čistih i obnovljivih izvora energije, kao što su energija sunca, vjetra, vode i biomase. Međutim, jedan od glavnih problema vezanih za obnovljive izvore energije je pohrana energije i upravo na tom području značajnu ulogu mogu odigrati grafen i materijali na bazi grafena poput GO-a. Zbog svojih dobrih električnih i

mehaničkih svojstava i relativno niske cijene, ovi materijali predstavljaju gotovo savršen elektroaktivni materijal u elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije u koje spadaju i superkondenzatori.

Superkondenzatori su elektrokemijski spremnici energije koji mogu doseći vrlo visoke kapacitete i u kratkom vremenu isporučiti velike količine energije. Osim toga imaju dovoljno dug životni vijek što osigurava širok raspon primjene superkondenzatora, počevši od prijenosne elektronike preko hibridnih i električnih vozila do industrijske elektroprivrede. Oni pohranjuju energiju procesom nabijanja elektrokemijskog dvosloja i/ili efektom pseudokapacitivnosti, a nabijanje elektrokemijskog dvosloja upravo je karakteristično za ugljične materijale velike specifične površine poput ugljikovih nanocijevi i grafena [12]. Na ovakve materijale mogu se vezati aktivni materijali koji pokazuju mehanizam pseudokapacitivnosti, a to mogu biti različite monoatomne vrste, metalni oksidi ili razne organske molekule i polimeri [8,9].

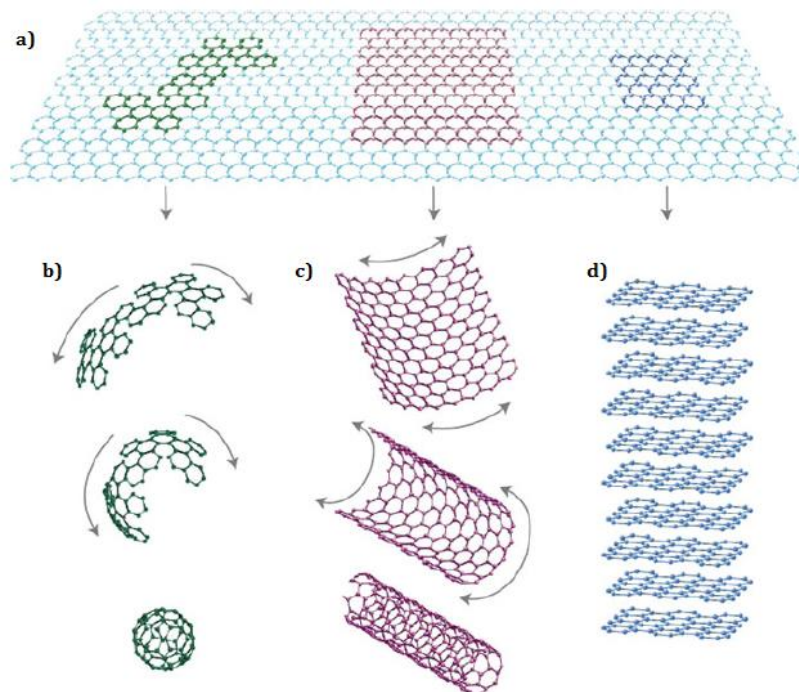
Cilj ovog rada je priprava elektroda na bazi GO-a poboljšanih kapacitivnih svojstava, te ispitivanje GO-elektroda za primjenu u superkondenzatorima. Poboljšanje svojstava provedeno je modifikacijom površine GO-a molekulama anilina i *o*-fenilendiamina s ciljem polimerizacije ovih aromatskih amina na površini GO-a. Polimerizacijom navedenih amina nastali bi vodljivi polimeri polianilin odnosno poli-*o*-fenilendiamin koji bi svojim pseudokapacitivnim svojstvima doprinjeli ukupnoj kapacitivnosti GO-elektroda [2,9,13-16]. Iako ovako modificirani GO ima slabiju električnu provodnost u odnosu na čisti grafen, njegova upotreba bi mogla biti opravdana obzirom na veliku poroznost koja mu omogućuje bolju izmjenu iona. Također, prednost GO-a je niža cijena u odnosu na grafen, ali i bolja topljivost i lakše nastajanje disperzija, što je neophodno za pripravu i ispitivanje GO-elektroda [1].

U svakom slučaju, vezanje vodljivog polimera na površini, bilo grafena ili GO-a, osiguralo bi nastajanje dodatnog pseudokapacitivnog naboja zbog redoks reakcija vodljivog polimera, što bi zasigurno utjecalo na povećanje specifičnog kapaciteta superkondenzatora.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. GRAFEN

Grafen je osnovna jedinica grafita, odnosno samo jedan sloj C atoma heksagonski povezan u beskonačnu ravninu. Ovakvi listovi debljine samo jednog C atoma posljedica su  $sp^2$  hibridizacije odnosno kombinacije  $\sigma$  i  $\pi$ -veza, zbog čega su prisutne vrlo jake interakcija između C atoma unutar slojeva. Nakon što je dobiven čisti grafen u dovoljnim količinama za detaljnija istraživanja, pomoću Ramanove spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) otkriveno je da s povećanjem broja grafenskih slojeva dolazi do promjene u svojstvima. Tako je utvrđeno da grafitom nazivamo 3D strukturu koja sadrži minimalno osam grafenskih slojeva, a struktura koja predstavlja prijelaznu fazu od grafena do grafita, dakle od 2 do 7 grafenskih slojeva, naziva se kvazi-grafenom [17]. Stoga se naziv grafen odnosi isključivo na jedan sloj grafita (**Slika 2.1 a**). Grafen se, ovisno o načinu dobivanja, pojavljuje u različitim oblicima, naprimjer kao grafenske nano-vrpce (širine do 50 nm) ili kao grafenske nano-pločice koje su obično građene iz nekoliko slojeva, pa zapravo predstavljaju kvazi-grafen [17].



**Slika 2.1.** Struktura grafena je osnova za izgradnju svih ugljikovih modifikacija, osim dijamanta. **a)** beskonačni 2D list heksagonski povezanih C atoma, **b)** 3D sferična struktura fulleren (C<sub>60</sub>), **c)** štapićasta 1D struktura ugljikovih nanocijevi (CNT's) i **d)** 3D struktura grafita.

Danas postaje sve jasnije da je grafen osnova svih ugljikovih nanomaterijala, tj. osnovni element svih grafitnih struktura, tako da sva svojstva ugljikovih nanocijevi ili fullerena proizlaze iz grafenske nanostrukture (**Slika 2.1**) [17]. Dvije vrlo važne značajke grafena su njegova dvodimenzionalna struktura i amfoterni karakter, koji je svojstven i grafitu. Amfoterni karakter zapravo znači da se grafen 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 vrijednost od 4.6 eV. Zbog toga se grafen ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone ("zero-band-gap semiconductor" – poluvodič bez zabranjene zone), odnosno vodljiva i valentna vrpca se dodiruju u Brillouinovoj zoni. Amfoterni karakter daje grafenu, a i grafitu, jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja u mnogim materijalima. Zbog toga i elektron donori i elektron akseptori omogućuju stvaranje vodljivih kompleksa s grafitom ili grafenom što se može reakcijama (jednadžbe 1 i 2).



gdje je C – grafen, D – donor i A – akseptor.

Slojevita struktura igra važnu ulogu u reakcijama prijenosa naboja, jer omogućuje da se izreagirane skupine donora ili akseptora smještaju između slojeva grafita, a daljnjim napredovanjem reakcije povećava se razmak između susjednih slojeva i smanjuju se interakcije slojeva. Reakcija navedena iznad poznata je kao reakcija interkalacije, gdje donor ili akseptor predstavlja interkalat. Spoj dobiven ovakvom reakcijom s grafitom naziva se grafitni interkalirani spoj (graphite intercalation compound, GIC) [18]. Prijenos naboja s donora na grafit ili s grafita na akseptore, kao za posljedicu ima povećanje broja elektrona oko Fermijevog nivoa što čini GIC materijale metalnim. To je u suprotnosti s poluvodičkom karakteristikom grafita ili grafena, koji predstavlja bazni materijal u ovakvim spojevima. Zbog toga se GIC materijali nazivaju sintetičkim metalima s 2D metalnom strukturom. U ne tako davnim studijama o materijalima na bazi grafena zaključeno je da postoje široke mogućnosti proučavanja ali i primjene ovih materijala. Kao jedan od predmeta rasprave istaknut je i nano-grafen odnosno nano-grafit, jer se odlikuje nešto drugačijim električnim svojstvima zbog prisutnosti rubova i ograničene veličine [19].

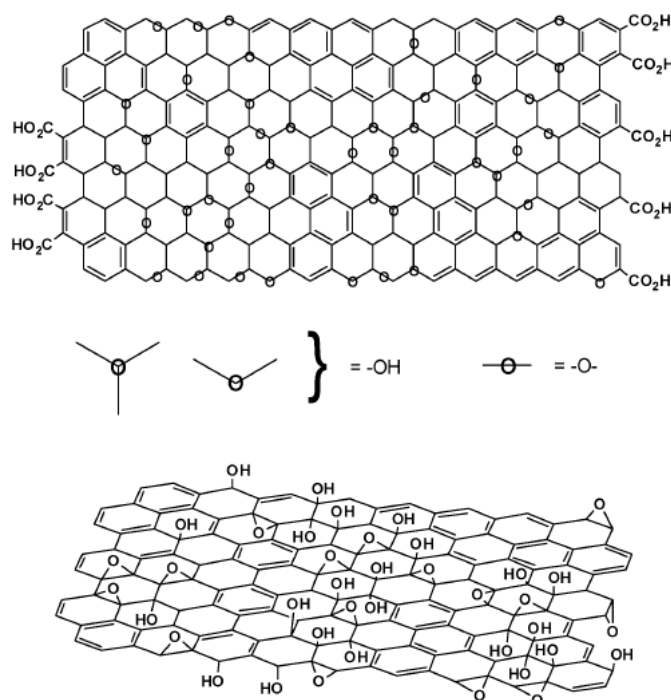
Zbog vrlo široke primjene i posebnih svojstava, razvijene su brojne metode dobivanja grafena. Za sada je poznato nekoliko kemijskih i fizičkih metoda, koje bi mogle biti primjenjive u proizvodnji grafena, a najčešće su mehaničko i kemijsko raslojavanje grafita, odmotavanje ugljikovih nanocijevi (elektrokemijskim, kemijskim ili fizikalnim metodama), kemijska depozicija para (CVD) i redukcija GO-a (kemijskim, elektrokemijskim ili fotokatalitičkim putem) [17]. Svaka od navedenih metoda ima određene prednosti i nedostatke obzirom na kvalitetu, svojstva i primjenu dobivenog grafena. Zbog toga ne postoji jedinstvena metoda dobivanja, koja bi omogućivala dobivanje grafena upotrebljivog u svim područjima primjene. Naprimjer, mehaničko raslojavanje je metoda koja se pokazala vrlo uspješnom u dobivanju grafena i vjerojatno je najpopularnija i najpoznatija metoda. Jednostavnost i niska cijena su glavne prednosti ove metode, a kao rezultat dobiju se listići grafena zadovoljavajuće kvalitete i veličine do 1 mm. Kao polazni materijal u ovoj metodi potreban je visoko-uređeni pirolitički grafit, koji se zatim pomoću ljepljive trake (celofana) razdvaja na grafenske slojeve. Zbog niske ponovljivosti metode i nepraktičnosti za masovnu proizvodnju grafena, ova metoda se koristi samo u znanstvenim istraživanjima fizikalnih svojstava grafena. Kemijsko raslojavanje grafita metoda je koja je također jednostavna i jeftina, a uključuje disperziju grafita u organskom otapalu ili uz prisustvo surfaktanta, zatim raslojavanje pomoću ultrazvuka i centrifugalno izdvajanje disperziranog grafena. Ova metoda omogućuje masovniju proizvodnju i praktična je, ali njeni nedostaci su dugotrajnost, velika vjerojatnost onečišćenja grafena i moguća strukturna oštećenja. Redukcija GO-a je metoda koja se obično koristi za dobivanje grafena za primjenu u elektrokemiji i ovaj grafen obično obiluje strukturnim defektima, a obično nije u potpunosti reduciran te sadrži različite kisikove funkcionalne skupine vezane na grafenski list, pa ga se naziva reducirani GO (rGO). Kao polazna sirovina koristi se grafit koji se pomoću jakih oksidacijskih sredstava oksidira, nakon čega je olakšano raslojavanje pomoću ultrazvuka. Dobije se disperzirani GO koji je zatim potrebno reducirati kako bi dobili grafen. Ova metoda je praktična i ovisno o potrebi omogućuje različite načine oksidacije i redukcije. Međutim, za primjenu i istraživanja u elektrokemiji idealno je dobivanje grafena pomoću kemijske depozicije para (CVD), zbog dobre produktivnosti metode, visoke kvalitete grafena, kontrole procesa i upravljanja strukturom grafena. Naravno ova metoda je zahtjevna i vrlo skupa, a proces dobivanja se odvija u posebnim uvjetima, na

temperaturi od 1000 °C, u atmosferi CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> pri čemu dolazi do nukleacije i rasta kristalnog grafenskog sloja na pogodnom nosaču [17].

Istraživanjem grafena, te uz različite metode dobivanja, otkrivena su i vrlo zanimljiva svojstva GO-a, koja proizlaze iz različitih funkcionalnih skupina vezanih na površinu grafena. Tako je razvijen velik broj metoda za dobivanje GO-a odnosno kemijski (ili elektrokemijski) modificiranog grafena.

## 2.2. GRAFENOV OKSID I NJEGOVO DOBIVANJE

GO je definiran kao monosloj grafita (grafen) s nasumično raspoređenim aromatskim područjima (sp<sup>2</sup> hibridizacija) i oksidiranim tj. alifatskim područjima (sp<sup>3</sup> hibridizacija) gdje su na C atome vezane hidroksilne, epoksidne, karbonilne i karboksilne skupine. Epoksidne i hidroksilne skupine vezane su iznad i ispod ravnine grafenskog sloja, dok su karboksilne vezane pretežito na krajevima sloja [20].

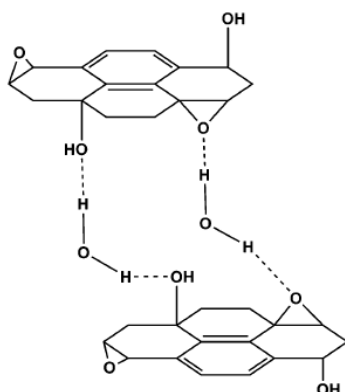


**Slika 2.2.** Lerf-Klinowski strukturni model grafenova oksida.

Tijekom više godina istraživanja GO-a predlagane su različite strukture ovog spoja s ciljem objašnjenja njegovih svojstava i kemijske reaktivnosti. Međutim i dan danas nije u potpunosti jasna i precizirana njegova struktura zahvaljujući kompleksnosti tog spoja

činjenici da je gotovo svaki uzorak tog materijala različit, ovisno kojom je metodom dobiven. Uz to ovaj spoj ima amorfni karakter i nestehiometrijski odnos atoma unutar spoja, zbog čega je karakterizacija GO-a uvelike otežana. Unatoč tome, najčešće korišteni i najpoznatiji strukturni model je Lerf-Klinowski model (**Slika 2.2**) [20].

Tijekom povijesti istraživanja strukture GO-a dobivenog različitim metodama, predlagani su različiti modeli pa čak i oni temeljeni na pravilnoj kristalnoj građi. Tako Hoffmanov i Holstov model predstavlja pravilnu  $sp^2$  hibridiziranu strukturu s epoksidnim skupinama ispod i iznad ravnine C atoma, uz molekulsku formulu spoja  $C_2O$ . Zatim Ruess uvodi u strukturu i hidroksilne skupine i pretpostavlja  $sp^3$  hibridizaciju grafena oksida [20]. Nakon još nekoliko predloženih struktura istraživači Lerf i Klinowski objavljuju svoja istraživanja i predlažu danas općeprihvaćenu strukturu GO-a. Oni su dokazali i da se karboksilne skupine nalaze uglavnom na periferiji grafenskog sloja i u mnogo manjem udjelu od epoksidnih i hidroksilnih skupina. Također su ukazali na vrlo snažne interakcije između GO-a i vode odnosno stvaranje vodikovih veza (**Slika 2.3**).



**Slika 2.3.** Vodikove veze između vode i listova grafenova oksida.

GO uglavnom nastaje dispergiranjem oksidiranog grafita u raznim otapalima i zatim raslojavanjem pomoću ultrazvuka do jednog ili nekoliko slojeva, ali do nastajanja može doći i iz čistog grafena i to spontanom oksidacijom na zraku. Kako je grafit polazna sirovina za njegovo dobivanje, istraživanja vezana za GO sežu dublje u povijest. Tako je još 1859. g. britanski kemičar Brodie proučavao strukturu i reaktivnost grafita i izlagao ga jakim oksidacijskim sredstvima. On je dodavao kalijev klorat ( $KClO_3$ ) u disperziju grafita u koncentriranoj dušičnoj kiselini ( $HNO_3$ ) i zaključio je da se nastali spoj sastoji od C, H i O atoma u određenim omjerima. Oko 40 godina nakon njega, L. Staudenmaier za

oksidaciju koristi dimeću  $\text{HNO}_3$  i koncentriranu sumpornu kiselinu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), te u otopinu grafita, u smjesi navedenih kiselina, dodaje  $\text{KClO}_3$ . Time postiže još jače oksidacijske uvjete, ali sličan stupanj oksidacije kao i Brodie uz omjer C:O atoma oko 2:1 [20,21]. Zatim, oko 60 godina nakon Staudenmaiera, Hummers i Offeman razvijaju nešto drukčiju metodu oksidacije grafita pomoću kalijevog permanganata ( $\text{KMnO}_4$ ), natrijevog nitrata ( $\text{NaNO}_3$ ) i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i dobivaju opet sličan stupanj oksidacije [20,21]. Ove tri metode su prvi načini dobivanja grafita oksida, a tek kasnije je nastala ideja raslojavanja ovakve strukture i dobivanja GO-a. Danas je poznato da se produkti iz ove tri metode zapravo dosta razlikuju i to ne toliko zbog različitih oksidacijskih sredstava, nego zbog različitih uvjeta provedbe reakcije i različitog grafita koji se koristi kao polazni materijal.

Grafit koji se najčešće koristi u kemiji, pa tako i za oksidaciju u proizvodnji grafita oksida, jest grafit u obliku pahuljica (eng. – *flake graphite*), a javlja se u prirodi kao čisti mineral, ali obično se dodatno pročisti od različitih heteroatomnih nečistoća. Zbog svog prirodnog porijekla ovaj grafit obiluje strukturnim defektima, što je zapravo poželjno jer olakšava proces oksidacije, ali s druge strane to uzrokuje poteškoće pri razumijevanju samog procesa oksidacije grafita i danas je taj mehanizam nažalost nepoznanica. Oksidansi koji se koriste u navedenim metodama su vrlo agresivna oksidacijska sredstva, a kada oksidiraju grafite slojeve uzrokuju ekspanziju grafita, tj. povećanje udaljenosti između susjednih slojeva i do 3 puta. Dušična kiselina je vrlo često oksidacijsko sredstvo i poznato je njeno agresivno djelovanje na ugljikove nanocijevi (CNT) i općenito na aromatske ugljikove spojeve. Ova reakcija uzrokuje stvaranje različitih oksidnih skupina na ugljikovim spojevima, kao što su karboksilne i karbonilne skupine, također oksidacija s  $\text{HNO}_3$  rezultira oslobađanjem otrovnih plinova dušikova dioksida ( $\text{NO}_2$ ) i didušikova tetraoksida ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), koji su prepoznatljivi po žutom obojenju. Sumporna kiselina uzrokuje još jače oksidacijske uvjete, ali postoji mogućnost zaostajanja sulfata na oksidiranom grafitu. Zatim,  $\text{KClO}_3$  je još jedan vrlo agresivan reagens, koji se koristi u eksplozivnim sredstvima i jedno je od najjačih oksidacijskih sredstava, a u ovim reakcijama uzrokuje oslobađanje vrlo otrovnog klorovog dioksida ( $\text{ClO}_2$ ) ili iperita. U slučaju Hummersove i Offemanove metode koristi se  $\text{KMnO}_4$ , čije se oksidacijsko djelovanje pojačava uz prisustvo  $\text{NaNO}_3$ , a uz  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  prelazi u dimanganov heptoksid ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), koji je vrlo nestabilan i puno reaktivniji od permanganata. Osim ovih oksidacijskih sredstava mogu se koristiti i neki drugi reagensi kao što je Jonesov reagens,  $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (otopina kromova trioksida,  $\text{CrO}_3$ , u

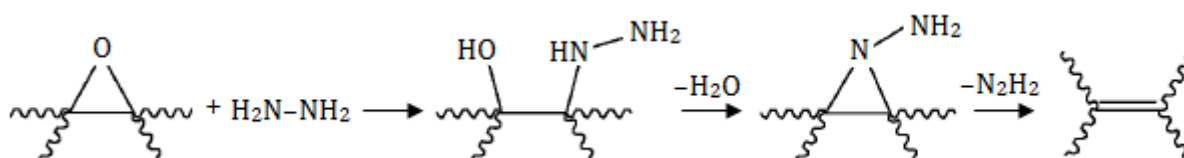


razrijeđenoj  $H_2SO_4$ ), koji se često koristi za stvaranje ekspaniranog grafita ili GIC materijala (interkalirani grafitni spoj). Takav grafit je samo djelomično oksidiran, a udaljenost između susjednih slojeva je povećana na 0,6 do 1,2 nm.

Kada se govori o kemijskoj reaktivnosti GO-a obično se pravi podjela na reakcije redukcije (uklanjanje oksidnih skupina s GO-a) i reakcije funkcionalizacije (vezanje različitih funkcionalnih skupina na GO). GO je kao i oksidirani grafit električni izolator, jer za razliku od čistog grafena ili grafita, GO nema kontinuiranu  $sp^2$  hibridiziranu strukturu. Naime,  $sp^2$  hibridizirana struktura, odnosno slobodni  $\pi$ -elektroni, su zaslužni za dobru električnu provodnost kod grafena, ali kod oksidiranog grafena (GO-a) vezane skupine su zauzele upravo slobodne  $\pi$ -elektrone. Stoga je jedna od najčešćih reakcija GO-a, reakcija redukcije odnosno dobivanje reduciranog grafen oksida (rGO) koji je po svojstvima vrlo sličan čistom grafenu. Kojom god metodom dobili rGO provodi se karakterizacija dobivenog materijala u svrhu određivanja njegovih svojstava odnosno utvrđivanja stupnja reduciranosti.

### 2.2.1. Redukcija grafenova oksida

Redukcija GO-a provodi se kemijskim, termičkim ili elektrokemijskim putem, ovisno o potrebi i željenim svojstvima produkta. Ako se redukcija provodi kemijskim putem najčešće se koristi hidrazin ( $N_2H_4$ ) kao reducens. Većina redukcijskih sredstava reagira s vodom, ali kod hidrazina nema te pojave i zato je dobar kao reducens za GO dispergirani u vodi. Ako se redukcija provodi s nekim vrlo jakim reducensima poput litij-aluminijevog hidrida (LAH) lako dolazi do neželjene reakcije reducensa s otapalom korištenim za disperziju GO-a. Negativni efekt koji se može pojaviti pri redukciji s hidrazinom, nakon uklanjanja epoksidnih skupina, jesu zaostale vezane različite dušikove skupine (npr. amino skupine) na C atomu i stvaranje C-N veza (**Slika 2.4**) [20].



**Slika 2.4.** Predloženi mehanizam uklanjanja epoksidnih skupina s GO-a.

Natrijev borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) se također pokazao kao dobar reducens, a pretpostavlja se da najefikasnije uklanja karbonilne skupine, a puno teže karboksilne, epoksidne i hidroksilne skupine. Nedostatak  $\text{NaBH}_4$  kao reducensa jest hidroliza, ali utjecaj je zanemariv jer je kinetika hidrolize vrlo spora. Ostala redukcijska sredstva, koja se mogu koristiti za redukciju GO-a, kao npr. hidrokinon, plinoviti vodik i jako bazične otopine uglavnom daju lošije rezultate [20].

Zbog jednostavnosti, kemijska redukcija je najčešći način uklanjanja oksidnih skupina s GO-a, ali to se može provesti i termičkim putem. Na taj način se zagrijavanjem GO-a na visokim temperaturama do  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  istiskuju vezane skupine u obliku ugljikovih oksida ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) i vode. Pri tome dolazi istovremeno i do raslojavanja (jer je većina slojeva GO-a povezana u 3D strukturu), jer nastajanjem plinovitih oksida između slojeva stvara se jako visok tlak i do  $130\text{ MPa}$ , a procijenjeno je da je za razdvajanje 2 sloja GO-a dovoljan tlak od samo  $2,5\text{ Mpa}$  [20]. Zbog toga ovako reduciran GO ima previše strukturnih defekata i oštećenja što se odražava na električna i mehanička svojstva.

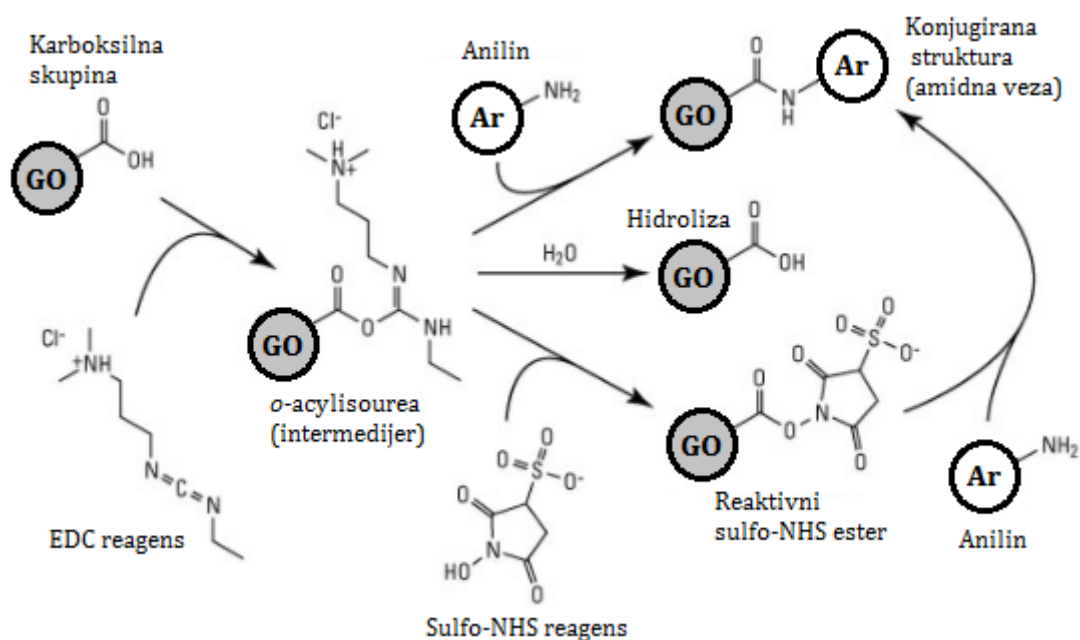
Posljednja metoda redukcije GO-a jest elektrokemijska metoda. Ovdje se GO mora presvući slojem metalnih nanočestica i nanijeti na odgovarajući nosač (staklo, plastika i sl.). Ovako pripremljen GO predstavlja elektrodu na kojoj će se odvijati reakcija redukcije u  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  puferu, a cijeli proces se može pratiti linearnom voltametrijom. Ova metoda daje dobre rezultate u smislu kvalitete produkta, ali količine produkta su ograničene, tj. metoda nije isplativa za industrijsku proizvodnju rGO-a odnosno grafena.

### **2.2.2. Funkcionalizacija grafenova oksida**

U drugom tipu reakcija GO-a, reakcijama kemijske funkcionalizacije, proces je obrnut, tj. vežemo željene funkcionalne skupine (bilo kovalentnim ili ne-kovalentnim vezama) na sloj GO-a. Stoga imamo reakcije funkcionalizacije na mjestima karboksilnih skupina, na mjestima epoksidnih skupina i ne-kovalentne funkcionalizacije GO-a.

Postoji jako širok raspon reakcija funkcionalizacije na mjestima karboksilnih skupina, a razlog tome je što većinu uobičajenih reakcija karboksilnih kiselina iz organske kemije možemo primijeniti i na GO-u. Najčešće se GO funkcionalizira s nukleofilnim vrstama, kao što su amini i hidroksili, a rezultat je kovalentno vezanje funkcionalnih skupina na GO i tvorba organskih makromolekula kao što su amidi, esteri i sl. Formiranje amida i

estera na mjestima karboksilnih ili hidroksilnih skupina može se postići i preko drugih aktivnih molekula kao što su derivati izocijanata s različitim alifatskim ili aromatskim skupinama. Već dulje vrijeme se proučava funkcionalizacija GO s aminima, jer kao produkt nastaje modificirani GO vrlo zanimljivih svojstava i čija je primjena moguća u optoelektronici, bioelektronici, u medicini kao nosač lijekova ili u sintezi polimernih kompozita. Jedna od dobro poznatih i istraženih reakcija funkcionalizacije GO-a, na mjestima karboksilnih skupina, jest reakcija s anilinom ( $C_6H_5NH_2$ ) uz reagense EDC i NHS (Slika 2.5) [20].



Slika 2.5. Mehhanizam reakcije anilina s karboksilnim skupinama uz NHS i EDC reagense.

Kada se radi funkcionalizacija na mjestima karboksilnih skupina dolazi do modifikacije samo na rubovima GO sloja, ali funkcionalizacija na mjestima epoksidnih skupina uzrokuje promjene na baznoj ravnini GO-a. Funkcionalizacije na epoksidnim skupinama odvijaju se bez poteškoća pomoću reakcija s otvaranjem prstena (eng. – *ring-opening reaction*), a najčešći mehanizam jest nukleofilni napad amina ili sličnih nukleofila na  $\alpha$ -C atom u sloju GO-a. Jedan od najčešćih razloga zašto se GO funkcionalizira s aminima jest što doprinose vrlo dobroj disperznosti GO-a u organskim otapalima. To je vrlo važno, jer je jedan od najvećih problema pri proučavanju ili dobivanju GO-a i grafena, njihova agregacija i nastajanje 3D struktura, odnosno loša disperzija u otapalima. Amini rješavaju ovaj problem tako što se, kad su već vezani na površini grafenskog sloja,

povezuju u polimerne lance i tako smanjuju interakcije između grafenskih slojeva i stabiliziraju disperziju.

Osim vezanjem skupina kovalentnim vezama, funkcionalizacija se može provesti i vezanjem ne-kovalentnim vezama. To podrazumijeva slabe veze nastale preklapanjem postojećih nehibridiziranih p-orbitala ili slabe van der Waalsove veze na mjestima gdje nije došlo do oksidacije GO-a, tj. na mjestima gdje se zadržala sp<sup>2</sup> hibridizacija. Zbog toga se obično provodi kemijska ili termalna redukcija GO-a, kako bi dobili materijal što više sličan grafenu. A zatim se dobiveni rGO može lako funkcionalizirati ne-kovalentnim vezanjem željenih skupina, a postoji mogućnost i funkcionalizacije putem fizikalne adsorpcije.

### 2.3. VODLJIVI POLIMERI

Nakon otkrića iz 70-tih godina prošlog stoljeća da se oksidirani poliacetilen odlikuje metalnim sjajom, te da posjeduje električnu provodnost blisku metalnoj, naglo je porastao znanstveni i stručni interes za ovakvu vrstu polimernih materijala. Međutim, zbog kemijske nestabilnosti na zraku zanimanje za poliacetilen bilo je ograničeno samo na užu krug znanstvene zajednice. Stoga su polianilin, polipiroi i politiofen do dan danas ostali najviše proučavani vodljivi polimeri sa znanstvenog i praktičnog odnosno komercijalnog stajališta. O važnosti ovih materijala govori Nobelova nagrada na području kemije za *otkriće i razvoj vodljivih polimera* iz 2000. godine, a dobili su je profesor Hideki Shirakawa, profesor Alan G. MacDiarmid i profesor Alan J. Heeger.

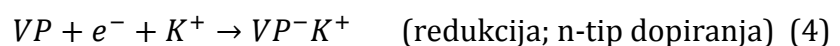
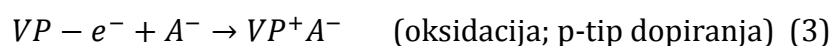
Karakteristika svih vodljivih polimera jest povezanost pojedinih monomernih jedinica konjugiranom dvostrukom vezom i upravo su konjugirani  $\pi$  elektroni, raspoređeni uzduž polimernog lanca, zaslužni su za njihovu provodnost. Ipak u svom osnovnom stanju vodljivi polimeri spadaju u izolatore i poluvodiče jer posjeduju slabu električnu provodnost u rasponu od 10<sup>-9</sup> do 10<sup>-6</sup> S/cm [22]. Uzrok tome je relativno široka energetska zabranjena zona,  $E_g$ , (od 1eV do 3eV) između valentne vrpce (preklopljene  $\pi$ -orbitale) i prazne vodljive vrpce (preklopljene  $\pi^*$ -orbitale). Ali ako se kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklone elektroni iz valentne vrpce, dolazi do prisustva pozitivnog naboja na vodljivom polimeru. Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i uzrokuje relaksaciju

geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Zbog pojave ovog pozitivnog naboja dolazi do privlačenja odgovarajućeg aniona na polimer, čime se postiže elektroneutralnost, ali i vodljivost polimernog lanca. Slično tome naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera. Redukcija polimera uzrokuje stvaranje negativnog naboja na polimeru koji se zatim stabilizira s pripadajućim kationima, koji također osiguravaju vodljivost polimernog lanca.

Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje provodnosti kod anorganskih poluvodiča kao što su Si i Ge, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje, a anioni odnosno kationi (protuioni) su nazvani dopanti.

Dakle, polimeri se iz osnovnog stanja prevode u električni vodljivi ili dopirani oblik, oksidacijom ili redukcijom, što rezultira delokaliziranim slobodnim elektronima. Oba procesa, i oksidacija i redukcija, omogućavaju unošenje mobilnih nositelja naboja ili protuiona u strukturu polimernog lanca, a posljedica toga je povećanje električne provodnosti za 10-ak redova veličine. To znači da se dopiranjem vodljivih polimera mogu postići vrijednosti električne provodnosti u rasponu od 10 do čak  $10^5$  S/cm, ovisno o vrsti polimera [22].

Vodljivi polimeri mogu biti sintetizirani u dopiranom stanju, a dopiranje se može provesti i naknadno kemijski, izlaganjem pari ili otopini dopanta, ili elektrokemijski, izlaganjem vodljivog polimera u otopini određenom potencijalu (jednadžba 3 i 4). Kada je primijenjen pozitivni potencijal, na polimer nanesen na elektrodu, anioni iz otopine difundiraju u polimer da bi neutralizirali naboj u polimeru, a dopiranje se naziva anionsko ili p-tip dopiranje (jednadžba 3). Suprotno, ako na polimer nanesen na elektrodu primijenimo negativan potencijal, u polimer će difundirati kationi iz otopine, a dopiranje se naziva kationsko ili n-tip dopiranje (jednadžba 4).



gdje su:  $VP$  – vodljivi polimer,  $A^-$  i  $K^+$  – anion i kation (protuioni) iz otopine elektrolita;  $VP^+A^-$  i  $VP^-K^+$  – oksidirani VP dopiran anionom i reducirani VP dopiran kationom.

Zahvaljujući svojim neuobičajenim svojstvima, koja se i dan danas intenzivno istražuju i otkrivaju, vodljivi polimeri su kroz razna znanstvena istraživanja predstavljeni kao

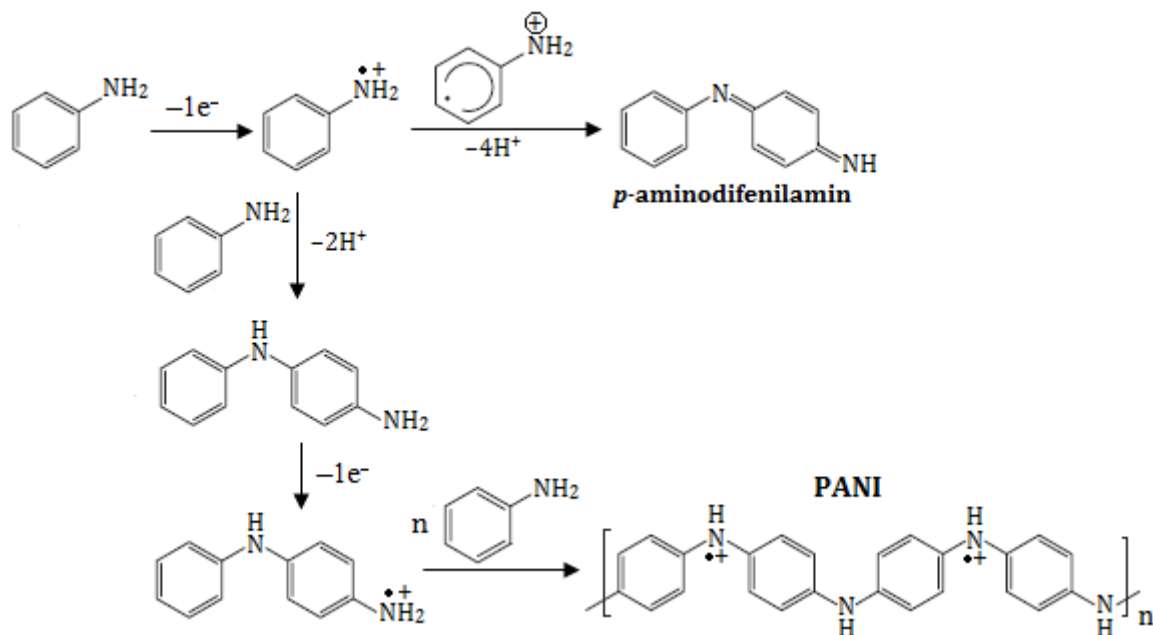
materijal budućnosti. Njihova posebnost je u mogućnosti dizajniranja željene elektroaktivne strukture ili općenito u mogućnosti krojenja kemijsko-fizikalnih svojstava što im omogućuje vrlo širok raspon primjena, među kojima su i neke specifične primjene čijim zahtjevima vrlo precizno udovoljavaju. Tako vodljivi polimeri danas nalaze primjenu kao aktivni materijali u galvanskim člancima i superkondenzatorima, gdje posebno dolazi do izražaja njihova mala masa, a poželjni su i s aspekta zaštite okoliše. Zatim zbog sposobnosti da mijenjaju svoja optička svojstva i provodnost sa stupnjem dopiranja, omogućavaju detekciju određenih tvari s kojima su u kontaktu, a to ih čini idealnim za primjenu u sensorim i biosenzorima. Zbog efekta elektroluminiscencije, koji se manifestira zbog rekombinacije elektrona i šupljina koji se generiraju u slojevitoj strukturi vodljivih polimera primjenom napona na vanjskim krajevima polimera, nalaze primjenu i u svjetlećim diodama (LED). Kao još jedno područje primjene ovih materijala ističe se i antikorozivna zaštita, jer vodljivi polimer stabilizira metalni oksid i održava potencijal metala u području potencijala pasivacije štiteći tako metal od korozije. Osim ovoga aktualna su i istraživanja za primjenu vodljivih polimera kao poluvodičkog materijala za fotonaponske ćelije i tranzistore, zatim u tehnologiji pohrane memorije i *touchscreen* tehnologiji i td.

Polianilin (PANI) i poli-*o*-fenilendiamin (PoPDA), koji će biti proučavani u ovom radu, spadaju u grupu vodljivih polimera dobivenih iz aromatskih amina (anilina i *o*-fenilendiamina), koji su pogodni za *in situ* elektrokemijsku polimerizaciju [23].

### 2.3.1. Polianilin

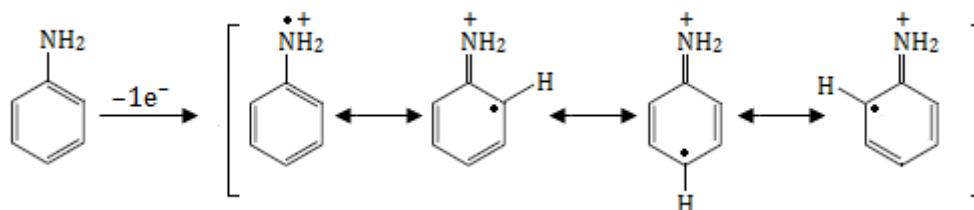
Sinteza PANI-a se provodi oksidacijom anilina u vodenim ili ne vodenim medijima i kemijskim ili elektrokemijskim putem. Prednost elektrokemijske sinteze je u tome što se PANI sintetizira kao vodljivi sloj direktno na podlozi pri čemu mu se debljina može kontrolirati putem količine propuštenog električnog naboja. Ovakav način sinteze pruža različite mogućnosti pripreve elektrodnih materijala modificiranih s PANI-om za primjenu u različitim područjima znanosti i tehnike. Prvi korak u reakciji polimerizacije u kiselom mediju je oksidacija anilina uz izdvajanje protona i nastajanje radikal-kationa (**Slika 2.6**). Nastali radikal-kationi, iako su rezonantno stabilizirani (**Slika 2.7**), vrlo su reaktivni pa mogu međusobno reagirati dajući različite produkte ovisno o mediju u

kojem se reakcija odvija. Ako dva radikala reagiraju u poziciji glava-rep nastat će dimer anilina (*p*-aminodifenilamin) kao konačni produkt u reakciji dimerizacije (**Slika 2.6**).



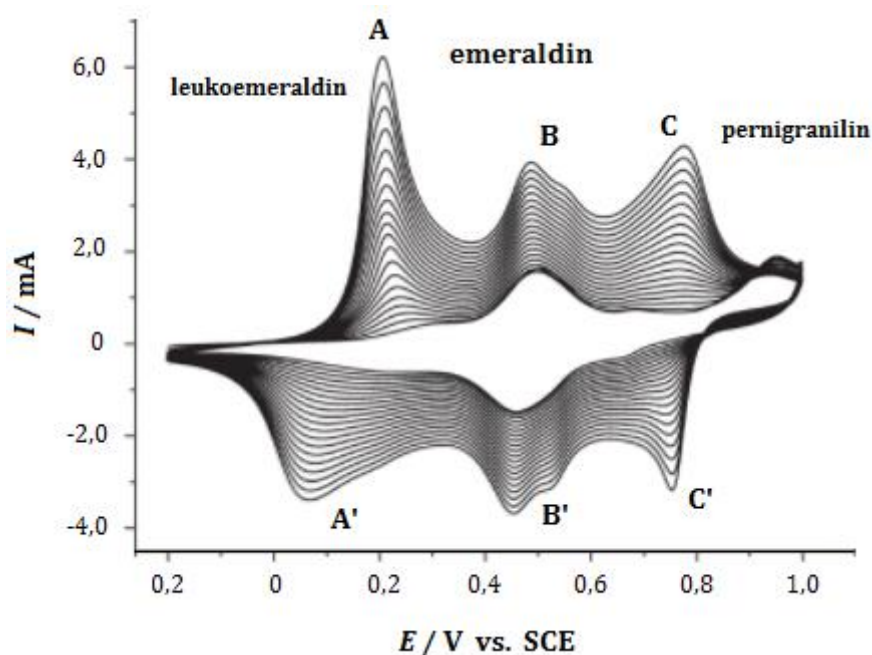
**Slika 2.6.** Mehanizam nastajanja različitih produkata oksidacijom anilina u kiselom mediju.

Međutim, radikal-kationi mogu napasti i neutralnu molekulu anilina dajući dimerni radikal-kation koji može nastaviti rasti reakcijom s novim radikalima ili molekulama anilina u otopini, dajući PANI (**Slika 2.6**). Na već formiranoj strukturi polimera reakcija se nastavlja, jer dolazi do autokalitičkog rasta polimernog lanca, koji se temelji na oksidaciji anilina prethodno nastalim pernigranilinskim oblikom polianilina. Budući da je pernigranilin najviše oksidacijsko stanje polianilina, za odvijanje navedene reakcije neophodno je održavati potencijal iznad 750 mV prema ZKE. Na taj način posredstvom redoks reakcije emeraldin/pernigranilin, omogućen je prijelaz elektrona s PANI-a na elektrodu.



**Slika 2.7.** Rezonantne strukture radikal-kationa nastalog prilikom oksidacije anilina.

PANI postoji u tri osnovna oksidacijska stanja, a to su leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin. Zahvaljujući elektrokromatskom efektu, svaki od ovih oblika drugačije je boje, pa je tako leukoemeraldin žut, emeraldin zelen, a pernigranilin ljubičasto-plav. Ovisno o mediju PANI pokazuje različit stupanj elektroaktivnosti i nekoliko redoks reakcija s različitim stupnjem reverzibilnosti.



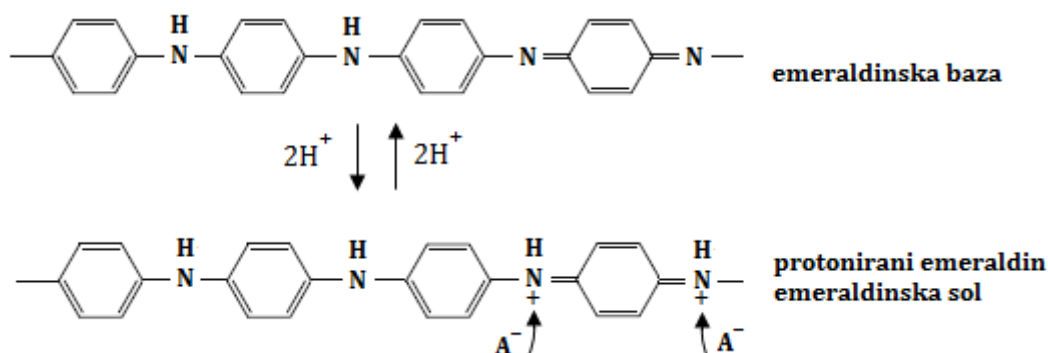
**Slika 2.8.** Ciklički voltamogram prilikom elektrokemijske sinteze PANI-a s karakterističnim parovima strujnih vrhova, snimljen u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitu.

Tipičan ciklički voltamogram PANI-a prikazuje tri para strujnih vrhova A/A', B/B' i C/C' (**Slika 2.8**). Par strujnih vrhova A/A' predstavlja prijelaz iz leukoemeraldinskog u emeraldinski oblik polianilina, a par strujnih vrhova C/C' prijelaz iz emeraldinskog u pernigranilinski oblika polianilina. Par strujnih vrhova B/B', koji se javljaju na potencijalima između vrhova A i C (0,4 – 0,5 V), pripisuju se oksidaciji i redukciji *p*-aminodifenilamina (**Slika 2.6**), odnosno produktu hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije PANI-a.

Emeraldin je najstabilniji oblik ovog polimera sa srednjim stupnjem oksidacije, gdje je svaki drugi N-atom oksidiran i gdje na svake tri benzoidne strukture dolazi jedna kinoidna struktura (**Slika 2.9**). Uz to je protonirani emeraldin jedini vodljivi oblik polianilina i dok emeraldinska baza pokazuje električnu provodnost od 10<sup>-10</sup> S/cm, protonirani emeraldin (dobiven protoniranjem baze u kiselom mediju - emeraldinska

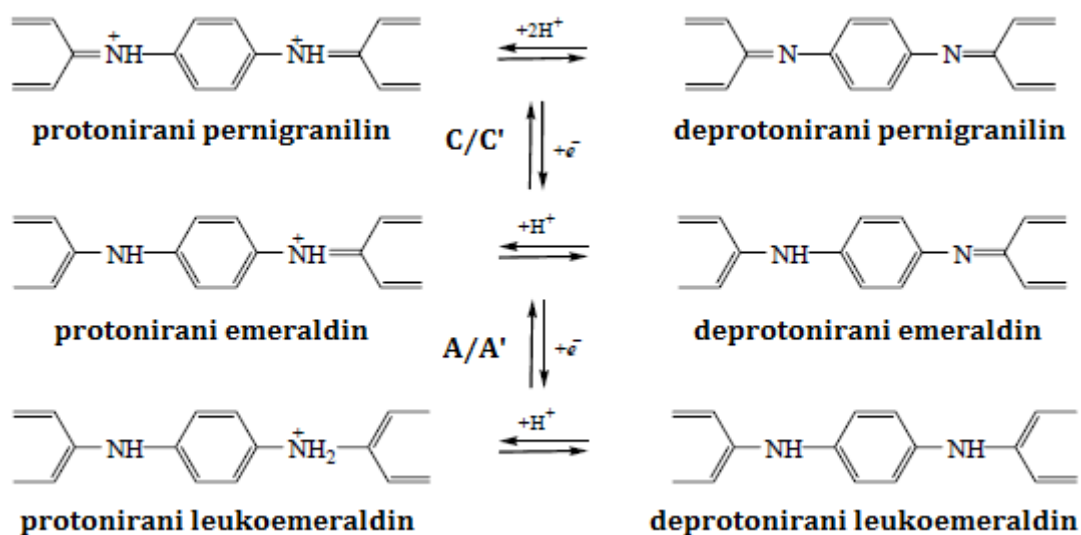


sol) postiže provodnost od 10 S/cm [24]. Dakle, dopiranjem PANI-a moguće je poboljšati provodnost za 10-ak redova veličine.



**Slika 2.9.** Protoniranje emeraldinske baze i prijelaz u emeraldinsku sol uz prisutnost aniona  $A^-$ .

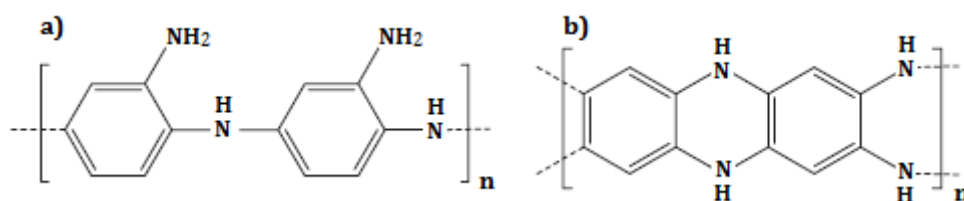
Kako je emeraldin oblik sa srednjim stupnjem oksidacije moguća je daljnja oksidacija ali i redukcija emeraldina. Redukcijom emeraldina (reakcija A/A') nastaje oblik s neoksidiranim N-atomima, leukoemeraldin, a oksidacijom emeraldina (reakcija C/C') nastaje oblik s potpuno oksidiranim N-atomima, pernigranilin (**Slika 2.10**). Navedene redoks reakcije između različitih oblika polianilina se odvijaju u rasponu potencijala od 0 V do 0,2 V, za A/A' strujni vrh i od 0,7 do 0,8 V, za C/C' strujni vrh (**Slika 2.8**) [23, 24].



**Slika 2.10.** Prikaz redoks reakcija koje se odvijaju između različitih protoniranih i deprotoniranih oblika PANI-a.

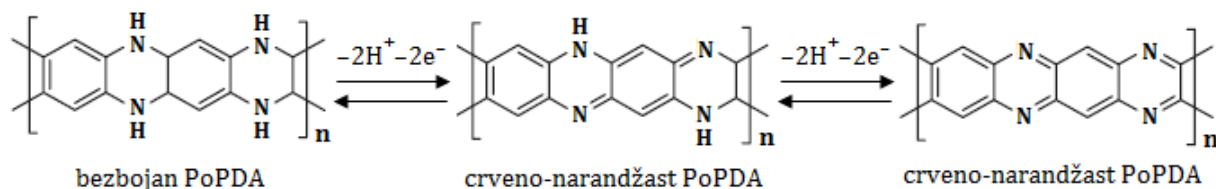
### 2.3.2. Poli-*o*-fenilendiamin

Poli-*o*-fenilendiamin (PoPDA) također spada u grupu vodljivih polimera, koje karakterizira konjugirana struktura, tj. izmjenični raspored jednostrukih  $\sigma$ -veza i dvostrukih  $\pi$ -veza duž cijelog polimernog lanca. Priprava ovog polimera, slično kao i kod PANI-a, može se provesti oksidacijom monomera *o*-PDA kemijskim putem ili elektropolimerizacijom u kiselom mediju pri čemu nastaje stabilni polimerni film na odgovarajućoj podlozi. PoPDA prilikom elektropolimerizacije može nastati u različitim strukturama, kao niz fenazenskih prstenova ili sa strukturom kao što je polianilinska (Slika 2.11). Pri nižim pH vrijednostima korištenog elektrolita nastat će fenazenska struktura PoPDA, a pri povišenim vrijednostima pH, prilikom polimerizacije, nastat će struktura niže konjugacije veza kroz lanac sa slobodnom amino skupinom ( $-\text{NH}_2$ ), tj. polianilinska struktura [25].



Slika 2.11. a) Polianilinska struktura PoPDA i b) fenazenska struktura PoPDA.

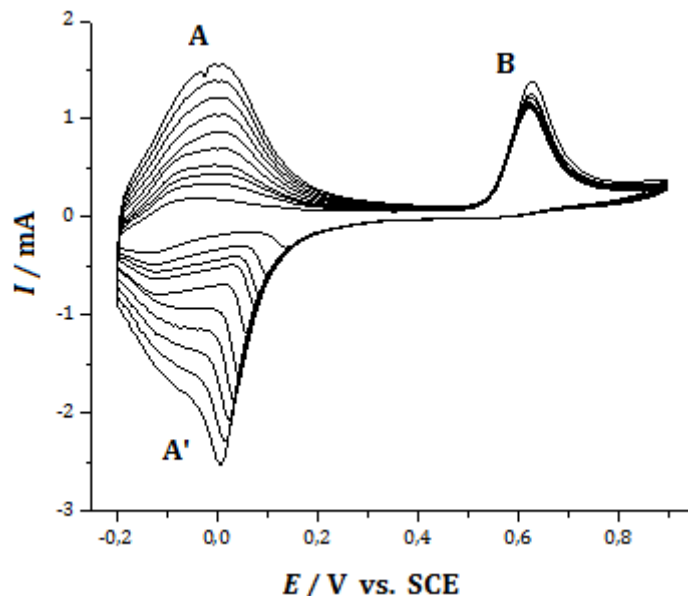
Slično PANI-u, ali u nešto manjem opsegu i PoPDA pokazuje elektrokromatski efekt, tj. na različitim potencijalima pokazuje različitu obojenost. Tako je PoPDA u osnovnom stanju bezbojan, na potencijalima oko 0 V (prema ZKE) oksidira se i prelazi u crveno-narandžasti film, a daljnjom oksidacijom do 0,2 V zadržava istu crveno-narandžastu boju (Slika 2.12 i 2.13).



Slika 2.12. Fenazenski oblici PoPDA prilikom oksidacije odnosno redukcije polimernog lanca.

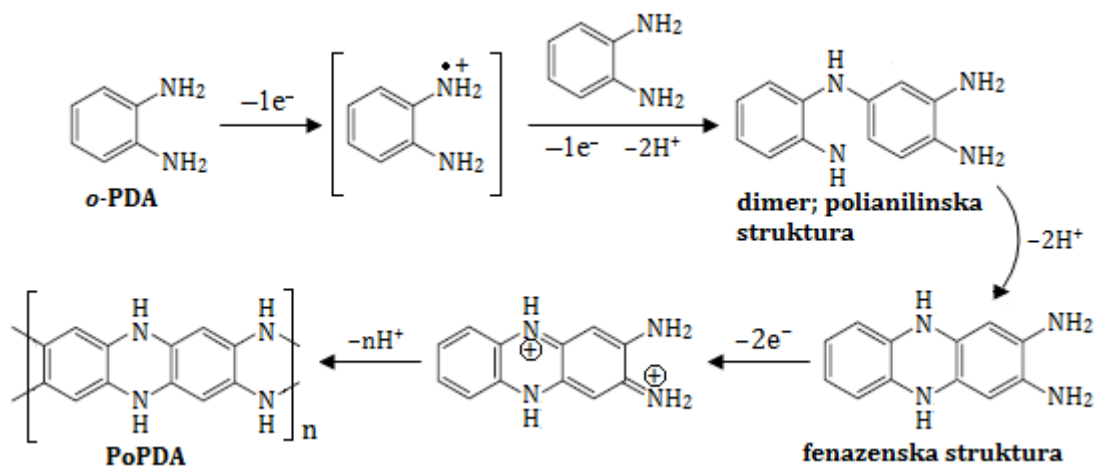
Na cikličkom voltamogramu prilikom elektropolimerizacije PoPDA (Slika 2.13) vidi se reverzibilni oksidacijski vrh A/A' (na 0 V) preko kojeg PoPDA prelazi iz bezbojnog u

crveno-narandžasti oblik. Oksidacijski vrh B (na 0,7 V) posljedica je oksidacije monomera *o*-PDA (ne reverzibilna reakcija) što uzrokuje nastanak polimernog filma, koji je dokazan upravo kontinuiranim porastom strujnog vrha A/A'.



**Slika 2.13.** Karakteristični ciklički voltamogram prilikom elektropolimerizacije *o*-PDA i nastanka PoPDA, snimljen u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitu.

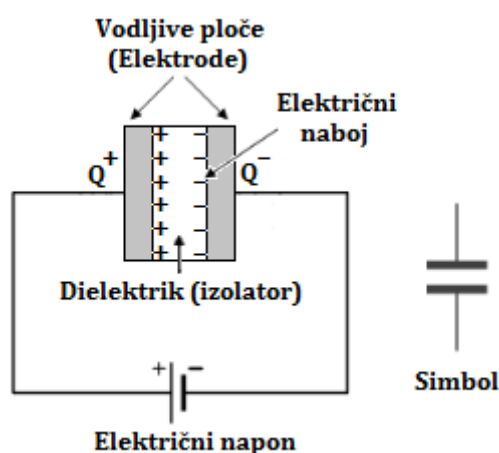
Prema predloženom mehanizmu formiranja fenazenske strukture PoPDA, nakon nastanka radikal-kationa, u prvom koraku nastaje dimer polianilinske strukture, koji daljnjom oksidacijom prelazi u fenazensku monomernu jedinicu i koja konačno oksidacijom daje fenazensku strukturu PoPDA (Slika 2.14) [25].



**Slika 2.14.** Predloženi mehanizam oksidacijemonomera *o*-PDA i nastanak fenazenske strukture PoPDA.

## 2.4. SUPERKONDENZATORI

Klasični električni kondenzator je spremnik statičkog elektriciteta i energije električnog polja koje nastaje u prostoru između dva električki vodljiva tijela zbog razdvajanja električnog naboja. Sastoje se od dvije metalne ploče (elektrode) međusobno odvojene izolacijskim dielektričnim materijalom (dielektrikom) odnosno izolatorom (**Slika 2.15**).



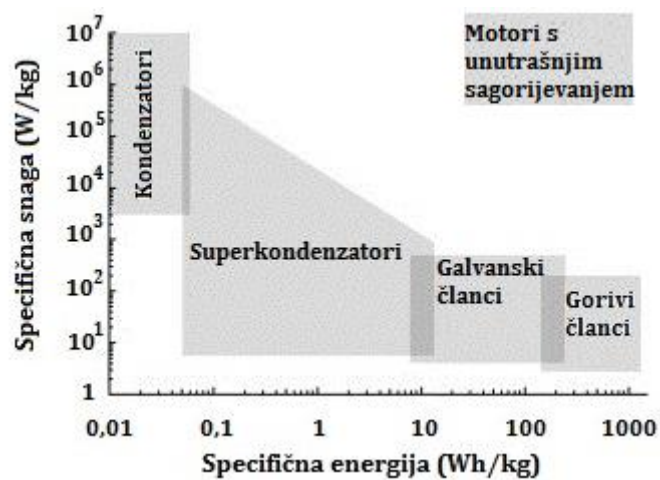
**Slika 2.15.** Shematski prikaz kondenzatora.

Kondenzator pohranjuje energiju na način da se na kondenzator primjeni napon, pri čemu dolazi do razdvajanja naboja tako da se jedna elektroda nabije pozitivno, a druga negativno. Karakteristična veličina kondenzatora je električni kapacitet,  $C$ , koji se izražava u faradima [F], a definira se kao omjer spremljenog naboja,  $Q$ , i primjenjenog napona,  $U$ . Kako je kapacitet od 1 F vrlo velik, kondenzatori koje susrećemo u praksi imaju mnogo manje kapacitete, reda veličine  $10^{-9} - 10^{-3}$  F. Kapacitet kondenzatora je proporcionalan površini elektroda,  $A$ , i dielektričnoj permitivnosti dielektrika između elektroda,  $\epsilon$ , a obrnuto proporcionalan udaljenosti između elektroda,  $d$ , (jednadžba 5).

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d} \quad (5)$$

Postoji više vrsta kondenzatora i njihovih različitih izvedbi, a vrlo visoki kapaciteti kondenzatora postižu se s vodljivim elektrolitom, na čijoj se granici uz elektrodu kemijski stvara vrlo tanak izolacijski sloj. Na tome načelu temelje se elektrolitski dvoslojni kondenzatori vrlo visokih kapaciteta, koji pripadaju skupini superkondenzatora [7].

Superkondenzatori, poznati i pod nazivom elektrokemijski kondenzatori ili ultrakondenzatori su uređaji za pohranu energije s jedinstvenim karakteristikama poput velike brzine nabijanja i izbijanja, dugog vijeka trajanja i velikih brzina prijenosa naboja. Prema svojim karakteristikama predstavljaju kompromis između klasičnih kondenzatora, čiji je nedostatak niska gustoća energije, i galvanskih članaka, čiji je pak nedostatak niska gustoća snage. Superkondenzatori prema tome mogu pohraniti više energije od klasičnih kondenzatora, a pohranjenu energiju mogu isporučiti mnogo brže od galvanskih članaka, tj. imaju veću snagu. Ovo važno svojstvo superkondenzatora najbolje prikazuje Ragoneov dijagram (**Slika 2.16**).



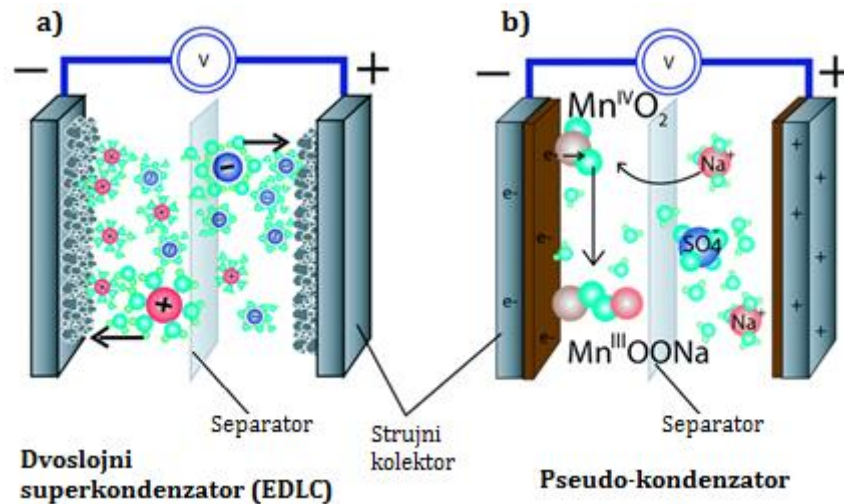
**Slika 2.16.** Ragoneov dijagram.

Elektrokemijski kondenzatori mogu se podijeliti u tri skupine: dvoslojni kondenzatori, pseudo-kondenzatori i hibridni kondenzatori.

Dvoslojni kondenzatori (eng. *electrochemical double layer capacitors* – EDLC) pohranjuju energiju procesom nabijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit (**Slika 2.17 a**), te se prilikom rada u elektrolitu ne odvijaju kemijske reakcije, kao primjerice u galvanskim člancima. Njihova je glavna karakteristika brzo punjenje i pražnjenje, što omogućuje veliku snagu, te dugotrajnost, budući da ovakav način pohrane energije ne oštećuje elektrode.

Pseudo-kondenzatori se temelje na skladištenju naboja putem promjene oksidacijskog stanja odgovarajućeg elektrodnog materijala (**Slika 2.17 b**), a prilikom izbijanja i nabijanja odvija se prijelaz elektrona preko granice faza elektroda/elektrolit odnosno odvijaju se brze i reverzibilne redoks reakcije. Ovi kondenzatori mogu pohraniti više

energije u odnosu na EDLC, ali njihov nedostatak je taj što se prilikom većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja gube dobra kapacitivna svojstva, jer dolazi do promjena u strukturi elektrodnih materijala.



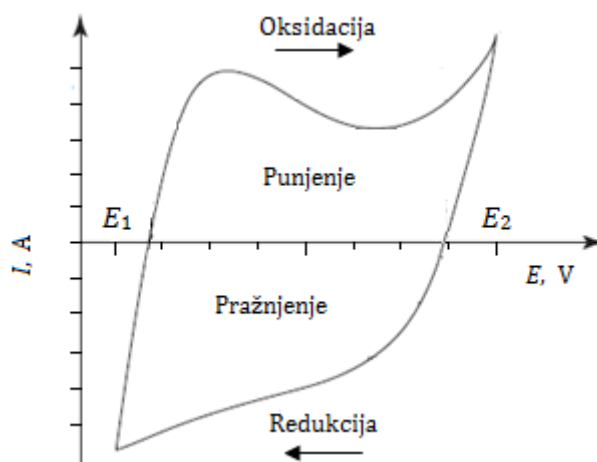
**Slika 2.17. a)** Princip rada dvoslojnog superkondenzatora (EDLC); **b)** princip rada pseudo-kondenzatora.

Hibridni superkondenzatori su se pojavili kao nastojanje da se iskoriste prednosti i eliminiraju nedostaci EDLC kondenzatora i pseudo-kondenzatora. Ovi uređaji energiju pohranjuju kombinacijom nabijanja elektrokemijskog dvosloja i pseudokapacitivnosti, a nabijanje elektrokemijskog dvosloja upravo je karakteristično za ugljične materijale velike specifične površine. Stoga je sve ove karakteristike superkondenzatora moguće postići korištenjem materijala na bazi grafena, tj. čistog grafena, reduciranog GO-a ili čistog GO-a. Tako primjerice čisti grafen teoretski ima sposobnost generiranja specifičnog kapaciteta od čak 500 F/g ali uz pretpostavku maksimalne specifične površine grafena od 2675 m<sup>2</sup>/g [17]. U praksi je gotovo nemoguće postići ovakve karakteristike i obično se vrijednosti specifičnog kapaciteta grafena kreću od 100 do 205 F/g [17]. Reducirani GO obično postiže vrijednosti specifičnog kapaciteta od oko 165 F/g [26], a grafen modificiran vodljivim polimerom (PANI), čime je olakšan prijenos elektrona, može generirati kapacitet od 230 F/g [2].

Uz materijale na bazi grafena, kao aktivni materijali u hibridnim kondenzatorima koriste se i materijali koji pokazuju mehanizam pseudokapacitivnosti. Elektrokemijsko ponašanje ovih materijala slično je ponašanju sustava kod kojih dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja, stoga se ovi materijali i nazivaju pseudokapacitivnim. Za

ovakve materijale karakteristično je odvijanje redoks reakcije praćene interkalacijom i deinterkalacijom iona u strukturu aktivnog materijala, a zahvaljujući velikoj brzini ovih redoks reakcija moguće je brzo punjenje i pražnjenje superkondenzatora. Ovoj grupi materijala pripadaju ponajprije oksidi prijelaznih metala kao što su: RuO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, IrO<sub>2</sub>, NiO<sub>2</sub>, a u novije vrijeme i vodljivi polimeri poput polianilina, politiofena i polipirola.

Za ispitivanje svojstava aktivnih materijala za superkondenzatore, kao jedna od metoda koristi se ciklička voltometrija, koja je detaljnije opisana u sljedećem poglavlju. Ova metoda pruža mogućnost približnog određivanja kapaciteta ispitivanih elektroda na osnovu površine koju daje krivulja ispitivanja (ciklički voltamogram) (**Slika 2.18**). Integriranjem površine zatvorene krivulje cikličkog voltamograma dobije se snaga koju elektroda producira nabijanjem i izbijanjem (jednadžba 6). Zatim se iz snage jednostavnim fizikalno-kemijskim ovisnostima (jednadžbe 7, 8 i 9) može doći do kapaciteta odnosno specifičnog kapaciteta koji bi osiguravala ispitivana elektroda u superkondenzatoru.



**Slika 2.18.** Ciklički voltamogram prilikom punjenja i pražnjenja superkondenzatora.

$$P = \oint_{E_1}^{E_1} I dU \quad (\text{snaga, W}) \quad (6)$$

$$Q = P/2 \cdot v \quad (\text{količina naboja, C}) \quad (7)$$

$$C = Q/U \quad (\text{kapacitet elektrode, F}) \quad (8)$$

$$C_s = C/m \quad (\text{specifični kapacitet, F/g}) \quad (9)$$

Obzirom na sve veći napredak znanosti i tehnologije, u skorijoj budućnosti se očekuje dostizanje gustoće skladištenja energije u superkondenzatorima kao kod galvanskih članaka i njihova potpuna zamjena superkondenzatorima. Superkondenzatori posjeduju niz prednosti u odnosu na galvanske članke, a neke od njih su:

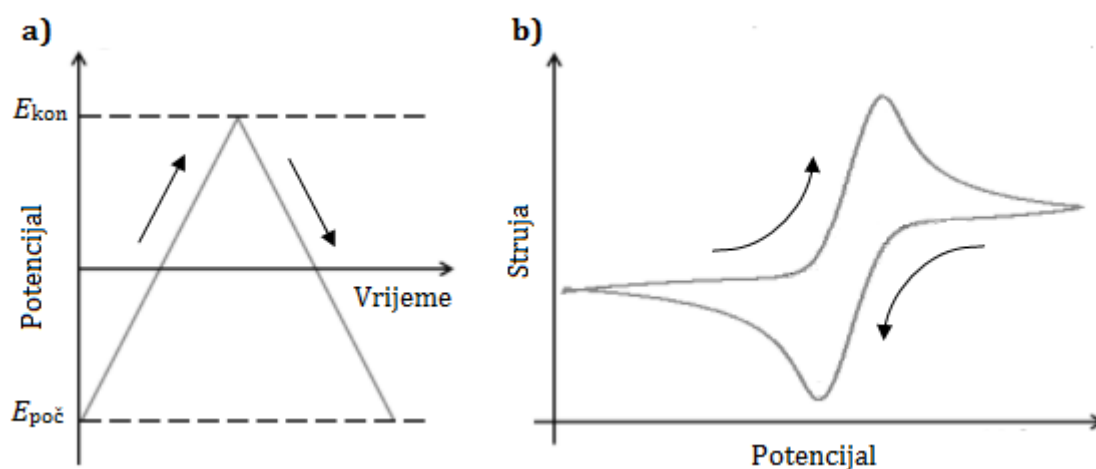
- Superkondenzatori imaju mali serijski otpor što omogućuje isporuku ili apsorpciju veoma velike struje te brzo punjenje.
- Superkondenzatori mogu raditi u širokom opsegu napona, odnosno pri bilo kojem naponu koji je manji ili jednak nominalnom, dok se za postizanje viših napona od nominalnog više kondenzatora serijski povezuje, a da pri tom ne postoji opasnost od prekomjernog pražnjenja kao kod galvanskih članaka. U sustavima kao što su gorivni članci, sposobnost superkondenzatora da prati naponske promjene koje diktira gorivni članak je značajna prednost u odnosu na galvanske članke, jer gorivni članak radi u širem naponskom području nego galvanski članak.
- Pošto rad superkondenzatora nije zasnovan na kemijskoj reakciji, oni mogu raditi u širokom temperaturnom području koji se kreće od  $-40^{\circ}\text{C}$ , što je daleko bolje od svakog galvanskog članka, pa do  $65^{\circ}\text{C}$ , a mogu izdržati i do  $85^{\circ}\text{C}$  bez rizika od termalnog gubitka pohranjene energije.
- Mehanizam akumuliranja energije kod supekondenzatora je izrazito reverzibilan proces jer se odvija isključivo izmjena iona te nema produkata kemijskih reakcija. Prema tome, životni vijek može biti i nekoliko stotina tisuće ciklusa punjenja i pražnjenja bez znatnije promjene karakteristika. Također, mogu se izlagati mikro ciklusima (promjene od 5% ukupne energije) ili punim ciklusima (promjene od 80% ukupne energije) bez utjecaja na vijek trajanja.
- Superkondenzatori ne zahtijevaju održavanje, ako rade u dozvoljenom temperaturnom i naponskom intervalu, imaju veliku specifičnu snagu, pouzdanost korištenja i ne predstavljaju opasnost za životnu sredinu.



## 2.5. METODE ISPITIVANJA

### 2.5.1. Ciklička voltametrija

Voltametriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltametriju otkrili su 1938. g. Matheson i Nichols, a teorijski opisali Randles i Ševčik. Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda u kojoj je signal pobude linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala (**Slika 2.19**). Otuda potječe i naziv voltametrija kao skraćenica od volt-amper-metrija.



**Slika 2.19. a)** signal pobude i **b)** signal odziva u cikličkoj voltametriji.

U cikličkoj voltametriji je osnovni princip da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala,  $E_{poč}$ , do konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i natrag (**Slika 2.19 a**). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude jest elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal,  $I-E$ , krivulja (**Slika 2.19 b**). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije [27].

Vrijednost potencijala u vremenu promjene signala,  $t$ , dana je jednadžbom 10.

$$E = E_{poč} - v \cdot t \quad (10)$$

Dok modificirana jednadžba uzima u obzir i kapacitivni efekt na granici elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine, a dana je jednadžbom 11.

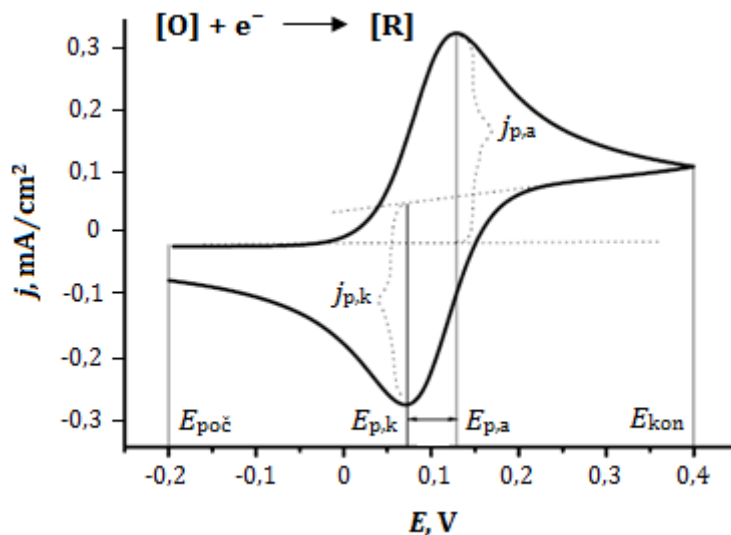
$$E = E_{poč} - v' \cdot t + R \cdot (i_f + i_c) \quad (11)$$

Prilikom odvijanja elektrokemijske reakcije javljaju se dva značajna procesa: prvi proces je difuzija reaktanata do elektrode, a drugi proces je prijenos naboja na površini elektrode. Osim toga, ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve koji međusobno utječu na oblik  $I-E$  krivulje. U navedene procese spadaju adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode, kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja te 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 [27]:

- prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačom 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.

Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram. Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija (**Slika 2.20**). Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije [O] i [R] pokoravaju Nernstovoj jednačbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod procesa oksidacije na početku, tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava, kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

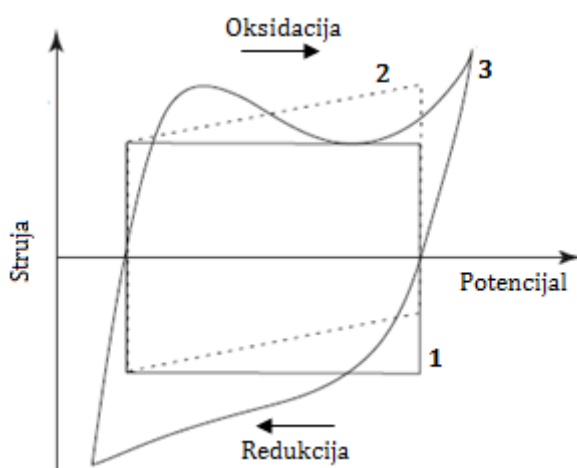


**Slika 2.20.** Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces.

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina reakcije oksidacije i počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju te na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva tada ima maksimalnu vrijednost ( $j_{p,a}$ ). Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva te stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha. Nakon što je postignut konačni potencijal ( $E_{kon}$ ), određen signalom pobude, potencijal se počinje negativizirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije i pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Omjer struja, tj. odnos visine katodnog i anodnog vala cikličkog voltamograma, za reverzibilni elektrodni proces, uz uvjet da su obje vrste redoks-sustava (O i R) stabilne i topive u korištenom otapalu, daje jedan od kriterija za nesmetani reverzibilni prijenos naboja [27].

Ciklička voltometrija upotrebljava se za proučavanje adsorbiranih tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono i višemolekularnih slojeva (primjerice polimernih filmova). Karakteristika površinskih reakcija je da visina strujnog vrha ovisi linearno o brzini promjene potencijala,  $v$ , te da su potencijali strujnih vrhova, tj. oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma, identični za idealni slučaj. To znači brzi prijenos elektrona, a  $E_{p,a} - E_{p,k} = 0$ , tj. redoks reakcija je potpuno reverzibilna, što se u praksi gotovo nikad ne događa. Obično se odvija sporiji prijenos naboja u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj), zbog čega dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova, pa se takav proces naziva kvazi-reverzibilnim.

Ova metoda se primjenjuje i za proučavanje procesa prijenosa elektrona u različitim sustavima. Primjerice kapacitivno ponašanje koje se dobiva uslijed nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja u superkondenzatorima može se opisati ovom metodom. Pri tome se dobivaju različiti oblici cikličkog voltamograma, ovisno radi li se o idealnom kapacitivnom ponašanju (**Slika 2.21**, krivulja 1) ili je prisutan otpor u sustavu što uzrokuje deformacije kapacitivnog odziva (**Slika 2.21**, krivulja 2). Dok pseudokapacitivni materijali, kao što su vodljivi polimeri, imaju drukčiji i nepravilniji oblik voltamograma (**Slika 2.21**, krivulja 3). Na ovom području, ispitivanja kapacitivnih svojstava materijala, ciklička voltometrija se koristiti za utvrđivanja stabilnosti elektroda, odabir odgovarajućeg elektrolita i određivanje njegove optimalne koncentracije.



**Slika 2.21.** Primjeri cikličkih voltamograma za različite tipove kondenzatora: **1** – idealni kondenzator, **2** – kondenzator s unutarnjim otporom i **3** – pseudokapacitivni superkondenzator.

### 2.5.2. EQCM – Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga

Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) (Slika 2.22) služi za mjerenje malih promjena mase na elektrodama te se tako mogu detektirati promjene mase reda veličine 1  $\mu\text{g}$  ili čak nekoliko nanograma. Ova 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 [28]. 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. Ako je na kristal spojen povratni signal, tada se može odrediti rezonantna frekvencija. Prilikom promjene mase na površini kvarc-kristalne nanovage, dolazi i do promjene rezonantne frekvencije kristala kvarca. Preciznost takvog određivanja je vrlo velika s obzirom da se mogu pratiti promjene frekvencije od 0,1 Hz. Za određivanje mase iz rezonantne frekvencije koristi se Sauerbreyeva jednadžba (jednadžba 12).

$$\Delta f = -\frac{C_f \cdot \Delta m}{A} \quad (12)$$



Slika 2.22. EQCM i pripadajuće kvarc-kristalne zlatom prevučene elektrode.

Osjetljivost vage ovisi o frekvenciji kristala kvarca prije promjene mase, o gustoći kvarca i modulu smičnosti kvarca, a određuje se kalibracijom, najčešće depozicijom srebra ili nekog drugog pomoću jednadžbe 13.

$$C_f = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \Delta f}{Q \cdot M} \quad (13)$$

Mjerenje ima veću osjetljivost ukoliko je frekvencija prije promjene mase veća. Osnovna frekvencija kristala kvarca ovisi o debljini kristala kvarca, a što je kristal tanji, to je frekvencija veća. Obično se koriste kristali s osnovnim frekvencijama od 5 MHz i 10 MHz, dok se kristali s 20 MHz koriste nešto rjeđe. Kako bi mjerenje bilo dobro provedeno, potrebno je masu nanijeti jednoliko na elektrodu, a masa nanesenog uzorka ne smije prelaziti 2% mase kristala kvarca, a uz to treba uzeti u obzir i promjenu frekvencije prilikom stavljanja kristala sa zraka u otopinu [28].

Prilikom mjerenja mase uzorka može doći do problema na kontaktu s otopinom. Zbog neravne površine, može doći do ulaska otopine u film na površini te vaga može pokazivati krivu masu. Drugi problem je viskoelastični efekt koji se javlja kada film nabubri te uzrokuje nelinearni odnos ovisnosti promjene frekvencije o masi. Ovaj problem se rješava tako da se uz promjenu frekvencije bilježi i električna admitancija (recipročna vrijednost impedancije).

Mjerenjem rezultirajuće frekvencije, moguće je pratiti vrlo male promjene mase na površini elektrode što omogućuje simultano određivanje promjena u masi i istraživanje fenomena koji se događaju na granici faza elektroda/elektrolit. Upravo zbog iznimne mogućnosti praćenja minimalnih promjena mase, elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga ima jako široku primjenu. Neki od uobičajenih procesa koji se proučavaju pomoću EQCM su: adsorpcija različitih tvari (primjerice biomolekula), elektrosorpcija, elektropolimerizacija, proces samoorganiziranja i strukturiranja različitih slojeva, zatim moguća su istraživanja elektroda za akumulatore, galvanske članke, te za analitička, kinetička i mehanicistička proučavanja elektrokemijskih procesa [28].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Sve potrebne otopine su pripravljane iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode ( $\text{reH}_2\text{O}$ ). Korištene kemikalije navedene su u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Popis korištenih kemikalija i proizvođači.

<b>Kemikalije</b>	<b>Proizvođač i država proizvodnje</b>
Grafit	Čisti prirodni grafit ( <i>flake graphite</i> )
Grafitov oksid	Priređen kemijskim putem u laboratoriju
Grafenov oksid	Priređen kemijskim putem u laboratoriju
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Lach-Ner, Češka
$\text{HNO}_3$	Sigma-Aldrich, Njemačka
$\text{KClO}_4$	Lach-Ner, Češka
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Alkaloid, Makedonija
$\text{CH}_3\text{OH}$	Alkaloid, Makedonija
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Kemika, Hrvatska
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilin)	Sigma-Aldrich, Njemačka
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ( <i>o</i> -fenilendiamin, <i>o</i> -PDA)	Kemika, Hrvatska

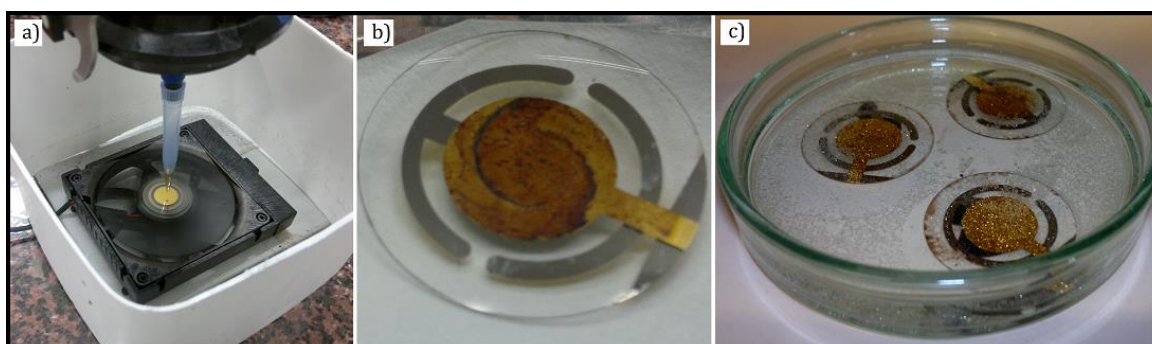
### 3.2. PRIPREMA GO - ELEKTRODA I MODIFIKACIJA GO-a

Za dobivanje GO-a korištena je modificirana Hofmannova metoda u kojoj je polazna sirovina prirodni grafit u pahuljicama (*flake graphite*). Oksidacijom prirodnog grafita (pomoću konc.  $\text{HNO}_3$  i  $\text{KClO}_3$ ) priređen je grafitov oksid, a raslojavanjem grafitovog oksida pomoću ultrazvuka dobiveni su listići GO-a u suspenziji. Zatim je GO pročišćavan od zaostalih nečistoća dijalizom u trajanju od 7 dana, čime je dobiven dovoljno čist GO, koncentracije 1,09 mg/mL. Cijeli postupak sinteze detaljno je opisan u radu [29].

Elektrode su pripremljene tako da se GO nanosio iz alkoholne suspenzije, koncentracije 0,7 mg/mL, na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu, metodom „*spin coating*“ (**Slika 3.1 a i b**). Dobiveni tanki sloj GO-a modificiran je u različitim sustavima otopina anilina i *o*-PDA na način da su elektrode uranjane u otopine tijekom 24 h (inkubacija) (**Slika 3.1 c**). Za inkubaciju su pripravljene otopine anilina i *o*-PDA u sljedećim otapalima:

- 1.)  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  anilin /  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 2.)  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  anilin /  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1)
- 3.)  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  *o*-PDA /  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 4.)  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  *o*-PDA /  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1)

Nakon 24 h inkubacije GO-elektroda u navedenim otopinama, elektrode su ispirane od zaostalih molekula anilina odnosno *o*-PDA između listića GO-a na način da su prvo uronjene u 96%-tni  $\text{CH}_3\text{OH}$  oko 1 sat, a zatim 1 sat u  $\text{reH}_2\text{O}$ . Nakon sušenja na zraku GO-elektrode su spremne za elektrokemijska ispitivanja.



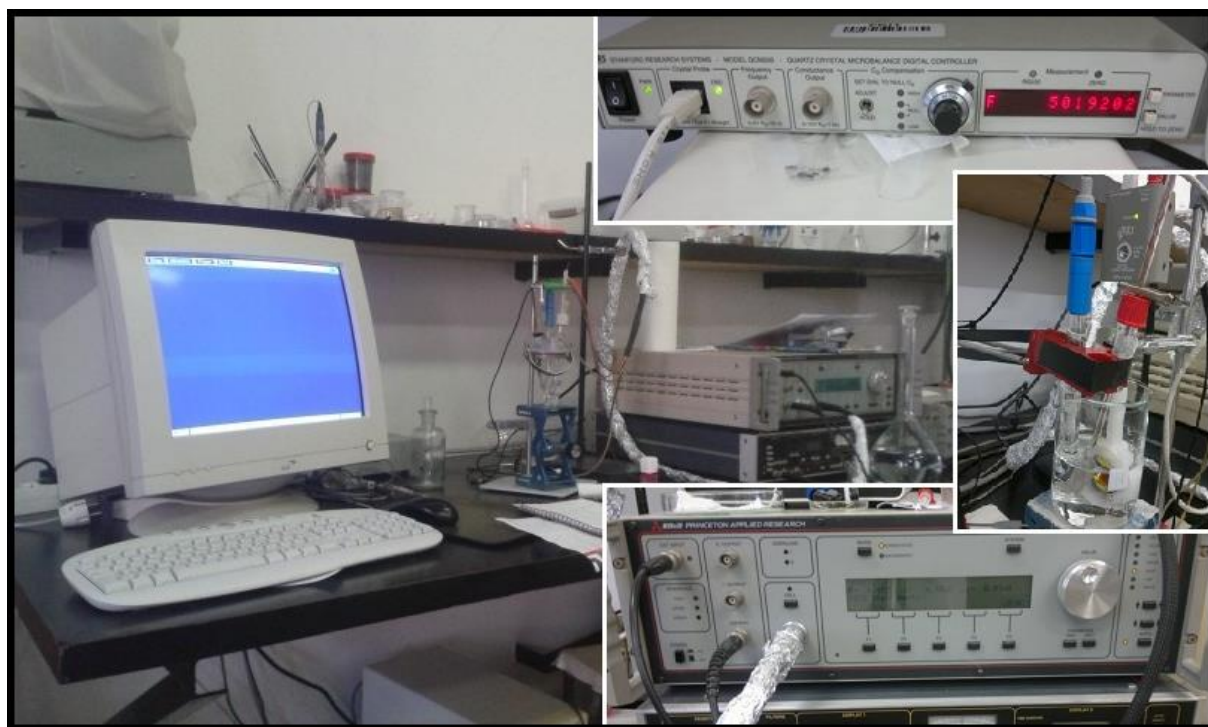
**Slika 3.1. a)** Nanošenje GO-a metodom "*spin coating*", **b)** kvarc-kristalna Au elektroda nakon nanošenja GO-a ( $A = 1,22 \text{ cm}^2$ ) i **c)** inkubacija GO-elektroda u odgovarajućoj otopini.



### 3.3. ISPITIVANJA PRIPREMLJENIH ELEKTRODA

Ispitivanje elektrokemijskih svojstava pripremljenih GO-elektroda te količine vezanog anilina i *o*-PDA provodilo se metodom cikličke voltametrije uz istovremeno praćenje promjene mase na elektrodama pomoću EQCM. Prilikom svih mjerenja kao elektrolit korišteni su 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a ispitivanja su provedena u rasponu potencijala od  $E_{poč} = -0,2$  V do  $E_{kon} = 0,6$  V uz različite brzine promjene potencijala od  $v = 50$  mV/s do  $v = 500$  mV/s. Nakon ispitivanja provedena je oksidacija zaostalog monomera do potencijala od 0,8 V kroz 100 ciklusa, a istovremeno je praćena i promjena mase na elektrodi. Kao metoda za karakterizaciju dobivenih GO-elektroda korištena je FTIR-ATR spektroskopija. Snimljen je FTIR spektar čistog GO-a, zatim modificiranog GO-a nakon inkubacije u navedenim otopinama i modificiranog GO-a nakon provedbe oksidacije kroz 25 ciklusa od  $E_{poč} = -0,2$  V do  $E_{kon} = 0,8$  V.

Za usporedbu dobivenih rezultata inkubiranih elektroda provedena je i *in-situ* elektropolimerizacija *o*-PDA na GO-u i to kroz 100 ciklusa depozicije u 0,1 M *o*-PDA otopljenom u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (od -0,2 V do 0,8 V). Zatim su provedena ispitivanja ovako modificiranog GO-a u osnovnom elektrolitu (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



Slika 3.2. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja.

Osnovni dijelovi aparature (**Slika 3.2**) su:

- potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- kvarc-kristalna mikrovaga: QCM200 Quartz Crystal Microbalance
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija.

Sva mjerenja su provedena u sljedećem troelektrodnom sustavu (**Slika 3.3**):

– radna elektroda:

EQCN zlatna elektroda površine,  $A = 1,22 \text{ cm}^2$  i osjetljivosti,  $C_f \approx 4,8 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ .

– protuelektroda:

Pt-lim površine,  $A = 1 \text{ cm}^2$ .

– referentna elektroda:

Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zasićena kalomel elektroda (ZKE).

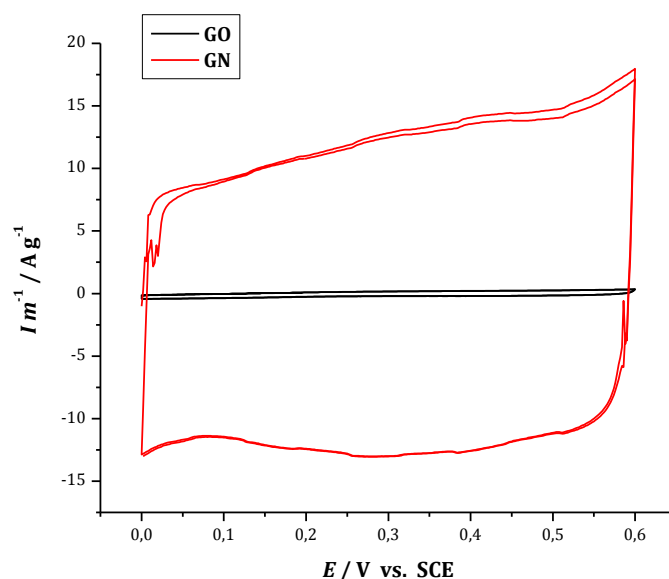


**Slika 3.3.** Troelektrodni sustav za elektrokemijsko ispitivanje GO-elektroda.

## 4. REZULTATI

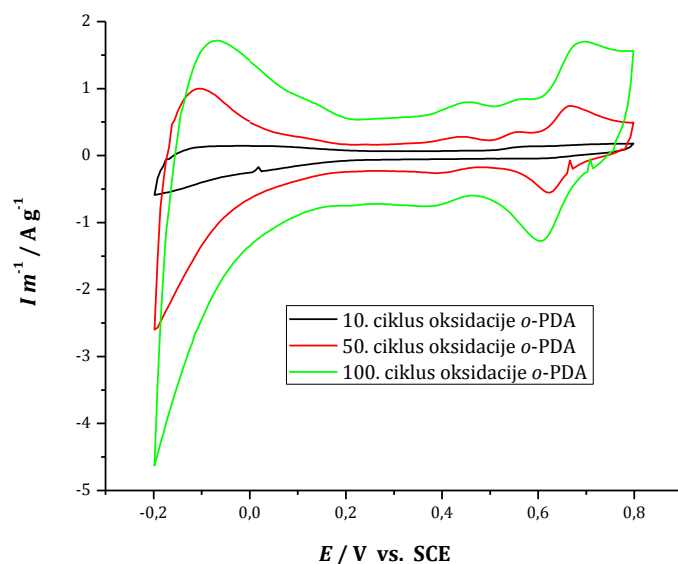
### 4.1. REZULTATI CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

Pripremljeni, ne modificirani GO nema dovoljno dobra svojstva za primjenu u elektrokemijskim spremnicima energije kao što su superkondenzatori. To se vidi na cikličkim voltamogramima ispitivanja pripremljenog GO-a u usporedbi s grafenom (dobiven redukcijom GO-a) koji je puno bolji elektroaktivni materijal (**Slika 4.1**).

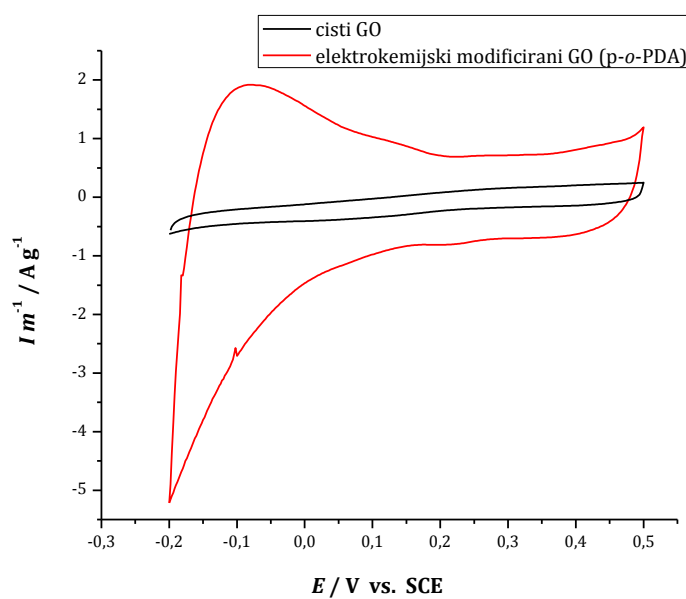


**Slika 4.1.** Ciklički voltamogrami GO-a i grafena (GN) tijekom ispitivanja u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolitu i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Međutim, ako se provede modifikacija GO-a vodljivim polimerom PoPDA moguće je postići puno bolja elektrokemijska svojstva GO-a. To je provedeno na način da se *o*-PDA elektropolimerizira na površini GO-elektrode kroz 100 ciklusa oksidacije *o*-PDA u njegovoj 0,1 M otopini u osnovnom elektrolitu (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (**Slika 4.2**). Usporedbom rezultata ispitivanja čistog GO-a i elektrokemijski modificiranog GO-a jasno se vidi poboljšanje elektrokemijskih svojstava modificiranog GO-a (**Slika 4.3**).



**Slika 4.2.** Elektropolimerizacija *o*-PDA na GO-u kroz 100 ciklusa u 0,1 M otopini *o*-PDA u osnovnom elektrolitu (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.



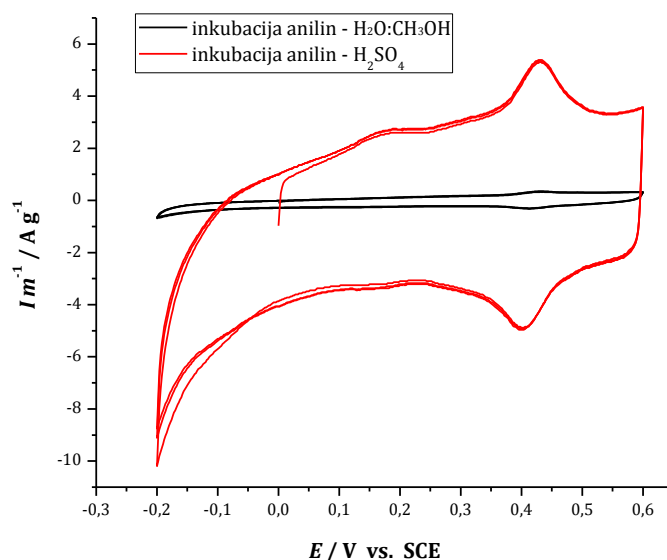
**Slika 4.3.** Ciklički voltamogrami ispitivanja čistog GO-a i GO-a modificiranog s PoPDA u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Osim modifikacije GO-a vodljivim polimerima elektrokemijskim putem, moguće je provesti modifikaciju i na način kako je opisano u eksperimentalnom djelu, tj. inkubacijom GO-elektroda u pogodnim otopinama.

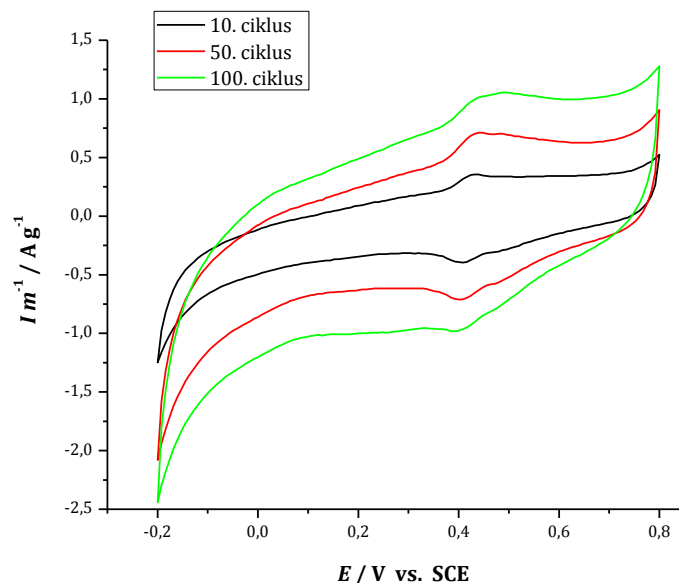
Budući da postoje različite mogućnosti vezanja monomera anilina i *o*-PDA na GO koje obuhvaćaju kemijske reakcije i adsorpciju, inkubacija GO-a u otopinama ovih amina provedena je u različitim sustavima otopina kako je opisano u eksperimentalnom djelu.

#### 4.1.1. Modifikacija GO-a s anilinom

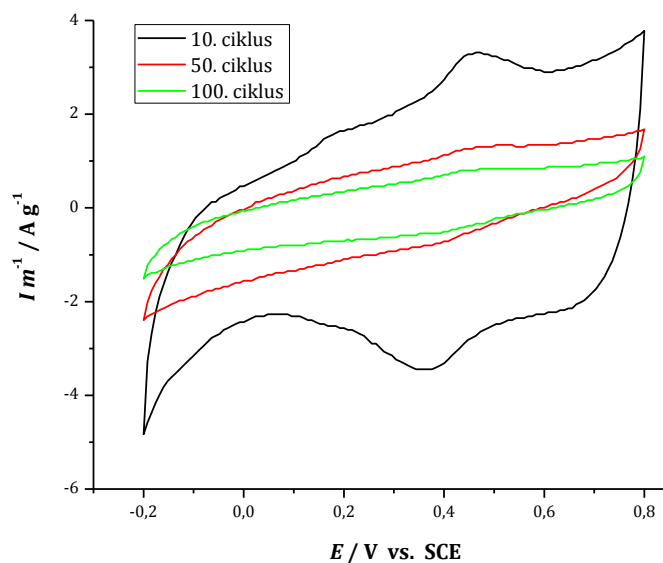
Inkubacija GO-elektroda u 0,1 M otopinama anilina, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (9:1) otopina, rezultirala je određenim promjenama u elektrokemijskim svojstvima GO-a. Na sljedećima slikama prikazani su rezultati testiranja inkubiranih GO-elektroda do potencijala od 0,6 V (**Slika 4.4**), koji je niži od potencijala oksidacije monomera. Rezultati naknadne oksidacije zaostalog monomera anilina u sloju GO-a kroz 100 ciklusa prikazani su na **slikama 4.5 i 4.6**.



**Slika 4.4.** Rezultati ispitivanja (po 3 ciklusa) GO-elektroda inkubiranih u 0,1 M otopinama anilina (1 M otopina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (9:1) otopina) u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao elektrolitu i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

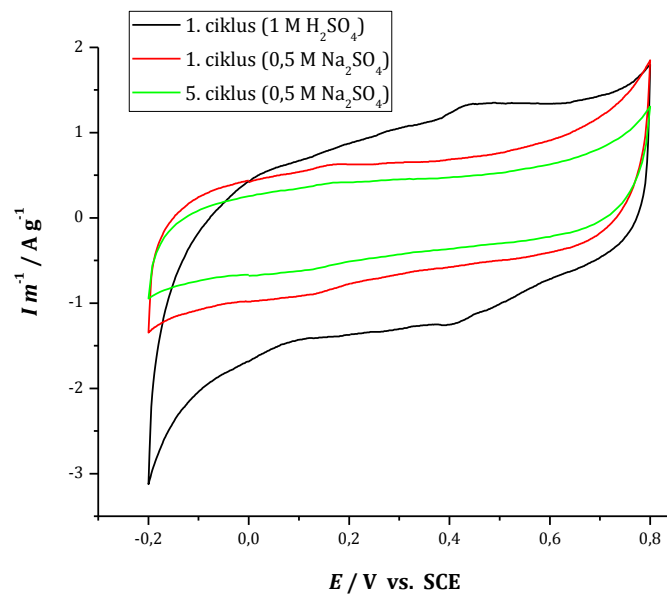


**Slika 4.5.** Rezultati naknadne oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a inkubiranog u 0,1 M otopini anilina ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

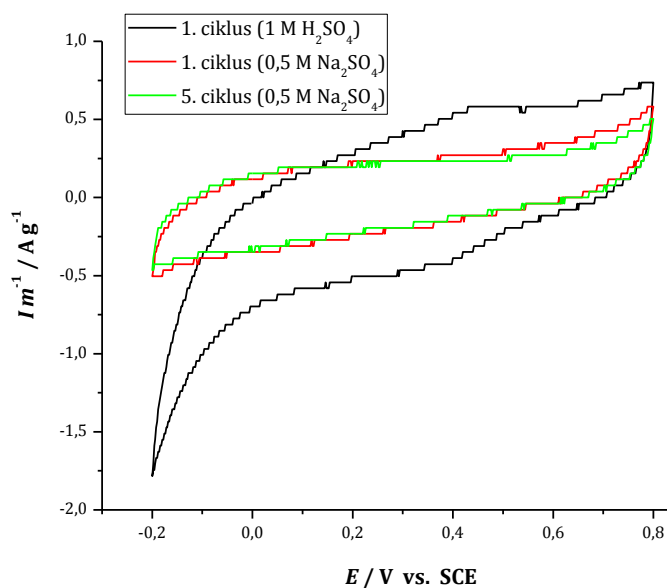


**Slika 4.6.** Rezultati naknadne oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a inkubiranog u 0,1 M otopini anilina (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Nakon 100 ciklusa oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a, ispitane elektrode su izvađene iz elektrolita (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) te uronjene i dodatno ispitane u novom elektrolitu (0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Kao što je i očekivano struje kontinuirano opadaju prilikom ispitivanja u neutralnom elektrolitu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (**Slike 4.7 i 4.8**).



**Slika 4.7.** Rezultati mjerenja za GO-elektrode inkubirane u 0,1 M otopini anilina ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) uz 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit nakon 100 ciklusa oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

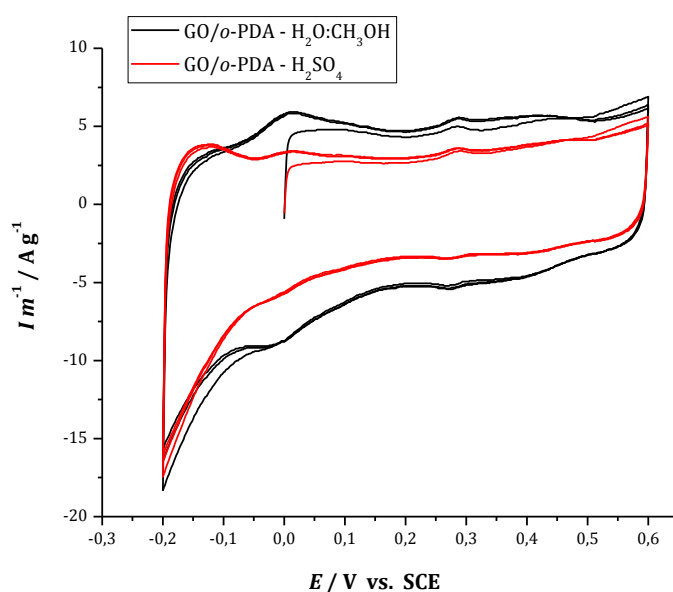


**Slika 4.8.** Rezultati mjerenja za GO-elektrode inkubirane u 0,1 M otopini anilina (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) uz 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit nakon 100 ciklusa oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

#### 4.1.2. Modifikacija GO-a s *o*-PDA

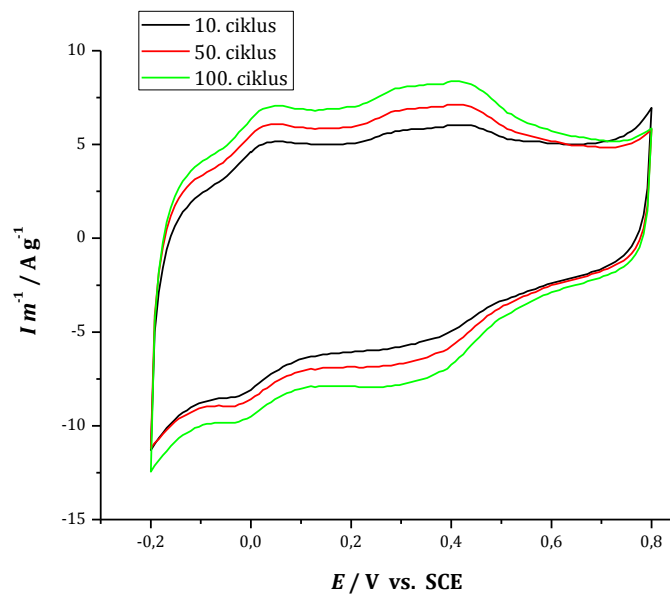
GO-elektrode, u slučaju inkubacije u 0,1 M otopini *o*-PDA, pokazuju dobar odziv i znatno veće struje oksidacije od nemođificiranog GO-a tijekom testiranja (**Slika 4.9**). Također, pokazuju dobru stabilnost prilikom naknadne oksidacije zaostalog monomera *o*-PDA u sloju GO-a kroz 100 ciklusa (**Slike 4.10 i 4.11**).

Modifikacija GO-elektroda s molekulama *o*-PDA pokazat će se kao bolje rješenje za poboljšanje svojstava GO-a, za razliku od modifikacije s molekulama anilina gdje se vidi da je dobiveni materijal ili nestabilan ili nije dovoljno dobro modificiran.

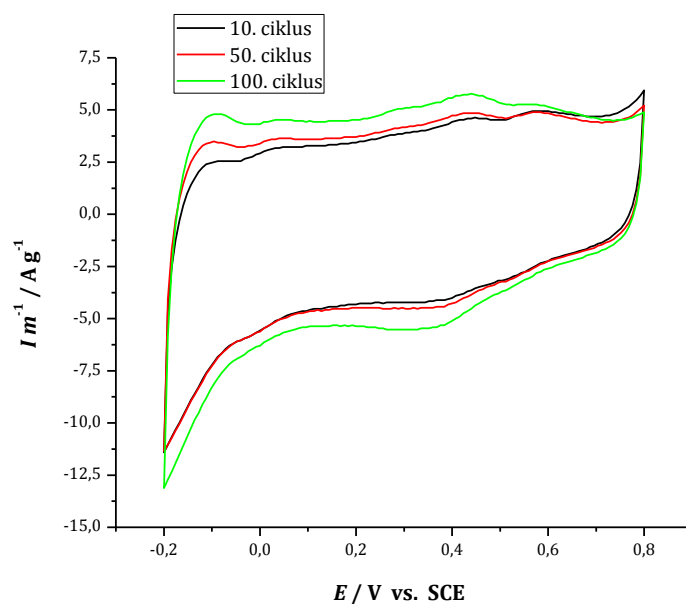


**Slika 4.9.** Rezultati ispitivanja (po 3 ciklusa) GO-elektroda inkubiranih u 0,1 M otopinama *o*-PDA (1 M otopina  $H_2SO_4$  i  $H_2O:CH_3OH$  (9:1) otopina) u 1 M  $H_2SO_4$  kao elektrolitu i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.



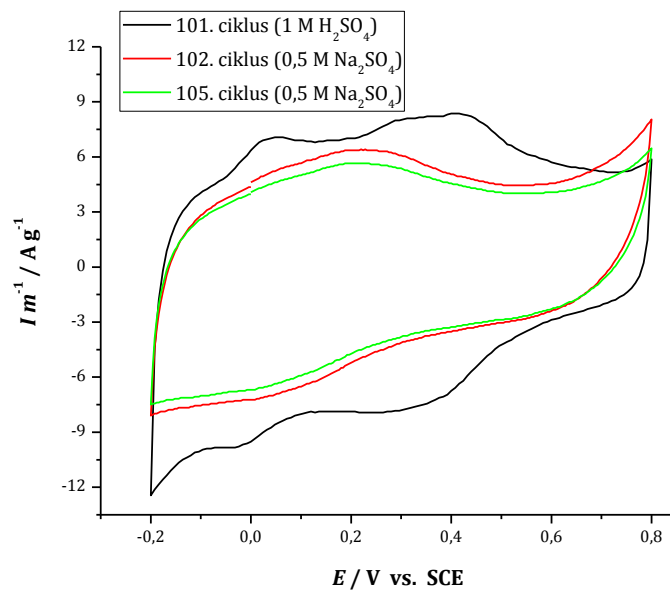


**Slika 4.10.** Rezultati naknadne oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a inkubiranog u 0,1 M otopini *o*-PDA ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

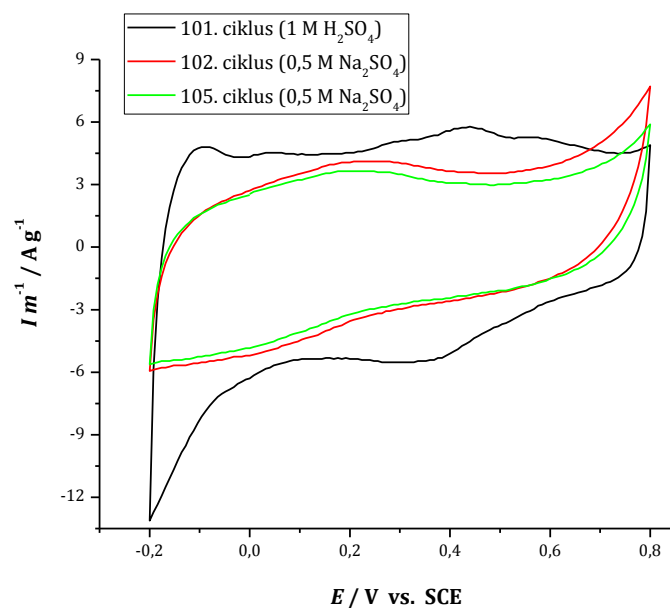


**Slika 4.11.** Rezultati naknadne oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a inkubiranog u 0,1 M otopini *o*-PDA (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Kao i u prethodnom slučaju inkubacije GO-elektroda u anilinu i ovdje prilikom ispitivanja u neutralnom elektrolitu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), struje kontinuirano opadaju i mjenja se oblik cikličkog voltamograma tj. gube se pojedini strujni vrhovi (**Slike 4.12 i 4.13**).



**Slika 4.12.** Rezultati mjerenja za GO-elektrode inkubirane u 0,1 M otopini *o*-PDA ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) uz 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit nakon 100 ciklusa oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.



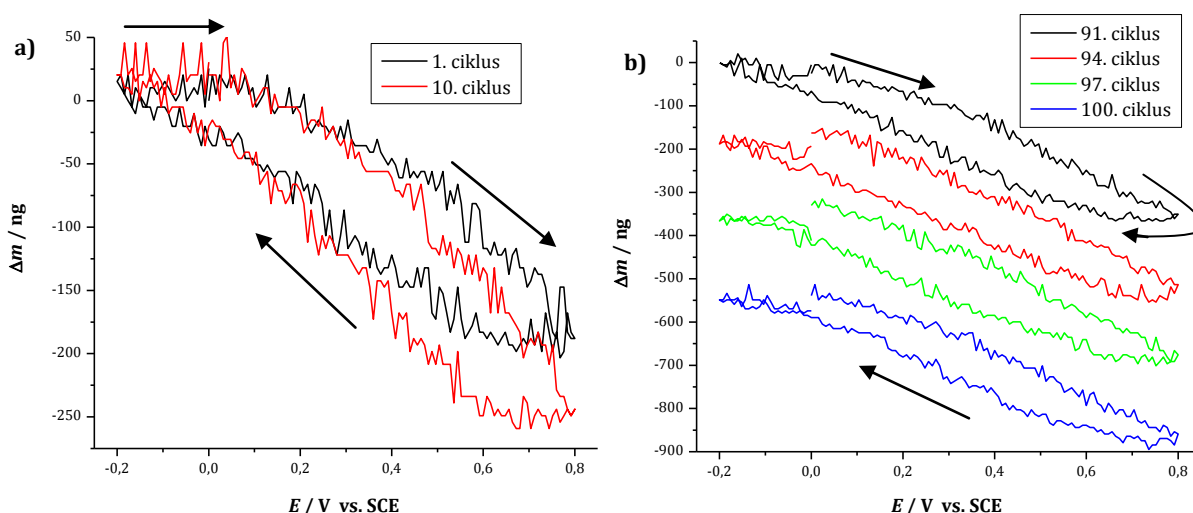
**Slika 4.13.** Rezultati mjerenja za GO-elektrode inkubirane u 0,1 M otopini *o*-PDA (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) uz 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit nakon 100 ciklusa oksidacije zaostalog monomera u sloju GO-a, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

## 4.2. REZULTATI EQCM

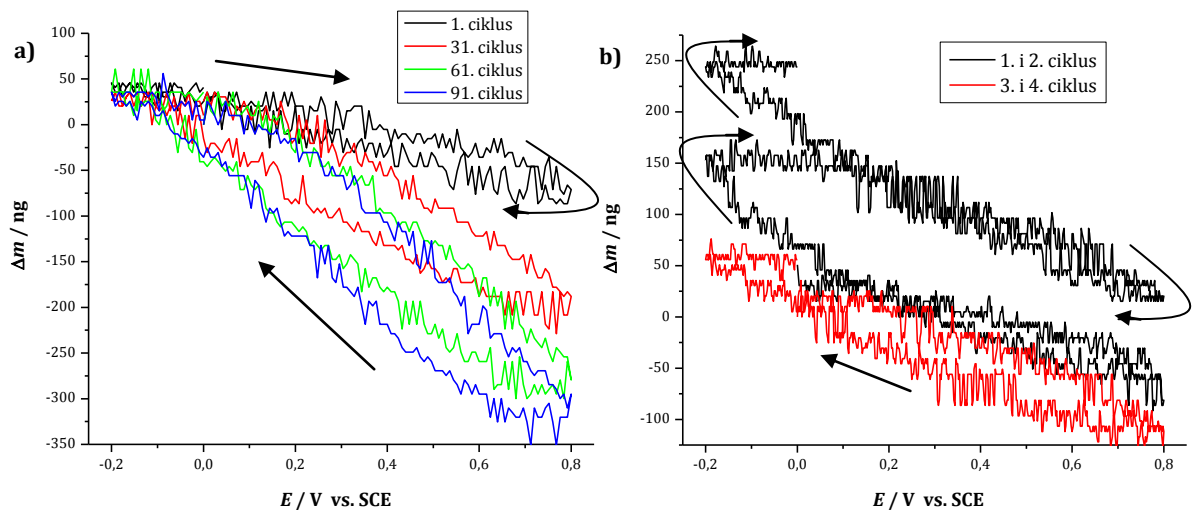
Rezultati promjene mase tijekom većeg broja ciklusa oksidacije i redukcije pripremljenih GO-elektroda mogu dati vrlo vrijedne informacije o dobivenom materijalu i njegovim svojstvima prilikom ispitivanja. Međutim, zbog same prenamjene zlatom prevučениh kvarc-kristalnih elektroda, te zbog mehaničkog nanošenja GO-a na zlato, dobiveni rezultati nerijetko pokazuju velik šum pri mjerenju, tako da je iz nekih rezultata teže odrediti trend promjene mase GO-elektrode.

### 4.2.1. Modifikacija GO-a s anilinom

GO-elektrode modificirane molekulama anilina u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini prilikom naknadne elektrokemijske oksidacije u prvih 10 ciklusa (**Slika 4.14 a**) ne pokazuju ukupnu promjenu mase (na početku i kraju mjerenja). Daljnjim cikliranjem sve je izraženiji ukupni pad mase, te je u zadnjih 10 ciklusa ukupni gubitak na masi oko 600 ng (**Slika 4.14 b**). Osim toga, zabilježen je i porast nagiba krivulje promjene mase tijekom 100 ciklusa naknadne oksidacije (**Slika 4.15 a**). Premještanjem GO-elektrode u neutralni elektrolit (0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) masa GO-elektrode naglo poraste u prva 2 ciklusa oksidacije, da bi se već na sljedećim mjerenjima masa stabilizirala, ali uvijek uz pad mase tijekom oksidacije i rast mase tijekom redukcije (**Slika 4.15 b**).

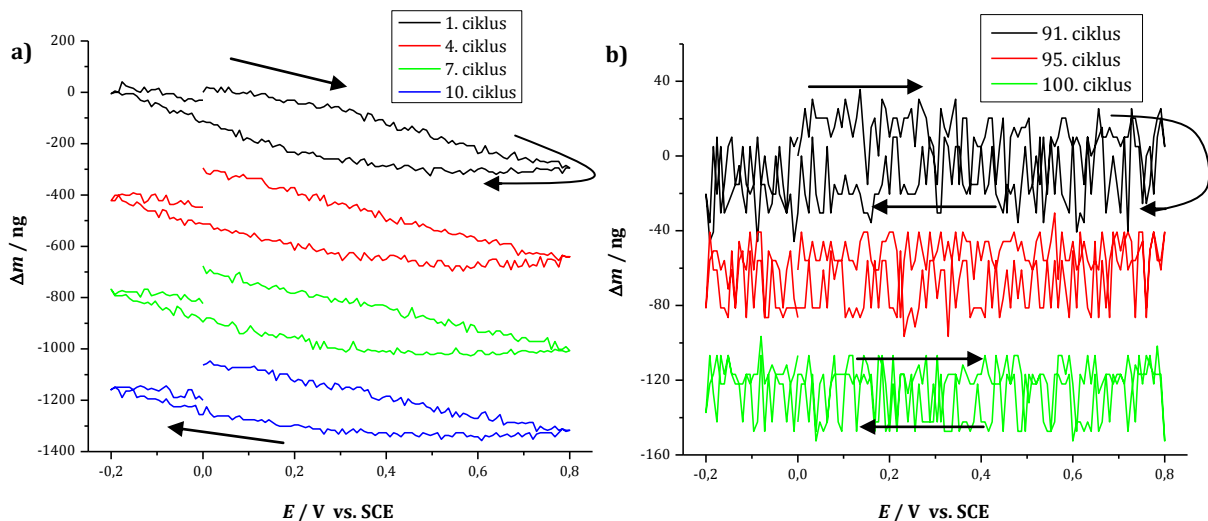


**Slika 4.14. a)** Promjena mase tijekom prvih 10 ciklusa naknadne oksidacije i **b)** zadnjih 10 ciklusa za GO-elektrodu inkubiranu u anilinu ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina), uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.



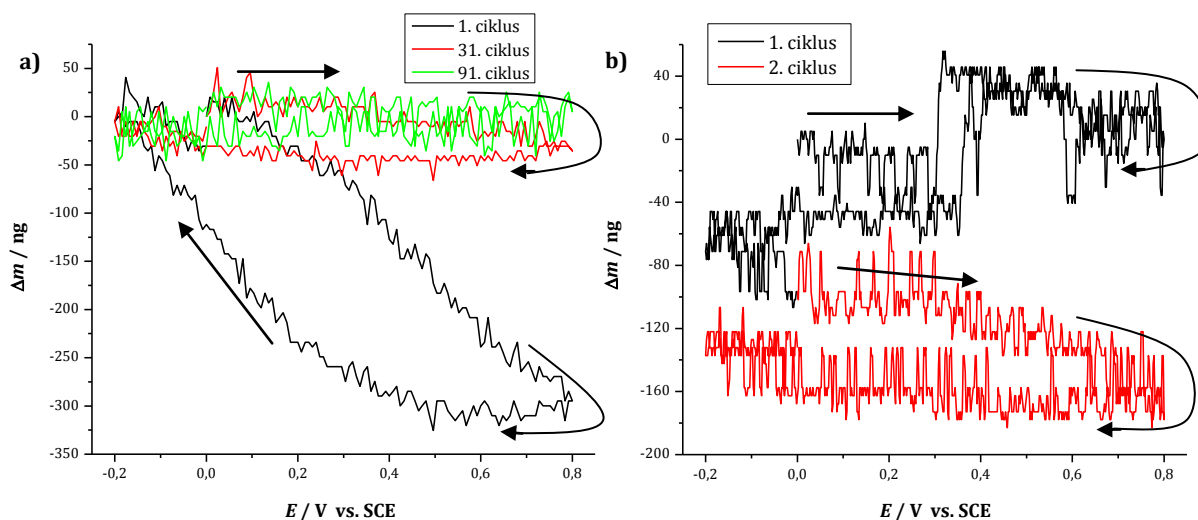
**Slika 4.15.** Mjerenja za GO-elektrodu inkubiranu u anilinu ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s, **a)** promjena nagiba krivulje mase tijekom 100 ciklusa naknadne oksidacije uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i **b)** promjena mase za mjerenja u 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolitu.

GO-elektroda modificirana molekulama anilina u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini pokazuje značajan ukupni pad mase (oko 1200 ng) u prvih 10 ciklusa naknadne oksidacije (**Slika 4.16 a**). Daljnjim cikliranjem ove GO-elektrode masa sve manje pada sa svakim pojedinim mjerenjem, te u zadnjih 10 ciklusa naknadne oksidacije masa ukupno padne za oko 120 ng (**Slika 4.16 b**).



**Slika 4.16 a)** Promjena mase tijekom prvih 10 ciklusa naknadne oksidacije i **b)** zadnjih 10 ciklusa za GO-elektrodu inkubiranu u anilinu (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

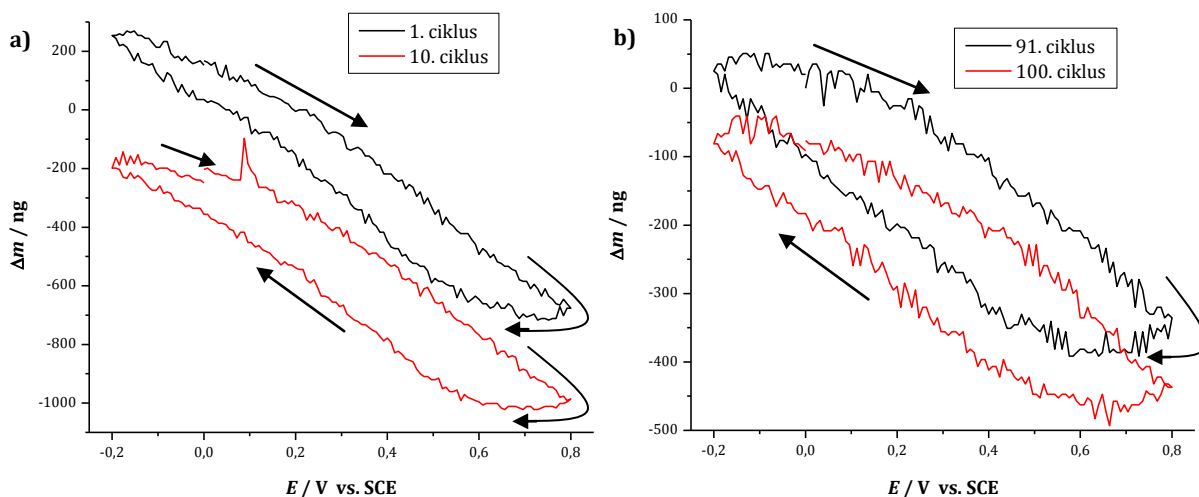
Tijekom svih 100 ciklusa naknadne oksidacije GO-elektrode modificirane molekulama anilina u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini dolazi do smanjenja nagiba krivulje promjene mase (**Slika 4.17 a**). U slučaju promjene elektrolita i mjerenja u 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  masa nastavlja padati (**Slika 4.17 b**), slično kao i kod mjerenja u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini.



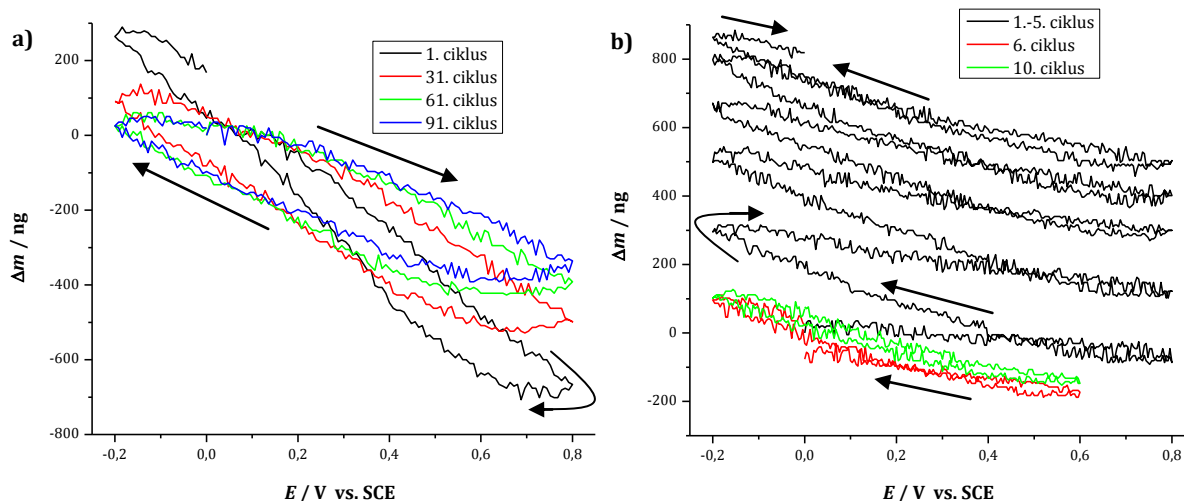
**Slika 4.17.** Mjerenja za GO-elektrodu inkubiranu u anilinu (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s, **a**) promjena nagiba krivulje mase tijekom 100 ciklusa naknadne oksidacije uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i **b**) promjena mase za mjerenja u 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolitu.

#### 4.2.2. Modifikacija GO-a s *o*-PDA

Rezultati promjene mase za GO-elektrodu inkubiranu u otopinama *o*-PDA pokazuju sličan trend promjene mase kao i GO-elektrode inkubirane u otopinama anilina. GO-elektroda inkubirana u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini *o*-PDA pokazuje kontinuiran pad mase i na početku i na kraju 100 ciklusa naknadne oksidacije (**Slika 4.18 a i b**). Tijekom svih 100 ciklusa naknadne oksidacije dolazi do smanjenja nagiba krivulje promjene mase (**Slika 4.19 a**). Mjerenja u neutralnom elektrolitu pokazuju nagli porast mase u prvih 5 ciklusa (oko 800 ng), a već u sljedećih 5 ciklusa masa se stabilizira i porast mase je puno manji (**Slika 4.19 b**).

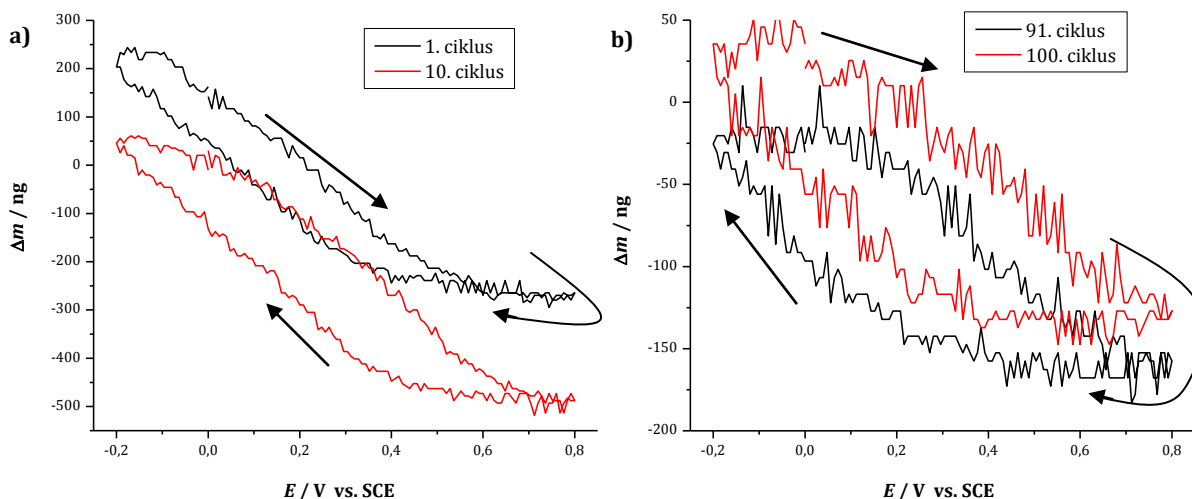


**Slika 4.18 a)** Promjena mase tijekom prvih 10 ciklusa naknadne oksidacije i **b)** zadnjih 10 ciklusa za GO-elektrodu inkubiranu u *o*-PDA ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina), uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

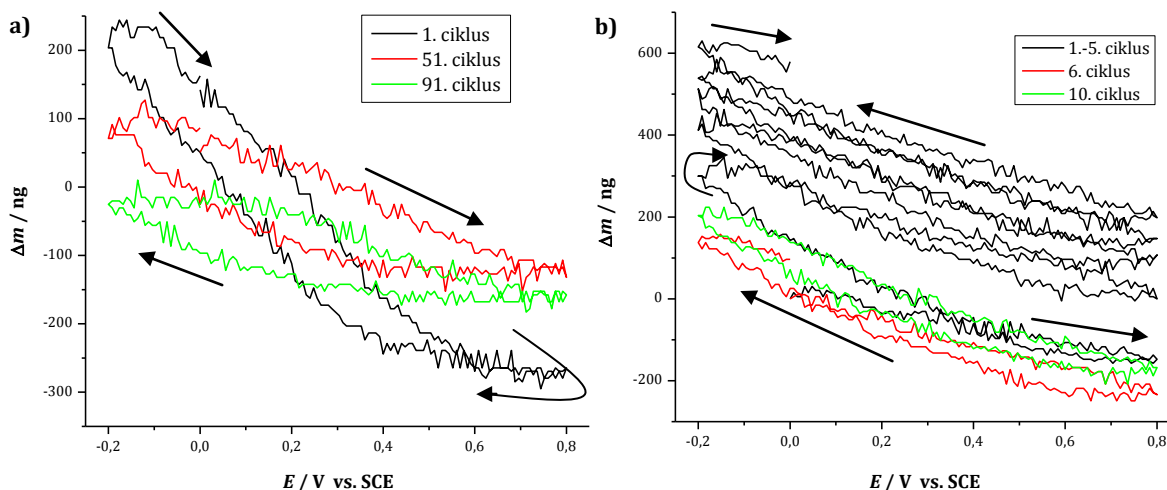


**Slika 4.19.** Mjerenja za GO-elektrodu inkubiranu u *o*-PDA ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s, **a)** promjena nagiba krivulje mase tijekom 100 ciklusa naknadne oksidacije uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit i **b)** promjena mase za mjerenja u 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kao elektrolitu.

GO-elektroda inkubirana u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini *o*-PDA, pokazuje pad mase tijekom prvih 10 ciklusa naknadne oksidacije, ali s daljnjim cikliranjem dolazi do porasta mase, te u zadnjih 10 ciklusa masa naraste za oko 50 ng (**Slika 4.20 a i b**). Nagib krivulje promjene mase se smanjuje tijekom svih 100 ciklusa (**Slika 4.21 a**), a uranjanjem GO-elektrode u neutralni elektrolit, kao i kod prethodno prikazane elektrode, masa naglo poraste u prvih 5 ciklusa (oko 600 ng), a zatim se stabilizira uz blaži porast mase tijekom sljedećih 5 ciklusa (**Slika 4.21 b**).



**Slika 4.20 a)** Promjena mase tijekom prvih 10 ciklusa naknadne oksidacije i **b)** zadnjih 10 ciklusa za GO-elektrodu inkubiranu u *o*-PDA (1 M otopina  $H_2SO_4$ ), uz 1 M  $H_2SO_4$  kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

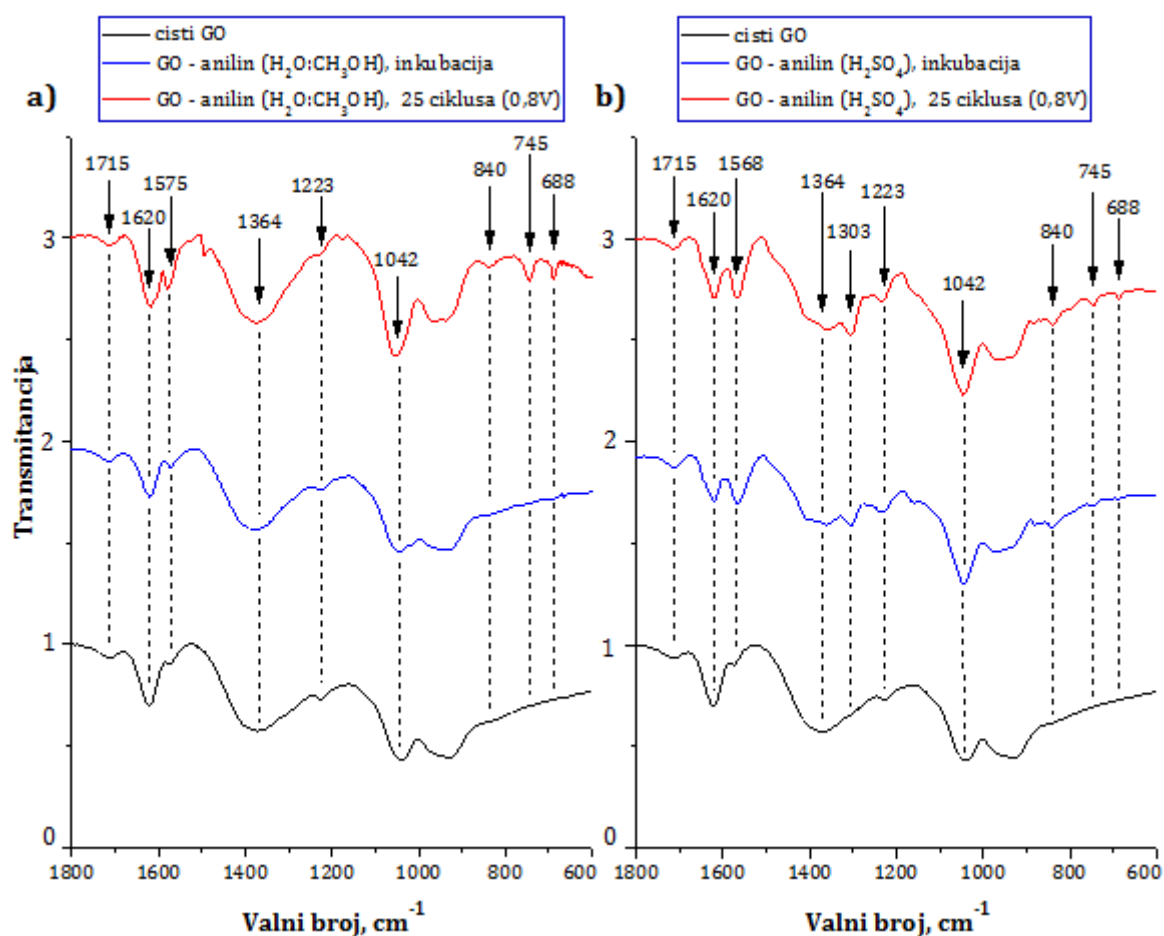


**Slika 4.21.** Mjerenja za GO-elektrodu inkubiranu u *o*-PDA (1 M otopina  $H_2SO_4$ ) pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s, **a)** promjena nagiba krivulje mase tijekom 100 ciklusa naknadne oksidacije uz 1 M  $H_2SO_4$  kao elektrolit i **b)** promjena mase za mjerenja u 0,5 M  $Na_2SO_4$  kao elektrolitu.

### 4.3. REZULTATI KARAKTERIZACIJE GO-ELEKTRODA FTIR METODOM

Karakterizacija GO-a i modificiranog GO-a prije i nakon elektrokemijskog ispitivanja, provedena je ATR tehnikom, tj. IR spektroskopijom uz prigušenu totalnu refleksiju, što omogućuje stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih grupa preko površine GO-a. Iz razlika u dobivenim transmisijskim IR spektarima, pomoću odgovarajuće literature, može se direktno odrediti koje su veze na površini GO-a novonastale, a koje su nestale nakon modifikacije i elektrokemijske oksidacije GO-a.

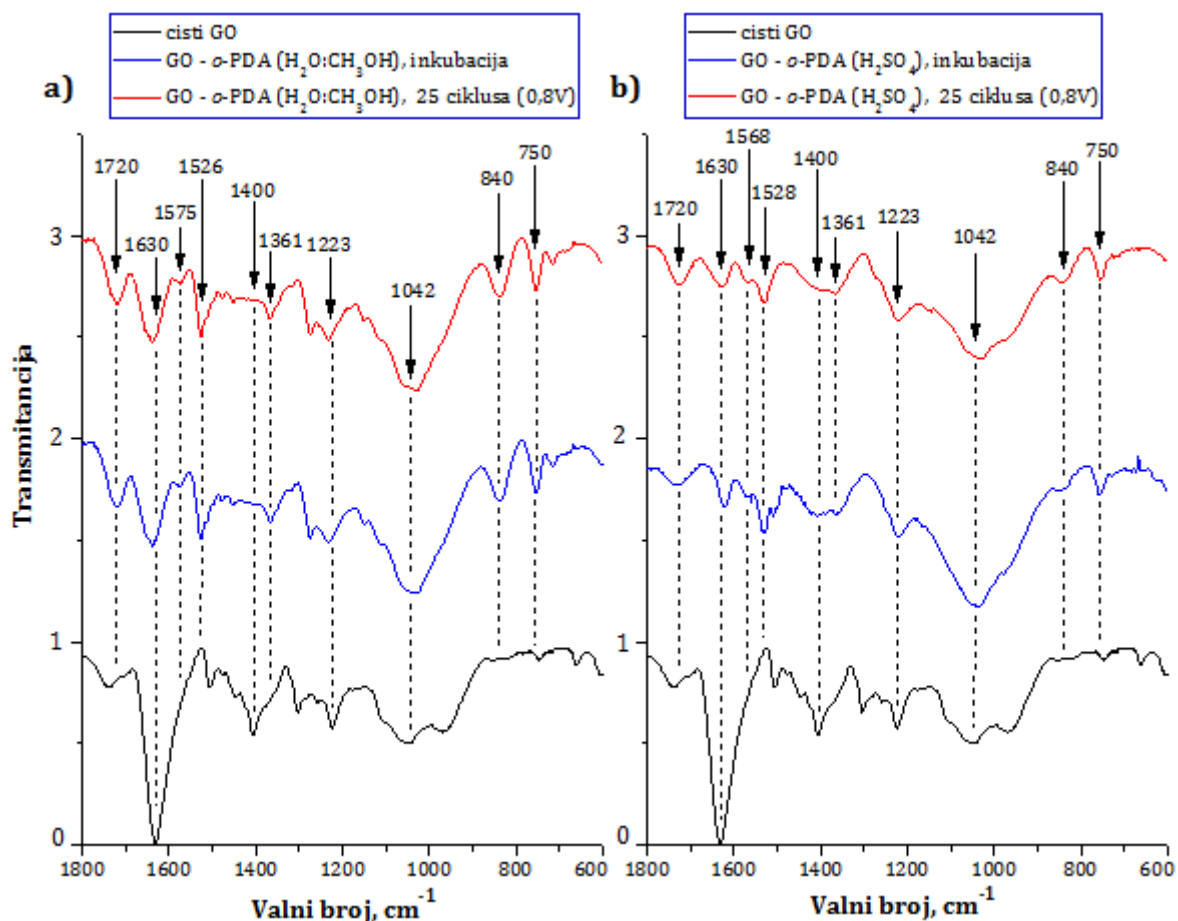
Transmisijski IR spektri za čisti, za inkubirani i za ispitani GO, bilo da su inkubirani u anilinu ili u *o*-PDA, jasno ukazuju na kemijske promjene, u smislu prisutnosti različitih kemijskih veza odnosno skupina na površini GO-a. Tako IR spektri za GO inkubiran u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopinama anilina pokazuju velik broj novih apsorpcijskih vrpca nakon provedbe 25 ciklusa (do 0,8 V), na prikazanim valnim brojevima (Slika 4.22 a i b).



Slika 4.22. Transmisijski IR spektri čistog GO-a, GO-a nakon inkubacije u otopinama anilina i nakon ispitivanja kroz 25 ciklusa; a) H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopina i b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopina anilina.



Transmisijski IR spektri za GO inkubiran u otopinama *o*-PDA ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pokazuju još veći broj novih apsorpcijskih vrpci nakon inkubacije i provedbe 25 ciklusa (do 0,8 V), na prikazanim valnim brojevima (**Slika 4.23 a i b**).

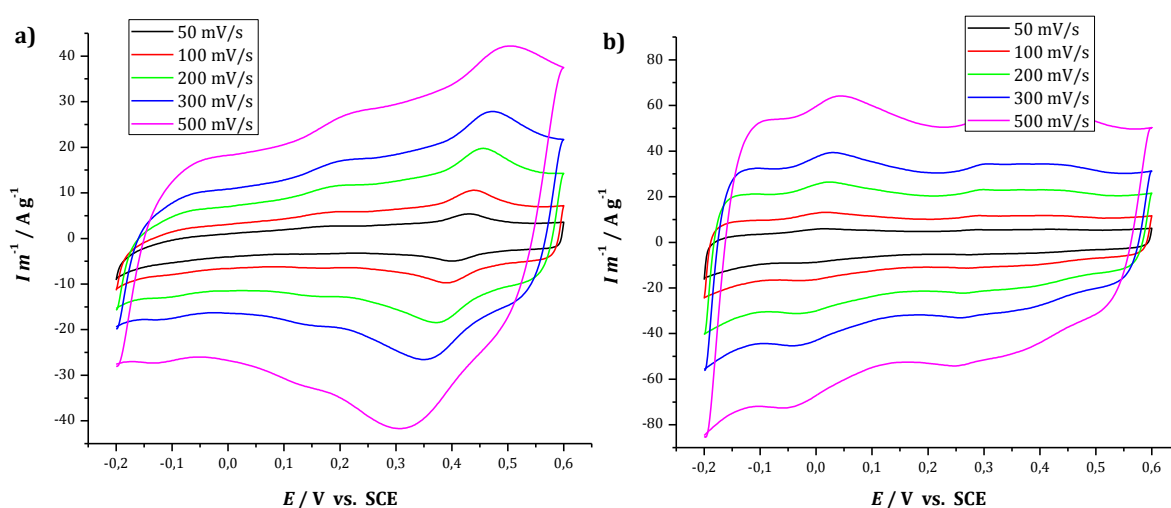


**Slika 4.23.** Transmisijski IR spektri čistog GO-a, GO-a nakon inkubacije u otopinama *o*-PDA i nakon ispitivanja kroz 25 ciklusa; **a)**  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopina i **b)**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopina *o*-PDA.

## 5. RASPRAVA

GO korišten u ovom radu dobiven je Hofmannovom metodom iz prirodnog grafita, a strukturna analiza dobivenog GO-a detaljnije je provedena u prethodnom radu korištenjem nizom metoda poput XPS, TGA, FT-IR spektroskopije i AFM metode [29]. Pri tome je utvrđeno da su u procesu raslojavanja grafita dobiveni monoslojevi GO-a čije se dimenzije kreću od 500-1500 nm. Također, utvrđeno je da dobiveni uzorak sadrži veliki udio epoksidnih skupina (C-O-C), a manji udio karbonilnih (-C=O) i karboksilnih skupina (-COOH) [29]. Karakterizacija dobivenog GO-a je vrlo važna i neophodna za daljnja istraživanja njegovih elektrokemijskih svojstava, pa tako i za ispitivanja modificiranog GO-a i njegovu moguću primjenu u superkondenzatorima.

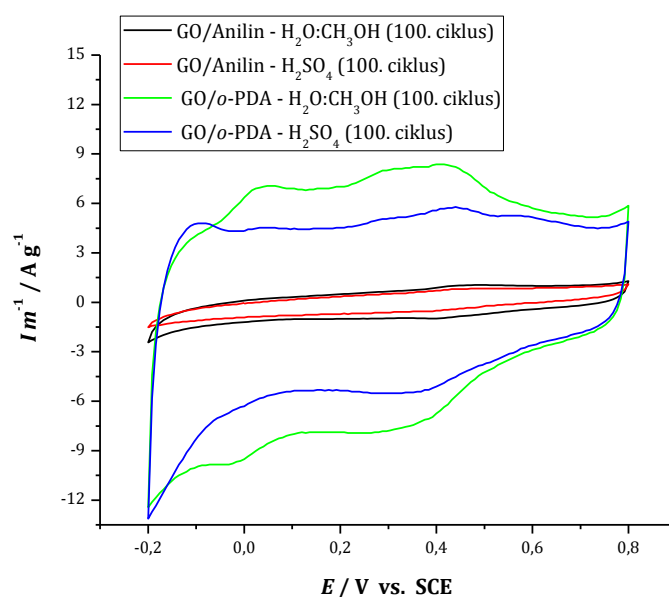
Elektroaktivni materijali za primjenu u superkondenzatorima trebaju pokazivati reverzibilno termodinamičko ponašanje odnosno treba ih karakterizirati brza interkalacija i deinterkalacija protuiona, tj. brza redoks reakcija, koja bi omogućila brzo punjenje i pražnjenje superkondenzatora. Upravo ovakve karakteristike pokazuju GO-elektrode dobivene modifikacijom GO-a u ovom radu, bilo molekulama anilina ili *o*-PDA, kako je opisano u eksperimentalnom djelu. Ovo se može zaključiti po obliku cikličkog voltamograma koji zadržava svoj karakteristični oblik i pri vrlo velikim brzinama promjene potencijala. Ovo vrijedi za sve pripremljene GO-elektrode, koje su ispitivane pri različitim brzinama promjene potencijala od 50 do 500 mV/s (**Slike 5.1 a i b**).



**Slika 5.1.** Ispitivanje GO-elektroda pri različitim brzinama promjene potencijala, modificiranih u **a)** 0,1 M otopini anilina (1 M otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); **b)** 0,1 M otopini *o*-PDA ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (9:1) otopina) uz 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao elektrolit.

Usporedbom rezultata ispitivanih GO-elektroda inkubiranih u otopinama anilina i *o*-PDA može se vidjeti da je postignuta uspješnija modifikacija GO-a s molekulama *o*-PDA. To se vidi po rasponu struja oksidacije i redukcije prilikom ispitivanja GO-elektroda odnosno po površini cikličkog voltamograma (**Slike 5.2**).

Prilikom ispitivanja GO-elektrode modificirane molekulama anilina u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini moguće je primjetiti vrlo niske struje oksidacije i redukcije (**Slika 4.4**), u usporedbi s ostalim modificiranim GO-elektrodama. Ovakav rezultat upućuje na izostanak polimerizacije anilina tijekom inkubacije u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini, što se zapravo moglo i očekivati jer je pH od 4 do 5 (0,1 M anilin u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini) previsok za oksidaciju anilina i nastanak konjugiranih polimernih lanaca. Naime, iako je potencijal oksidacije monomera pri višim pH vrijednostima niži, pod tim uvjetima je moguć nastanak samo jednostavniji oligomernih struktura nižih molekulskih masa [24]. Međutim, tijekom naknadne elektrokemijske oksidacije ove GO-elektrode jasno se uočava porast struja oksidacije i redukcije kroz 100 ciklusa, te blagi oksidacijski strujni vrh na potencijalima od 0,4 do 0,5 V (**Slika 4.5**). To upućuje na oksidaciju i polimerizaciju vezanog monomera anilina dajući polimer koji je svojom redoks reakcijom uzrokovao porast struja oksidacije i redukcije, te samim time poboljšao kapacitivna svojstva GO-a. U ovom slučaju modifikacija anilinom je uspješno provedena, te je anilin vjerojatno vezan fizikalnim vezama ili je zarobljen između slojeva GO-a.

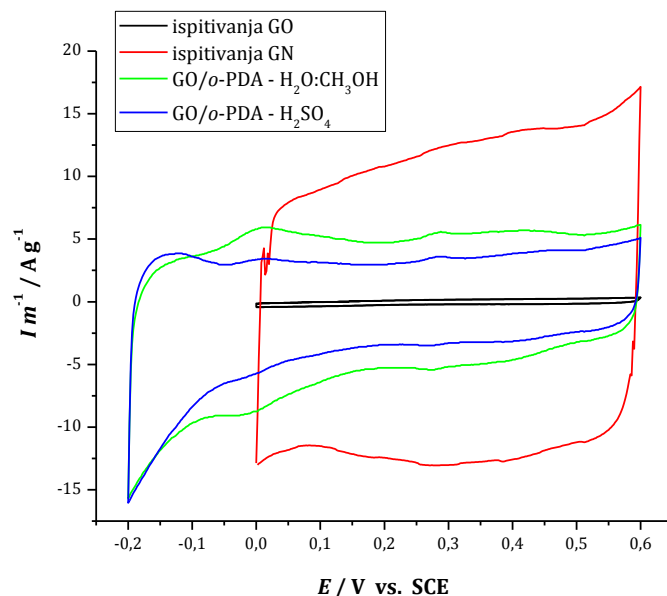


**Slika 5.2.** Usporedba rezultata nakon 100 ciklusa naknadne oksidacije GO-elektroda inkubiranih u navedenim otopinama anilina i *o*-PDA, uz 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

U drugom slučaju modifikacije GO-elektroda molekulama anilina, u 1 M otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , primjete se veće struje oksidacije i redukcije tijekom ispitivanja (**Slika 4.4**), u odnosu na GO-elektrodu inkubiranu u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini. To upućuje na polimerizaciju anilina tijekom 24-satne inkubacije, što je posljedica niskog pH odnosno uvjeta koji omogućuju potpunu oksidaciju i protoniranje anilina [24]. Kao i u slučaju prethodne GO-elektrode i ovdje se primjeti oksidacijski strujni vrh na potencijalima od 0,4 do 0,5 V, koji se pripisuje oksidaciji i redukciji *p*-aminodifenilamina (**Slika 2.6**). Međutim, nakon provedbe naknadne elektrokemijske oksidacije vidljiv je znatan pad struja oksidacije te gubitak navedenog strujnog vrha nakon 100 ciklusa oksidacije (**Slika 4.6**).

GO-elektrode modificirane u otopinama anilina prilikom mjerenja u neutralnom elektrolitu (0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pokazuju pad struja oksidacije i samim time lošija kapacitivna svojstva (**Slike 4.7 i 4.8**). Ovakav pad struja u neutralnom elektrolitu ukazuje na prisutnost polimernih lanaca na GO-elektrodi, jer se prilikom zamjene elektrolita gubi velika koncentracija  $\text{H}^+$  iona, koji su inače odgovorni za protoniranje polianilina i nastanak emeraldinske soli (**Slika 2.9**). U neutralnom elektrolitu je mnogo manja koncentracija  $\text{H}^+$  iona, zbog čega opada vodljivost modificiranog GO-a, a samim time i pseudokapacitivna svojstva materijala.

Modifikacijom GO-elektroda molekulama *o*-PDA dobije se elektroaktivni materijal povoljnih elektrokemijskih svojstava, koji ima značajno veći kapacitet u odnosu na čisti GO, ali još uvijek manji od čistog grafena (**Slika 5.3**). Rezultati ispitivanja GO-elektroda, modificiranih molekulama *o*-PDA, ukazuju na nešto bolja svojstva, tj. veće struje oksidacije i redukcije u slučaju inkubacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini (**Slika 4.9**). Naknadnom elektrokemijskom oksidacijom GO-elektroda, kroz 100 ciklusa, struje rastu u oba slučaja inkubacije: u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  i u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini (**Slika 4.10 i 4.11**). Ovdje se također primjeti oksidacijski strujni vrh, za obje GO-elektrode, na oko 0 V (za  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopinu) i na -0,1 V (za  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopinu). Prema literaturi ovi strujni vrhovi posljedica su oksidacije PoPDA, tj. prijelaza iz njegovog neoksidiranog oblika u djelomično oksidirani i potpuno oksidirani oblik (**Slika 2.12**) [25]. Osim toga, mogu se primjetiti i nepravilni strujni vrhovi slabijeg intenziteta na oko 0,4 V. Prema literaturi ovi vrhovi nastaju kao posljedica formiranja oligomernih fenazenskih prstenova koji se nisu uspjeli formirati u visokomolekulski polimerni lanac [24, 30] ili kao posljedica oksidacije i redukcije dimera *p*-aminodifenilamina (**Slika 2.6**).



**Slika 5.3.** Usporedba rezultata ispitivanja čistog GO-a i grafena (GN) s modificiranim GO-elektrodama u navedenim *o*-PDA otopinama, uz 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao elektrolit i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

Kao i u slučaju modifikacije GO-a s anilinom, prilikom promjene elektrolita i provedbe mjerenja u neutralnom elektrolitu (0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dolazi do pada struja oksidacije uz nestanak oksidacijskih strujni vrhova (**Slike 4.12 i 4.13**). To se događa, kao što je ranije opisano, zbog smanjenja koncentracije H<sup>+</sup> iona koji su neophodni za protoniranje PoPDA i nastanak vodljivog oblika polimera.

Iz dobivenih cikličkih voltamograma moguće je izračunati približne vrijednosti kapaciteta superkondenzatora, kako je opisano u teorijskom djelu, koje bi GO-elektrode omogućavale u primjeni. Prema tome vidljivo je da su kapaciteti GO-elektroda inkubiranih u anilinu manji i promjenjivi su nakon 100 ciklusa, dok su kapaciteti GO-elektroda inkubiranih u *o*-PDA veći i rastu nakon 100 ciklusa (**Tablica 5.1**).

**Tablica 5.1.** Izračunati specifični kapaciteti čistog grafena (GN), GO-a, te inkubiranih GO-elektroda u anilinu i *o*-PDA (za vrijeme ispitivanja i nakon 100 ciklusa oksidacije).

ELEKTRODA	GN	GO	GO/Anilin (H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH)	GO/Anilin (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	GO/ <i>o</i> -PDA (H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH)	GO/ <i>o</i> -PDA (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
<b>C (F/g)</b> - tijekom ispitivanja	235,9	5	5	66,1	113,6	83,4
<b>C (F/g)</b> - nakon 100 ciklusa oksidacije	X	X	16,4	11,1	128	98,3

Uspješnu modifikaciju GO-a molekulama anilina i *o*-PDA, te formiranje polimernih lanaca, u manjoj ili većoj mjeri, dokazuju i rezultati FTIR-ATR spektroskopije. Prikazani transmisijski spektrogrami za GO inkubiran u otopinama anilina (**Slika 4.22 a i b**) ukazuju na prisutnost novih kemijskih veza kod modifikacije GO-a u odnosu na čisti GO. U slučaju čistog GO-a primjete se karakteristične vrpce na  $1715\text{ cm}^{-1}$ , slabijeg intenziteta koja je posljedica rastezних vibracija karbonilnih skupina ( $-\text{C}=\text{O}$ ) i vrpca na  $1620\text{ cm}^{-1}$ , koja je posljedica vibracija nesimetričnih  $-\text{C}-\text{C}$  veza unutar strukture GO-a [31]. Prema literaturi, odnos intenziteta između ovih dviju vrpca obično se tumači kao stupanj redukcije GO-a [32]. Naime, prilikom redukcije GO-a smanjuje se intenzitet vrpce pri  $1620\text{ cm}^{-1}$  naprema intenzitetu vrpce kod  $1715\text{ cm}^{-1}$  što je povezano s uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina. Međutim, za modifikaciju GO-a molekulama anilina to nije slučaj, pa se može pretpostaviti da GO nije reduciran u većoj mjeri, niti prilikom inkubacije, niti nakon elektrokemijskog ispitivanja.

Rastezne vibracije dvostrukih  $-\text{C}=\text{C}$  veza, u benzoidnim i kinoidnim strukturama, uzrokuju pojavu vrpca na valnim brojevima oko  $1566$  i  $1578\text{ cm}^{-1}$  [13, 23]. Na dobivenim spektrogramima, u slučaju modifikacije GO-a s anilinom, upravo na tom rasponu valnih brojeva,  $1575\text{ cm}^{-1}$  (**Slika 4.22 a**) i  $1568\text{ cm}^{-1}$  (**Slika 4.22 b**), javljaju se jasno formirane vrpce. Ove vrpce primjete se i na spektrogramu čistog GO-a, što je vjerojatno posljedica prisutnosti benzoidnih struktura GO-a. U slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini ova vrpca značajnije raste tek nakon elektrokemijske oksidacije GO-a, a u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini vrpca naraste već nakon same modifikacije. Ovo potvrđuje pretpostavke iznesene na osnovu rezultata cikličke voltametrije. Naime, u slučaju modifikacije GO-a u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini (**Slika 4.4**), za više struje tijekom ispitivanja GO-elektroda upravo su zaslužni polimerni i/ili oligomerni lanci, tj. kinoidne i benzoidne strukture PANI-a nastale nakon modifikacije. Dok u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini, struje rastu tek nakon elektrokemijske oksidacije GO-elektroda (**Slika 4.5**), kao posljedica formiranja istih kinoidnih i benzoidnih struktura PANI-a.

Na valnim brojevima  $1364\text{ cm}^{-1}$  i  $1223\text{ cm}^{-1}$  karakteristične su vrpce za vibracije veza u karboksilnim skupinama GO-a [33]. U slučaju modifikacije GO-a anilinom u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini (**Slika 4.22 a**) ove vrpce su prisutne nakon modifikacije i elektrokemijske oksidacije GO-a, što govori da anilin nije vezan na ovim skupinama. Međutim, u slučaju modifikacije GO-a anilinom u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini (**Slika 4.22 b**), dolazi do deformacije vrpce

na  $1364\text{ cm}^{-1}$  nakon modifikacije i elektrokemijske oksidacije GO-a, što govori o kemijskom vezanju anilina na karboksilnim skupinama. Ovi rezultati su također u skladu s rezultatima cikličke voltametrije, jer GO-elektrode inkubirane u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini, gdje se anilin kemijski vezao, imaju znatno veće struje oksidacije prilikom ispitivanja. GO-elektrode koje su inkubirane u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini i gdje se zadržalo puno manje anilina, pokazuju i manje struje oksidacije (**Slika 4.4**).

Očigledan dokaz kemijskog vezanja anilina, u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini (**Slika 4.22 b**), je i vrpca na  $1303\text{ cm}^{-1}$  koja je posljedica vibracije  $-\text{C}-\text{N}$  veza [14, 34], a koja nije prisutna kod GO-a modificiranog u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini. Dakle, u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini, anilin je vezan samo fizikalnim vezama ili je zarobljen između slojeva GO-a.

Karakteristična vrpca na  $1042\text{ cm}^{-1}$  posljedica je vibracija  $-\text{C}-\text{O}$  veza, što ukazuje na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO-a [14, 34], a prisutna je i kod modificiranog i kod elektrokemijski oksidiranog GO-a.

Vrpce slabijih intenziteta na valnim brojevima 840, 745 i  $688\text{ cm}^{-1}$  posljedica su svih vrsta vibracija (*fingerprint*) fenazenskih struktura i polianilina [13, 35]. Ove vrpce, i u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini (**Slika 4.22**), imaju veći intenzitet tek nakon elektrokemijske oksidacije GO-a. To govori da se u oba slučaja modifikacije GO-a anilinom, formiraju lanci PANI-a nakon elektrokemijske oksidacije, bilo da su kemijski ili fizikalno vezani na GO.

*Fingerprint* fenazenskih struktura prisutan je i u slučaju modifikacije GO-a molekulama *o*-PDA (**Slika 4.23**). To se vidi po izraženim vrpcama na valnim brojevima oko 750 i  $840\text{ cm}^{-1}$  [35], a posebno u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini (**Slika 4.23 a**), s tim da navedene vrpce ne rastu nakon elektrokemijske oksidacije. Prema tome, može se zaključiti da je već prilikom inkubacije GO-a u otopinama *o*-PDA došlo do oksidacije i nastajanja oligomera fenazenske strukture ili PoPDA, što je vjerojatno i razlog za više struje prilikom elektrokemijskog ispitivanja ovih GO-elektroda (**Slika 4.9**).

Kao i u slučaju modifikacije GO-a molekulama anilina i ovdje se primjeti vrpca na  $1223\text{ cm}^{-1}$  koja je posljedica vibracija karboksilnih skupina [33]. U slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini, vidljivo je da je ova vrpca pomaknuta u lijevo, što može biti posljedica interakcija i vodikovih veza između  $-\text{NH}_2$  i karboksilnih skupina GO-a [13].

Oštra vrpca na  $1361\text{ cm}^{-1}$ , koja je jačeg intenziteta u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini *o*-PDA (**Slika 4.23 a**), može upućivati na  $-\text{C}-\text{N}-\text{C}$  veze [23]. Dakle, oligomerni ili polimerni lanci (fenazenske ili polianilinske strukture) nastaju već nakon modifikacije GO-a u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini, što je razlog viših struja oksidacije u odnosu na GO-elektrode modificirane molekulama anilina.

Na oko  $1400\text{ cm}^{-1}$  nalazi se vrpca za vibracije  $-\text{C}-\text{O}$  veza unutar epoksidnih skupina (**Slika 4.23**) [36, 37]. Na modifikiranom i elektrokemijski oksidiranom GO-u ova vrpca nedostaje, to ukazuje na vezanje monomera *o*-PDA na mjestima epoksidnih skupina, i u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini. Također, vrpca za vibracije  $-\text{C}-\text{O}$  veza nalazi se i na  $1042\text{ cm}^{-1}$ , te se i na toj vrpki primjeti deformacija, odnosno nestanak dublet vrpki nakon modifikacije GO-a.

Prema literaturi vrpce u području oko  $1520$  i  $1535\text{ cm}^{-1}$  posljedica su rastezних vibracija  $-\text{C}-\text{N}$  veza [31]. Ova vrpca je posebno izražena u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini *o*-PDA ( $1526\text{ cm}^{-1}$ ) (**Slika 4.23 a**), a puno slabije u slučaju modifikacije GO-a u ostalim otopinama. Dakle, modifikacija GO-a u  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  otopini *o*-PDA rezultirala je kemijskim vezanjem monomera *o*-PDA i nastajanjem oligomernih ili polimernih lanaca, što je omogućilo dobra kapacitivna svojstva ovih GO-elektroda (**Slika 4.9**).

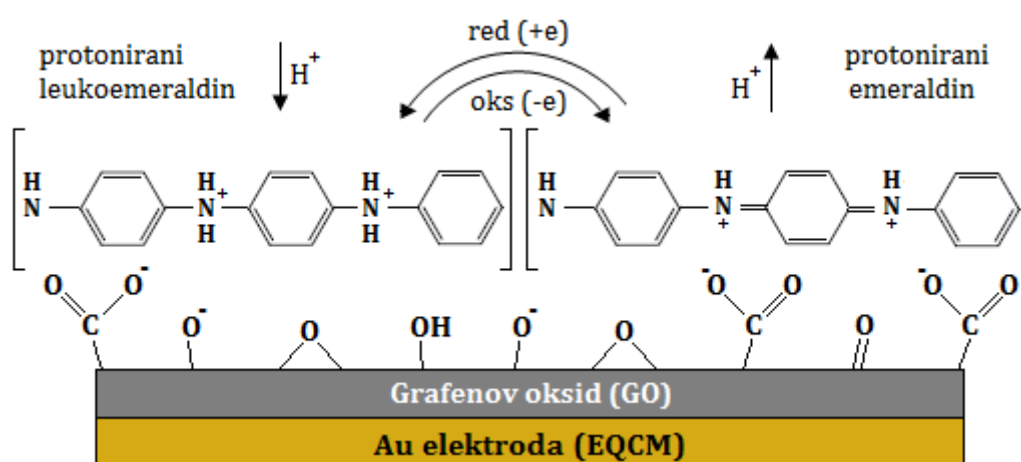
Vibracije dvostrukih  $-\text{C}=\text{C}$  veza, u benzoidnim i kinoidnim strukturama, uzrokuju pojavu vrpki na valnim brojevima oko  $1566$  i  $1578\text{ cm}^{-1}$  [13, 23]. Ove vrpce su prisutne i u slučaju modifikacije s anilinom (**Slika 4.22**) i u slučaju modifikacije s *o*-PDA ( $1575$  i  $1568\text{ cm}^{-1}$ ) (**Slika 4.23**). To vodi do zaključka da modifikacijom GO-a nastaju dimeri ili oligomeri anilina i *o*-PDA, bilo da su kemijski ili fizikalno vezani na skupinama GO-a.

Kao što je ranije opisano smanjenje intenziteta vrpce na  $1630\text{ cm}^{-1}$  (vibracije  $-\text{C}-\text{C}$  veza) u odnosu na  $1720\text{ cm}^{-1}$  (vibracije  $-\text{C}=\text{O}$  veza) ukazuje na redukciju GO-a. Ovo se posebno primjeti u slučaju modifikacije u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopini *o*-PDA (**Slika 4.23 b**), jer nizak pH pogoduje oksidaciji *o*-PDA koji zatim reducira GO.

Usporedno praćenje promjene mase, tijekom elektrokemijske oksidacije GO-elektroda, pomoću EQCM pruža vrlo vrijedne informacije o svojstvima modificiranog GO-a. Sve ispitivane GO-elektrode pokazuju pad mase tijekom oksidacije i porast mase za vrijeme redukcije (**Slike 4.14 – 4.21**). Ovakav efekt promjene mase moguć je u slučaju stvaranja samodopiranog PANI-a odnosno PoPDA-a na slojevima GO-a (**Slika 5.4**) [38]. To znači



da je uz sloj dobivenog produkta, tj polimera, prisutan negativan naboj iz GO-a koji stabilizira produkt tijekom oksidacije odnosno oduzimanja elektrona. Tako bi se umjesto aniona u polimerni lanac ugrađivali kationi iz elektrolita, tj.  $H^+$  i  $Na^+$  ioni (u slučaju  $Na_2SO_4$  elektrolita) kako bi dodatno stabilizirali produkt za vrijeme redukcije. Nastajanje samodopiranog polimera bi objasnilo zašto tijekom 100 ciklusa elektrokemijske oksidacije dolazi do uzastopnog pada mase s oksidacijom i rasta mase s redukcijom. Osim toga, objasnilo bi i naglo povećanje mase GO-elektrode prilikom ispitivanja u  $Na_2SO_4$  elektrolitu, jer je  $Na^+$  ion puno teži od  $H^+$  iona, te dopiranjem uzrokuje nagli porast mase tijekom redukcije.



**Slika 5.4.** Shematski prikaz samodopiranja na primjeru polianilina (protonirani emeraldin i leukoemeraldin).

U slučaju modifikacije GO-elektroda molekulama anilina pad mase tijekom 100 ciklusa može se objasniti djelomičnom redukcijom GO-a i otapanjem njegovih funkcionalnih skupina, ali i samog GO-a, u elektrolitu (**Slike 4.14 i 4.16**). Budući da je kod modifiakcije u  $H_2O:CH_3OH$  otopini anilina zabilježen porast struja tijekom 100 ciklusa oksidacije (**Slika 4.5**), može se zaključiti da se kontinuirano odvija reakcija oksidacije anilina i da produkt kontinuirano nastaje na elektrodi. Dok je u slučaju modifikacije u  $H_2SO_4$  otopini anilina zabilježen pad struja tijekom 100 ciklusa oksidacije (**Slika 4.6**), što ukazuje na prestanak reakcije oksidacija anilina, te pre-oksidaciju postojećih oligomera i polianilinskih struktura u nevodljive oblike (pernigranilin).

Promjena nagiba krivulje mase može objasniti proces dopiranja i dedopiranja modificiranog GO-a i može se povezati s rezultatima cikličke voltametrije tijekom elektrokemijske oksidacije. GO-elektroda modificirana molekulama anilina u  $H_2O:CH_3OH$

otopini pokazuje porast nagiba krivulje promjene mase (**Slika 4.15 a**), tj. tijekom 100 ciklusa oksidacije sve veće količine protuiona ulaze i izlaze iz GO-a, odnosno proces dopiranja i dedopiranja je intenzivniji. To se vidi i po porastu struja tijekom 100 ciklusa oksidacije za ovu GO-elektrodu (**Slika 4.5**). Dok u slučaju modifikacije u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini anilina struja tijekom 100 ciklusa oksidacije opada (**Slika 4.6**), a i nagib krivulje promjene mase naglo opadne tijekom 100 ciklusa (**Slika 4.17 a**), što ukazuje da je proces dopiranja završen.

GO-elektrode modificirane molekulama *o*-PDA, koje su pokazale bolje karakteristike i veće kapacitete u odnosu na GO-elektrode modificirane anilinom, i prema rezultatima promjene mase pokazuju veću stabilnost prilikom ispitivanja. U slučaju modifikacije u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini primjeti se jednak pad mase i u prvih 10 i u zadnjih 10 ciklusa oksidacije (**Slika 4.18 a i b**), što znači da je modificirani GO stabilan, ne gubi masu, ali ni kapacitivna svojstva (**Slika 4.10**). GO-elektroda modificirana u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini *o*-PDA pokazuje također dobru stabilnost, te čak tijekom 100 ciklusa oksidacije na kraju pokazuje porast mase (**Slika 4.20 a i b**).

Smanjenje nagiba krivulje promjene mase za ove GO-elektrode može biti posljedica sve slabijeg intenziteta dopiranja i dedopiranja modificiranog GO-a (**Slike 4.19 a i 4.21 a**). Međutim, s obzirom da tijekom 100 ciklusa oksidacije kapacitivnost ovih GO-elektroda raste (**Tablica 5.1**) (**Slike 4.10 i 4.11**), ove elektrode pokazuju dobru stabilnost i nesumnjivo posjeduju bolja svojstva u odnosu na GO-elektrode modificirane anilinom. Za detaljnije razumijevanje procesa koji se odvijaju pri oksidaciji i redukciji ovakvih elektroda trebalo bi provesti daljnja istraživanja, dokazati reproducibilnost dobivanja modificiranog GO-a, te okarakterizirati dobiveni materijal različitim metodama. Time bi se moglo utvrditi u kojoj mjeri je aromatski spoj polimeriziran u slojevima GO-a, koja mu je struktura, te na koji je način vezan za GO.

## 6. ZAKLJUČAK

- Kemijskom modifikacijom GO-a aromatskim aminima tijekom 24 sata moguće je postići bolja kapacitivna svojstva nego elektrokemijskom modifikacijom.
- GO-elektrode modificirane molekulama *o*-PDA pokazuju bolja kapacitivna svojstva prilikom ispitivanja i veću stabilnost u odnosu na anilinom modificirane GO-elektrode.
- Modifikacijom GO-a u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini anilina dolazi do vezanja monomera anilina slabim fizikalnim vezama, a tek naknadnom elektrokemijskom oksidacijom nastaju dimeri anilina i u određenoj mjeri polianilinski lanci, koji su zaslužni za povećanje kapaciteta.
- U slučaju modifikacije GO-a u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini anilina, dolazi do kemijskog vezanja anilina i nastajanja oligomera i polimera, a naknadnom elektrokemijskom oksidacijom monomeri anilina su u potpunosti izoksidirani, te je prisutni polianilin preveden u nevodljivi oblik.
- GO modificiran molekulama *o*-PDA u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini sadrži dosta kemijski vezanog monomera koji je u velikoj mjeri polimeriziran u obliku fenazenskih struktura. Tijekom elektrokemijske oksidacije polimerizacija se i dalje nastavlja i sve je veći udio fenazenskih struktura, što povoljno utječe na kapacitivna svojstva.
- Modifikacijom GO-a u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini *o*-PDA, također se postižu dobra kapacitivna svojstva, a udio fenazenskih struktura je nešto niži u odnosu na modifikaciju u H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH otopini, pa je i kapacitet nešto niži. Međutim, ovdje je GO u većoj mjeri reduciran nakon modifikacije, što dugoročno može osigurati vrlo visok kapacitet GO-elektroda, blizak kapacitetu čistog grafena.
- Općenito, kemijskom modifikacijom GO-a molekulama *o*-PDA moguće je postići relativno visoke kapacitete koji odgovaraju oko 50 % kapaciteta čistog grafena.
- Dobiveni materijali na bazi GO-a pokazuju zanimljiva svojstva za primjenu u superkondenzatorima, te predstavljaju nove izazove za istraživanja na području elektroaktivnih materijala u elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije.

## 7. SIMBOLI

- $A$  – površina elektrode (kondenzatora),  $\text{cm}^2$   
 $C$  – kapacitet (elektrode) kondenzatora, F  
 $C_s$  – specifični kapacitet (elektrode) kondenzatora, F/g  
 $c$  – koncentracija otopina i elektrolita,  $\text{mol/dm}^3$ , M  
 $C_f$  – osjetljivost kristala kvarca (EQCM),  $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$   
 $d$  – udaljenost između kondenzatorskih ploča, cm  
 $E$  – potencijal, V  
 $E_p$  – potencijal strujnog vrha, V  
 $E_{\text{kon}}$  – konačni potencijal, V  
 $E_{\text{poč}}$  – početni potencijal, V  
 $F$  – Faradayeva konstanta, C/mol  
 $I$  – jakost električne struje, mA  
 $i_c$  – kapacitivna jakost struje, mA  
 $i_f$  – Faradayeva jakost struje, mA  
 $j$  – gustoća struje,  $\text{mA/cm}^2$   
 $m$  – masa elektrodnog aktivnog materijala, g  
 $n$  – količina tvari, mol  
 $P$  – snaga superkondenzatora, W  
 $Q$  – količina naboja (izbijanje elektrode superkondenzatora), C  
 $R$  – unutrašnji otpor otopine elektrolita,  $\Omega$   
 $t$  – vrijeme promjene signala u cikličkoj voltametriji, s  
 $U$  – potencijal elektrode, V  
 $\varepsilon$  – dielektrična permitivnost materijala, F/m  
 $v$  – brzina promjene potencijala, mV/s  
 $\Delta f$  – promjena frekvencije kristala kvarca, Hz  
 $\Delta m$  – promjena mase, ng

## 8. LITERATURA

1. S. Sheshmani and A. M. Fashapoyeh, *Acta Chim. Slov.*, **60** (2013) 813-825.
2. V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 6156-6214.
3. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 183-191.
4. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, **4** (2009) 217-224.
5. S. K. Hazra and S. Basu, *Carbon*, **2** (2016) 1-12.
6. X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller and R. S. Ruoff, *ACS Nano*, **5** (2011) 3333-3338.
7. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8** (2008) 3498-3502.
8. S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han and X. Wang, *ACS Nano*, **5** (2010) 2822-2830.
9. J. Zhang and X. S. Zhao, *J. Phys. Chem.*, **116** (2012) 5420-5426.
10. I. P. Murray, S. J. Lou, L. J. Cote, S. Loser, C. J. Kadleck, T. Xu, J. M. Szarko, B. S. Rolczynski, J. E. Johns, J. Huang, L. Yu, L. X. Chen, T. J. Marks and M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2** (2011) 3006-3012.
11. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme and L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.*, **3** (2008) 327-331.
12. T. Chen and L. Dai, *Mater. Today*, **16** (2013) 272-280.
13. Y. Lu, F. Zhang, T. Zhang, K. Leng, L. Zhang, X. Yang, Y. Ma, Y. Huang, M. Zhang and Y. Chen, *Carbon*, **63** (2013) 508-516.
14. Q. Zhang, Y. Li, Y. Feng and W. Feng, *Electrochim. Acta*, **90** (2013) 95- 100.
15. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao and J. Wu, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1392-1401.
16. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu and X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 821-828.
17. D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer Publ., London, 2014., str. 5-13, 146, 152.
18. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. In Phys.*, **51** (2002) 1-186.
19. A.M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.*, **348** (2001) 17-20.
20. D. R. Dreyer, Sungjin Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 228-240.

21. H. Ling Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer and M. Pumera, *Nanoscale*, **4** (2012) 3515-3522.
22. Y. Li, *Organic Optoelectronic Materials*, Springer Publ., Cham, Switzerland, 2015., str. 23-30.
23. Lj. Duić, M. Kraljić Roković and Z. Mandić, *Polym. Sci. Ser. B*, **52** (2010) 431-437.
24. I. Yu. Sapurina and J. Stejskal, *Russ. J. Gen. Chem.*, **82** (2012) 256-275.
25. S. A. Gharaibeh, E. N. El Sawy, H. Molero and V. I. Birss, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) H344-H354.
26. D. Chen, H. Feng and J. Li, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 6027-6053.
27. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC Publ., Zagreb, 1995., str. 256-266.
28. C. Lu, W. A. Czanderna, *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, Elsevier Publ., Amsterdam, 1984, str. 2-12, 63-68.
29. D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Electrochim. Acta*, **193** (2016) 311-320.
30. E. M. Genies, M. Lapkowski and J. F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, **249** (1988) 97-107.
31. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Publ., Berlin, 2009, str. 50-53, 297, 307.
32. M. Xu, J. Chai, N. Hu, Y. Wang, X. Huang, H. Wei, Z. Yang, Y. Zhang, *J. Nanotechnol.*, **25** (2014) 395-602.
33. X. Liu, H. Zhu and X. Yang, *RSC Adv.*, **4** (2014) 3706-3712.
34. V. H. Nguyen, T. H. Tran, J-J. Shim, *Mater. Sci. Eng. C*, **44** (2014) 144-150.
35. K. Chiba, T. Ohsaka, Y. Ohnuki and N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **219** (1987) 117-124.
36. Y. Liu, R. Deng, Z. Wang, H. Liu, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 13619-13624.
37. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 1158-1161.
38. A. Malinauskas, *J. Power Sources*, **126** (2004) 214-220.

## ŽIVOTOPIS

Ime i prezime:

Ivan Spajić

██████████

██████████████████

██████████████████

██

Obrazovanje:

**2015. – 2017.**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala

**2011. – 2015.**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala

**2007. – 2011.**

KŠC "Don Bosco" – Opća gimnazija, Žepče, BiH